



UNIVERSIDAD
DE ATACAMA

FACULTAD DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA EN METALURGIA

**PRODUCCIÓN DE POLVOS Ag-SnO₂-ZnO MEDIANTE MOLIENDA REACTIVA
EN CALIENTE PARA APLICACIONES DE CONTACTO ELÉCTRICO**

Profesor Guía: Dr. Danny Guzmán Méndez.

Daniela Fernanda Valenzuela Valenzuela

Copiapó, Chile 2023



UNIVERSIDAD
DE ATACAMA

FACULTAD DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA EN METALURGIA

**PRODUCCIÓN DE POLVOS Ag-SnO₂-ZnO MEDIANTE MOLIENDA REACTIVA
EN CALIENTE PARA APLICACIONES DE CONTACTO ELÉCTRICO**

Trabajo de titulación presentado en conformidad a los requisitos para obtener el título de
Ingeniería civil en Metalurgia

Profesor Guía: Dr. Danny Guzmán
Comisión: Dr. Alexis Guzmán
Dra. Lilian Navea

Daniela Fernanda Valenzuela Valenzuela

Copiapó, Chile 2023

**PRODUCCIÓN DE POLVOS Ag-SnO₂-ZnO MEDIANTE MOLIENDA REACTIVA
EN CALIENTE PARA APLICACIONES DE CONTACTO ELÉCTRICO**

Este documento de Trabajo de Titulación fue aprobado por:

Nombre de la comisión	Calificación	Firma
Dr. Danny Guzmán Méndez Departamento de Ingeniería en Metalurgia Universidad de Atacama Copiapó-Chile		
Dr. Alexis Guzmán Méndez Departamento de Ingeniería en Metalurgia Universidad de Atacama Copiapó-Chile		
Dra. Lilian Navea Dantagnan Departamento de Ingeniería en Metalurgia Universidad de Atacama Copiapó-Chile		

Mg. Juan Chamorro González
Director Departamento de Ingeniería en Metalurgia

DEDICATORIA

A mi madre...mujer valiente, trabajadora y pilar fundamental para mí.

Me faltaría vida para agradecer y palabras para describir mi amor, de lo profundo de mi corazón, este logro es para ti.

AGRADECIMIENTOS

Al terminar esta etapa en mi vida es difícil poder expresar el sentimiento que me embarga. Me gustaría agradecer primero a Dios por darme la fortaleza necesaria y guiar mis pasos además de quienes fueron parte importante de este camino en especial a mi querida madre Yenny Valenzuela Dorador quien fue mi compañía y apoyo incondicional durante toda mi vida en especial en este proceso donde me formo como profesional, estaré agradecida por siempre. A mi abuela Jesús Dorador Bravo por sus sabias palabras de aliento y confiar siempre en mí, a mi hermana Hederlyn Valenzuela. Para mis compañeros de carrera y en especial a mis amigos cercanos agradecerles su compañía, contención y cariño hacia mí. A pesar de las adversidades, el concluir este proceso es otra evidencia que con esfuerzo, dedicación y entusiasmo los sueños se cumplen y a su vez rectificar las grandes cosas que espero para mi vida.

Además, me gustaría agradecer a todos los funcionarios que conforman el departamento de Ingeniería en Metalurgia de la Universidad de Atacama por ser grandes personas, llenas de valores y atributos en particular a mi profesor guía Don Danny Guzmán Méndez por su compromiso, ayuda, apoyo y paciencia para mi persona. Finalmente, agradezco al Proyecto “FONDECYT N° 1200838” por haber financiado los análisis y materiales empleados en este trabajo de titulación.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

CAPITULO I Marco introductorio	1
1.1 Aspectos generales	1
1.2 Planteamiento del problema	2
1.3 Justificación.....	3
1.4 Objetivos	4
1.4.1 Objetivo general	4
1.4.2 Objetivos específicos.....	4
1.5 Hipótesis.....	4
1.6 Delimitaciones.....	4
CAPITULO II Aspectos teóricos	5
2.1 Contactor	5
2.1.1 Partes de un contactor	6
2.1.1.1 Bobina	6
2.1.1.2 Circuito magnético	7
2.1.1.3 Contactos eléctricos.....	7
2.2 Principales materiales para contacto eléctrico	8
2.3 Molienda de alta energía	11
2.3.1 Aleado mecánico	11
2.3.2 Molienda mecánica	11
2.3.3 Molienda reactiva.....	11
2.4 Variables del proceso de molienda.....	12
2.4.1 Tipo de molino	12
2.4.1.1 Molinos agitadores SPEX	12
2.4.1.2 Molino de bolas planetarios	13
2.4.1.3 Molinos Attritor.....	14
2.4.1.4 Molino de bolas de alta energía (Emax).....	15
2.4.2 Contenedores	16
2.4.3 Energía/velocidad de molienda	16
2.4.4 Tiempo de molienda.....	17
2.4.5 Temperatura de molienda.....	17

2.5	Técnicas experimentales de caracterización	18
2.5.1	Difracción de rayos X (DRX)	18
2.5.2	Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	19
2.5.2.1	Tipo de emisión de electrones en un sistema MEB	20
2.5.2.2	Análisis mediante EDX.....	22
2.6.	Espectroscopia infrarroja.....	23
2.7	Estado del arte.....	24
CAPITULO III Metodología experimental		26
3.1	Obtención de la solución sólida	26
3.2	Molienda reactiva en caliente	28
3.3	Evolución de fases, morfológico y microestructural	28
3.4	Análisis de óxidos	29
CAPITULO IV Análisis e interpretación de resultados		30
4.1	Objetivo específico N°1	30
4.1.1	Análisis polvos iniciales	30
4.1.1.1	Morfología	30
4.1.1.2	Microestructura.....	32
4.1.2	Análisis proceso de aleado mecánico	33
4.1.2.1	Evolución morfológica de los polvos durante el proceso de aleado mecánico..	33
4.1.2.2	Evolución microestructural de los polvos durante el proceso de aleado mecánico	34
4.1.2.3	Homogeneidad química	38
4.2	Objetivo específico N°2.....	40
4.2.1	Evolución microestructural de la solución solida durante el proceso de molienda reactiva en caliente.....	40
CAPITULO V Conclusiones		47
CAPITULO VI Recomendaciones		48
CAPITULO VII Referencias		49
CAPITULO VIII Anexos.....		52
8.1	Anexo A	52
8.1.1	Laboratorio de metalografía	52

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N°1.1 Esquema del rendimiento del material de contacto eléctrico Ag-SnO ₂ -ZnO... 3	3
Figura N°2.1 Diferentes contactores marca SIEMENS. 5	5
Figura N°2.2 Esquema de un contactor. 6	6
Figura N°2.3 Bobina de un contactor. 6	6
Figura N°2.4 Circuito magnético de un contactor con la bobina. 7	7
Figura N°2.5 Tipos de contactos de un contactor (fuerza y auxiliares). 8	8
Figura N°2.6 (a) Molino SPEX 8000D – (b) Vial, junta y bolas de molienda de carburo de tungsteno para el molino SPEX..... 13	13
Figura N°2.7 (a) Molino de bolas planetarios y (b) esquema que representa el movimiento de la bola dentro del molino de bolas planetario. 14	14
Figura N°2.8 (a) Molino Attritor y (b) esquema de molino Attritor. 15	15
Figura N°2.9 (a) Molino de alta energía Emax y (b) esquema del movimiento de los contenedores. 16	16
Figura N°2.10 Descripción en dos dimensiones de la reflexión de un haz de rayos X de dos planos cristalinos paralelos..... 19	19
Figura N°2.11 Esquema de un microscopio electrónico de barrido. 20	20
Figura N°2.12 Esquema de un cañón de electrones de tungsteno termoiónico autopolarizado 21	21
Figura N°2.13 Mapas cuantitativos de composición para Al, Fe y Ni derivados de una aleación de Ni-Al..... 23	23
Figura N°3.1 Esquema general del procedimiento experimental. 26	26
Figura N°3.2 Molino Emax. 27	27
Figura N°3.3 Polvos comerciales y ácido esteárico. 27	27
Figura N°3.4 Molino Attritor. 28	28
Figura N°3.5 Equipo Infrarrojo. 29	29
Figura N°4.1 Morfología de polvos de Ag obtenidas a través de imágenes de ES mediante microscopia electrónica de barrido con magnificaciones de a) 1000X y b) 5000X..... 31	31
Figura N°4.2 Morfología de polvos de a) Sn y b) Zn obtenidas a través de imágenes de ES mediante microscopia electrónica de barrido con magnificación de 1000X..... 32	32
Figura N°4.3 Difractogramas de polvos de Ag, Sn y Zn utilizados como materia prima. 32	32

Figura N°4.4 Micrografía MEB modo ES de polvos sometidos a aleado mecánico por 30 minutos con magnificación de a) 1000X y b) 2000X.....	33
Figura N°4.5 Micrografía MEB modo ES de polvos sometidos a aleado mecánico por 60 minutos con magnificación de a) 1000X y b) 2000X.....	34
Figura N°4.6 Difractograma de muestras sometidas a diferentes tiempos de aleado mecánico.....	35
Figura N°4.7 Evolución del pico correspondiente al plano (220) de la solución sólida rica en Ag en función del tiempo de aleado mecánico.....	36
Figura N°4.8 Evolución del parámetro de celda unitaria de la solución sólida rica en Ag en muestras sometidas a diferentes tiempos de aleado mecánico.....	37
Figura N°4.9 Evolución del tamaño de cristalita promedio de la solución sólida rica en Ag en muestras sometidas a diferentes tiempos de aleado mecánico.....	37
Figura N°4.10 Mapeo elemental por EDX en polvos sometidos a 30 minutos de aleado mecánico.....	38
Figura N°4.11 Mapeo elemental por EDX en polvos sometidos a 60 minutos de aleado mecánico.....	39
Figura N°4.12 Difractograma de los polvos sometidos a molienda reactiva a 50 °C en molino Atritor.....	41
Figura N°4.13 Evolución del pico correspondiente al plano (220) de la solución sólida rica en Ag con diferentes tiempos de molienda reactiva a 50°C.....	41
Figura N°4.14 Evolución del parámetro reticular de la solución sólida Ag de muestras sometidas a diferentes tiempos de molienda reactiva en caliente. Adicionalmente, se grafica el parámetro de celda unitaria de la Ag pura.....	43
Figura N°4.15 Evolución del tamaño de cristalita promedio de la solución sólida rica en Ag de muestras sometidas a diferentes tiempos de molienda reactiva.....	44
Figura N°4.16 Muestras para análisis por espectroscopia infrarroja (a) polvo extraído de molienda y (b) muestras de óxidos iniciales.....	45
Figura N°4.17 Micrografía FEGSEM de una muestra después de los 360 minutos de procesamiento aleado mecánico-molienda reactiva en caliente con magnificación de 120000X.....	46
Figura N°8. 1 Molino Emax.....	52
Figura N°8. 2 Balanza analítica Denver Instrument TP-214.....	52

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N°2.1 Conductividad eléctrica y térmica de algunos metales.	9
Tabla N°2.2 Contactos eléctricos más usados.	10

RESUMEN

En el ámbito de los materiales destinados al contacto eléctrico, reviste un carácter fundamental la búsqueda de una alternativa a los composites Ag-CdO que respete tanto al ser humano como el entorno ambiental. Se ha identificado que los principales candidatos para cumplir con este cometido son los composites Ag-SnO₂ y Ag-ZnO. Sin embargo, cuando estos materiales se exponen a la acción del arco eléctrico, los óxidos metálicos presentes en la matriz de Ag comienzan a segregarse en la superficie del material, lo que conlleva una reducción en su conductividad eléctrica y su capacidad de resistencia a la erosión causada por el arco eléctrico.

Considerando lo mencionado anteriormente, el presente trabajo tuvo como objetivo estudiar la formación de polvos de Ag-ZnO-SnO₂ mediante la combinación de aleado mecánico y molienda reactiva en caliente, con la finalidad de producir la materia prima para la fabricación de materiales de contacto eléctrico. Se espera al ser expuesto este nuevo material a la acción del arco eléctrico, los óxidos de Zn y Sn reaccionen químicamente entre sí en la superficie formando Zn₂SnO₄ y disminuyendo de esta forma los efectos negativos de la segregación.

El proceso de aleado mecánico se realizó en un molino E-Max utilizando una relación de polvos material de 20:1. Se emplearon tiempos de molienda de 30 y 60 minutos. En cuanto a la molienda reactiva en caliente, esta fue efectuada en un molino Attritor en presencia de aire y a una temperatura de 50°C. Los polvos fueron caracterizados mediante pruebas combinadas de difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido.

En relación a la evolución microestructural de los polvos durante el proceso de aleado mecánico, se estableció que durante los primeros 30 minutos de molienda se propicia la aparición de los compuestos intermetálicos AgZn y Ag₃Sn. Posteriormente, al incrementar el tiempo de aleado mecánico a 60 minutos, estos compuestos se desestabilizan para dar paso a una solución sólida homogénea Ag-Sn-Zn con un tamaño de cristalita del orden de los 80 Å. En cuanto al proceso de molienda reactiva en caliente, se estableció que el aumento del tiempo de proceso incrementa la oxidación de Sn y el Zn. Se presume que el primer elemento que abandona la solución sólida es el Sn, debido a la fuerte reducción del parámetro de celda unitaria de la solución sólida en los primeros tiempos de proceso. Posteriormente, la velocidad de reducción del parámetro de celda disminuye presumiblemente debido a la oxidación preferencial del Zn en esta etapa del proceso. En este sentido, no fue posible cuantificar directamente la presencia de los óxidos de Sn y Zn mediante espectroscopia infrarroja ni difracción de rayos X. En relación a la microestructura generada como resultado del proceso de molienda reactiva en caliente, se comprobó mediante microscopia electrónica de barrido de emisión de campo, que el proceso de molienda produce polvos con un distribución homogénea de óxidos de Sn y Zn a escala nanométrica embebidos en una matriz rica en Ag, propicios para ser utilizados en la manufactura de materiales para contacto eléctrico.

PALABRAS CLAVES: ALEADO MECÁNICO, MOLIENDA REACTIVA, MATERIALES COMPUESTOS.

ABSTRACT

In the field of materials intended for electrical contact, the search for an alternative to Ag-CdO composites that respects both human beings and the environment. It has been identified that the main candidates to fulfill this task are Ag-SnO₂ and Ag-ZnO composites. However, when these materials are exposed to the action of the electric arc, the metal oxides present in the Ag matrix begin to segregate into the surface material, which leads to a reduction in its electrical conductivity and its ability to resist the erosion caused by electric arc.

Considering the aforementioned, the objective of this work was to study the formation of Ag-ZnO-SnO₂ powders through the combination of mechanical alloying and hot reactive grinding, with the purpose of producing the raw material for the manufacture of electrical contact materials. It is expected that when this new material is exposed to the action of the electric arc, the Zn and Sn oxides will react chemically with each other on the surface, forming Zn₂SnO₄ and thus reducing the negative effects of segregation.

The mechanical alloying process was carried out in an E-Max mill using a material powder ratio of 20:1. Grinding times of 30 and 60 minutes were used. As for the hot reactive grinding, this was carried out in an Attritor mill in the presence of air and at a temperature of 50°C. The powders were characterized by combined X-ray diffraction and scanning electron microscopy tests.

Concerning the microstructural evolution of the powders during the mechanical alloying process, it was established that during the first 30 minutes of grinding, the appearance of the intermetallic compounds AgZn and Ag₃Sn is promoted. Subsequently, by increasing the mechanical alloying time to 60 minutes, these compounds are destabilized to give way to a homogeneous Ag-Sn-Zn solid solution with a crystallite size of about 80 Å. Regarding the hot reactive grinding process, it was established that increasing the processing time increases the oxidation of Sn and Zn. It is presumed that the first element that leaves the solid solution is Sn due to the strong reduction of the unit cell parameter of the solid solution in the early process times. Subsequently, the cell parameter reduction rate decreases, presumably due to the preferential oxidation of Zn at this stage of the process. In this sense, it was not possible to directly quantify the presence of Sn and Zn oxides using infrared spectroscopy or X-ray diffraction. In relation to the microstructure generated as a result of the hot reactive grinding process, it was verified by field emission scanning electron microscopy that the grinding process produces powders with a homogeneous distribution of nanoscale Sn and Zn oxides embedded in a matrix rich in Ag, suitable for use in the manufacture of materials for electrical contact.

KEYWORDS: MECHANICAL ALLOYING, REACTION MILLING, COMPOSITE MATERIALS.

CAPITULO I Marco introductorio

1.1 Aspectos generales

Los contactores eléctricos han sido parte fundamental en la implementación de nuevas técnicas de la automatización en las industrias, siendo un dispositivo eléctricomecánico que tiene como función dar apertura o cierre a circuitos eléctricos mediante la conexión y desconexión de sus contactos a través de una señal externa; todo en un funcionamiento fácil y sencillo (Martín & García, 2009).

Los requisitos que debe contar el material para contacto eléctrico son: alta conductividad eléctrica y térmica, pequeña resistencia al contacto, débil tendencia a la soldadura, buena resistencia a la erosión producida por el arco eléctrico, dureza elevada, gran resistencia mecánica y poca tendencia a formar óxidos o sulfuros superficiales (Pérez, 2003). Estas propiedades a menudo se logran combinando un metal (alta conductividad eléctrica y térmica) con un material cerámico o metálico de alto punto de fusión (alta resistencia a la soldabilidad y erosión eléctrica). Generalmente, el material metálico empleado es la Ag debido a su inmejorable conductividad tanto térmica como eléctrica y a su bajo grado de reactividad con el oxígeno (Guzmán et al., 2012).

Entre los materiales más populares para la fabricación de contactos eléctricos se pueden nombrar: Ag-CdO, Ag-Ni y Ag-Sn₂O. Los contactores eléctricos Ag-CdO han sido ampliamente utilizados por casi durante 50 años, principalmente por su excelente desempeño en la conmutación de cargas inductivas. Poseen alta resistencia al desgaste por arco eléctrico y, en particular, el material tiene una buena resistencia a la fusión de los contactos en situaciones de corriente de pico de breve duración (Finder, 2021).

Desafortunadamente, el Cd hoy en día se encuentra en las listas de materiales de alta toxicidad a los que se aplican procedimientos de control rigurosos, debido a su persistencia y bioacumulación en la cadena alimenticia y a sus nocivos efectos sobre la salud humana. La utilización de este elemento ha sido limitada por la Directiva Europea “RoHS” 2002/95/EC, sin embargo, aún es permitido para aplicaciones de contacto eléctrico ya que no existe un sustituto viable desde un punto de vista técnico/económico para los composites Ag-CdO.

Es importante mencionar que es difícil encontrar un material que reúna las grandes cualidades que presentan los composites Ag-CdO. Se han realizado diversas investigaciones en donde se han probado diferentes materiales, como: Ag-SnO₂ (Meng et al., 2008), Ag-ZnO (Joshi et al., 1995), Ag-Fe₂O₃ (Wojtasik et al., 2004), Ag-Ce (Meng et al., 2007), Ag-Y (Wu et al., 2007), Ag-Ni (Tsuji et al., 1992), sin poder alcanzar el mismo desempeño a igual costo que presentan los composites base Ag-CdO.

Hoy en día, los materiales a base Ag-SnO₂ y Ag-ZnO han logrado por separado un nivel de desarrollo técnico que les ha permitido mejorar su respuesta a la erosión por arco eléctrico, sin embargo, persisten problemas de segregación superficial de óxidos durante su funcionamiento, lo cual disminuye su conductividad eléctrica, limitando su uso masivo en aplicaciones donde se requiera una alta confiabilidad (Guzmán et al., 2023).

1.2 Planteamiento del problema

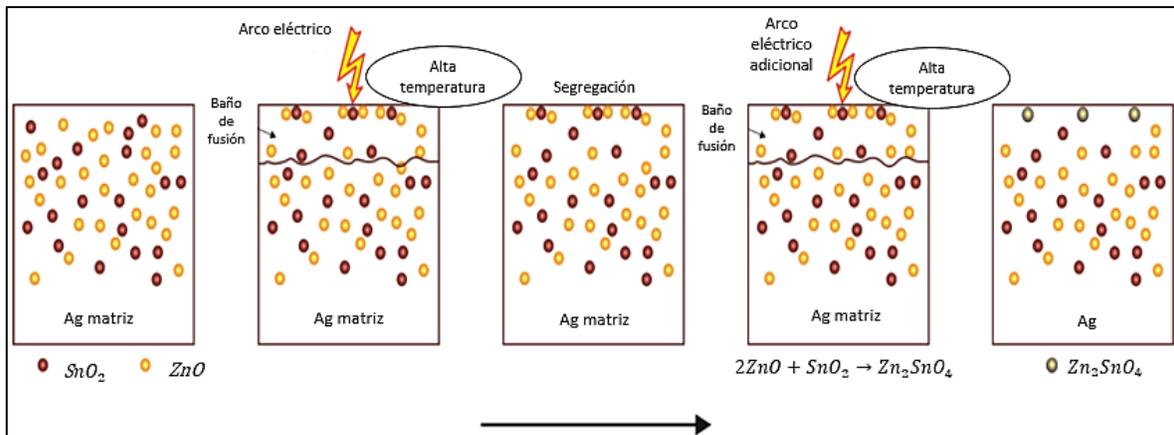
Debido a la baja mojabilidad que presenta el ZnO y el SnO₂ con la Ag líquida, durante el funcionamiento de los materiales para contacto eléctrico a base de Ag-ZnO y Ag-SnO₂, se produce una segregación superficial de los óxidos producto de la fusión superficial del material por acción del arco eléctrico. Lo anterior disminuye la conductividad eléctrica del material, limitando su aplicación (Guzmán et al., 2023).

Para avanzar en el desarrollo de un material que remplace los composites Ag-CdO, en primer lugar, hay que buscar estrategias para evitar la segregación superficial de los óxidos durante su funcionamiento. A este respecto, nuestro grupo de trabajo ha planteado que al estar presente en una matriz de Ag óxidos finamente distribuidos de ZnO y SnO₂, debido a la acción del arco eléctrico, se producirá una segregación superficial de estos compuestos, dando paso a la formación de Zn₂SnO₄ según la reacción 1.1.



De esta forma, se reduciría la segregación superficial del material, ya que tres moléculas de óxidos simples darían paso a una molécula de óxido compleja. Una representación esquemática de la propuesta puede ser observada en la Figura N° 1.1.

Figura N°1.1 Esquema del rendimiento del material de contacto eléctrico Ag-SnO₂-ZnO.



(Elaboración propia)

Sin embargo, la producción de un material base Ag con una fina distribución de óxidos de ZnO y SnO₂ mediante métodos convencionales de fusión y oxidación interna es dificultosa, debido a la tendencia de estos materiales a producir una oxidación externa, la cual consiste en una película superficial densa de óxidos sobre la matriz rica en Ag. En este sentido, el presente trabajo busca abordar la problemática planteada, de modo de viabilizar la producción de un material Ag- SnO₂/ZnO con una fina distribución de óxidos que pueda reemplazar los composites Ag-CdO.

1.3 Justificación

Existe evidencia que mediante la molienda reactiva en caliente de una solución sólida base Ag-M (M=metal), es posible generar polvos con una fina y homogénea distribución de óxidos MO_x en su microestructura. Basado en lo anterior, en el presente trabajo se propone estudiar el proceso de molienda reactiva en caliente de polvos de solución sólida Ag-Sn-Zn, con el objeto de establecer los parámetros operativos para generar una distribución fina y homogénea de óxidos dentro de la matriz rica en Ag, con el propósito final de contribuir al desarrollo de una ruta de síntesis de materiales Ag-Sn₂O-ZnO que puedan reemplazar en un futuro a los composites Ag-CdO.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Estudiar la producción de polvos Ag-SnO₂-ZnO mediante molienda reactiva en caliente a partir de una solución sólida Ag – 6% Sn (% en masa) – 6% Zn (% en masa) formada por aleado mecánico.

1.4.2 Objetivos específicos

- Establecer la factibilidad de la formación de polvos de solución sólida Ag – 6% Sn (% en masa) – 6% Zn (% en masa) mediante aleado mecánico.
- Establecer el efecto del tiempo de molienda reactiva en caliente sobre la cinética de oxidación de una solución sólida Ag – 6% Sn (% en masa) – 6% Zn (% en masa) bajo atmósfera de aire.

1.5 Hipótesis

Se espera obtener una fina y homogénea distribución de ZnO y SnO₂ en una matriz rica en Ag, cuando polvos de solución sólida Ag-Sn-Zn son sometidos a molienda reactiva en caliente bajo atmósfera de aire, debido a la severa deformación plástica a que están sometidos los polvos durante el proceso y a la alta energía almacenada en forma de defectos cristalinos.

1.6 Delimitaciones

El presente trabajo de titulación dispone un estudio a nivel de laboratorio en donde la composición de los polvos a trabajar está definida (Ag – 6 % masa Sn – 6 % masa Zn). El proceso de molienda de alta energía será realizado en un molino Attritor confeccionado con anterioridad en las dependencias de nuestro departamento bajo atmosfera de aire a una temperatura de 50°C.

CAPITULO II Aspectos teóricos

En esta sección del trabajo se entregarán los principales aspectos teóricos que sustentan el desarrollo de la presente investigación.

2.1 Contactor

El contactor es un dispositivo electromagnético, que consta de un mecanismo que puede ser controlado a distancia para cerrar, abrir o mantener el paso de la corriente eléctrica en circuitos de potencia (Martín & García, 2009). Cuando la bobina del contactor recibe una corriente eléctrica, atrae los contactos móviles permitiendo el paso de la corriente a través de ellos (EraRelmo, 2022).

Actualmente, estos aparatos son muy utilizados en una gran cantidad de aplicaciones, específicamente para el control de circuitos de alimentación de motores, luminarias, sistemas de resistencias, entre otros. En el mercado existen contactores con diferentes formas y tamaños (Figura N° 2.1), cuyo uso depende del tipo de circuito a controlar y la ubicación del mismo.

Figura N°2.1 Diferentes contactores marca SIEMENS.

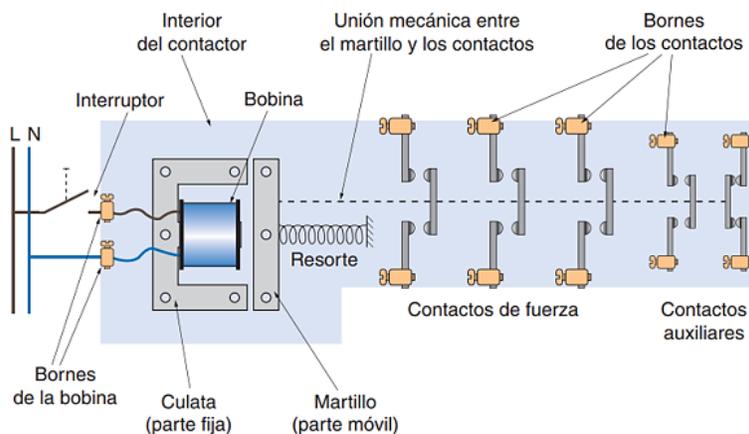


(Martín & García, 2009)

2.1.1 Partes de un contactor

Un contactor está compuesto de las siguientes partes bobina, circuito magnético y contactos eléctricos, tal como se muestra en la Figura N° 2.2.

Figura N°2.2 Esquema de un contactor.

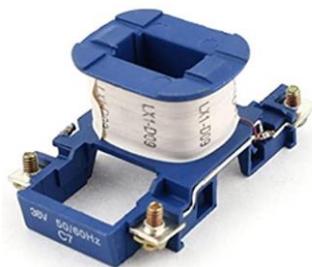


(Martín & García, 2009)

2.1.1.1 Bobina

La bobina se considera el corazón del contactor, la cual, puede ser controlada a distancia cuando se aplica una corriente a sus bornes. Está formada por un hilo esmaltado de pequeño diámetro bobinado sobre un pequeño carrete de material aislante. Los dos bornes de la bobina, están etiquetados como A1 y A2. Se fabrican bobinas para diferentes tensiones de trabajo (12 V, 24 V, 48 V, 230 V, etc.), tanto para corriente alterna como para corriente continua.

Figura N°2.3 Bobina de un contactor.

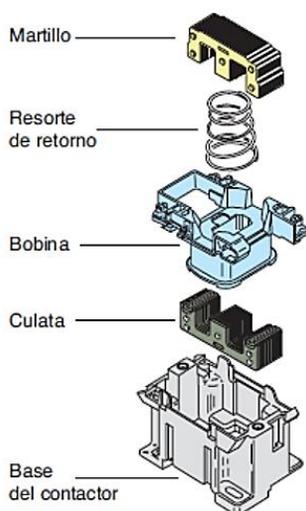


(Martín & García, 2009)

2.1.1.2 Circuito magnético

El circuito magnético consta de dos partes, la culata y el martillo (Figura N° 2.4). La culata es la parte fija y en ella se aloja la bobina del contactor. El martillo es la parte móvil. Ambas partes se mantienen separadas en reposo debido a un dispositivo de resorte que tira de la parte móvil. Cuando la bobina se alimenta con la tensión adecuada, la culata se magnetiza atrayendo al martillo hacia ella. Habitualmente el circuito magnético no se ve desde el exterior, pero todos los contactores disponen de un elemento de indicación mecánica, que se hunde o cambia de posición, permitiendo conocer si está activado o no.

Figura N°2.4 Circuito magnético de un contactor con la bobina.



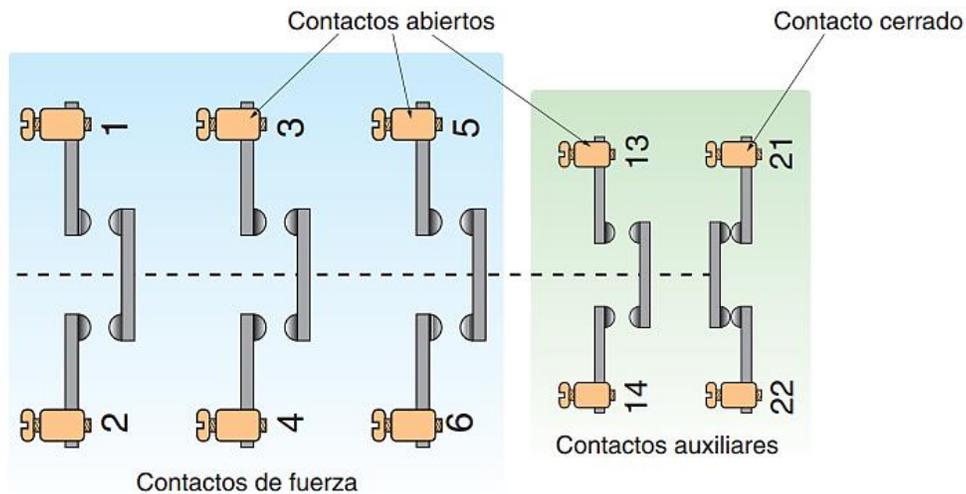
(Martín & García, 2009)

2.1.1.3 Contactos eléctricos

Los contactos eléctricos se encuentran unidos mecánicamente a la parte móvil del circuito magnético. De esta forma, cuando el martillo se desplaza, también lo hacen los contactos, abriendo los que están cerrados y cerrando los que están abiertos. En general, se pueden encontrar dos tipos de contactos en un contactor: los de fuerza y los de mando, también llamados auxiliares (Figura N° 2.5). Los de fuerza están preparados para un mayor poder de corte y se encargan de controlar el paso de las cargas de potencia ya sea abriendo o cerrando el paso, (por ejemplo, un motor eléctrico, un conjunto de radiadores eléctricos, etc.). Los de mando se utilizan para tareas auxiliares y de control. Desde el exterior del contactor, unos contactos se identifican de otros, ya que los bornes de los de fuerza están etiquetados

con números de una sola cifra (1 – 2, 3 – 4, 5 – 6), mientras que los contactos de mando tienen números de dos cifras o números dobles (13 – 14, 21 – 22).

Figura N°2.5 Tipos de contactos de un contactor (fuerza y auxiliares).



(Martín & García, 2009)

2.2 Principales materiales para contacto eléctrico

Los materiales utilizados en aplicaciones de contacto eléctrico deben presentar una alta resistencia a la oxidación y a la corrosión, como también una elevada resistencia a la erosión provocada por el arco eléctrico, sumado a una alta conductividad eléctrica (Rieder & Weichsler, 1991).

Los materiales utilizados para estas aplicaciones están formados principalmente por una matriz metálica y dispersoides. La matriz metálica más utilizada es base de Ag, debido que presenta la mayor conductividad eléctrica y térmica de los metales (ver Tabla N° 2.1), además manifiesta una baja reactividad con el oxígeno (Sam & Eric, 1998).

Tabla N°2.1 Conductividad eléctrica y térmica de algunos metales.

Elemento	Conductividad eléctrica [s/m]	Conductividad térmica [$W/m^{\circ}C$]
Ag	63,01x10 ⁶	427
Cu	59,60x10 ⁶	397
Au	45,50x10 ⁶	314
Al	37,80x10 ⁶	238

(Sam & Eric, 1998)

Debido a sus excelentes propiedades mecánicas y eléctricas, los composites Ag – CdO se han utilizado durante muchos años en la industria eléctrica mundial. Debido a regulaciones internacionales, las cuales han restringido el uso del Cd por su toxicidad, en el último tiempo se han desarrollado nuevas aleaciones enfocadas a sustituir estos composites (Diario Oficial Unión Europea, Reglamento (UE) N°494.2011).

En este sentido, la Tabla N° 2.2 presenta los materiales para contactos eléctricos más utilizados con su contenido de óxido, grado de dureza y conductividad eléctrica.

Tabla N°2.2 Contactos eléctricos más usados.

Material	Contenido de óxido(%en masa)	Dureza HV [kg/nm^2]	Conductividad [$m/\Omega mm^2$]
Ag CdO -10	10	80	48
Ag CdO -13	13	88	45
Ag CdO -15	15	95	42
Ag SnO ₂ – 8	8	75	51
Ag SnO ₂ – 10	10	81	48
Ag SnO ₂ – 12	12	86	42
Ag SnO ₂ In ₂ O ₃ - 6	6	84	44
Ag SnO ₂ In ₂ O ₃ - 10	10	86	41
Ag SnO ₂ In ₂ O ₃ – 11.5	11,5	98	36
Ag SnO ₂ In ₂ O ₃ – 15.5	15,5	108	35
Ag Zn -8	8	78	49
Ag CdO SnO ₂	15	100	38
Ag MgO NiO	0.3	115	44

(Serway, 2009)

2.3 Molienda de alta energía

Concepto que describe el procesamiento de partículas de polvo en molinos de bolas de alta energía en donde se identifican términos relacionados como es aleado mecánico (AM), molienda mecánica (MM) y molienda reactiva (MR).

2.3.1 Aleado mecánico

El aleado mecánico describe el proceso de moler mezclas de polvos ya sea de diferentes metales o aleaciones/compuestos con el objetivo de producir una solución sólida (ya sea en equilibrio o sobresaturada), una fase intermetálica o amorfa. Este proceso conlleva una transferencia de material entre los polvos para la obtención de una aleación homogénea. En esta etapa ocurre la aleación y la composición de cada partícula de polvo es la misma que la proporción de los elementos en la mezcla inicial de polvos (Suryanarayana, 2004).

2.3.2 Molienda mecánica

La molienda mecánica a diferencia del aleado mecánico, no requiere que exista una transferencia de material para la homogenización de los polvos. En este proceso, solo se busca que ocurra un refinamiento de las partículas y/o granos (Suryanarayana, 2004).

2.3.3 Molienda reactiva

Es una técnica que consiste en la molienda de polvos metálicos en un molino de bolas de alta energía, con una atmósfera y/o líquido determinados, de manera tal que uno de los componentes reaccione formando un compuesto específico.

2.4 Variables del proceso de molienda

El aleado mecánico, molienda mecánica y molienda reactiva son procesos complejos que implica la optimización de una serie de variables para lograr las fases, microestructura y/o propiedades deseadas del producto. Algunas de las variables más importantes que tienen un efecto en la constitución final del polvo molido son el tipo de molino, recipiente de molienda, energía/ velocidad de molienda, entre otras (Suryanarayana, 2004).

2.4.1 Tipo de molino

Entre las variables importantes dentro de la molienda de alta energía se encuentra el tipo de molino. Los equipos difieren en su diseño, capacidad, velocidad de operación, eficiencia de molienda y capacidad para controlar la operación variando la temperatura de molienda y el grado de minimización de la contaminación de los polvos molido (Suryanarayana, 2004).

2.4.1.1 Molinos agitadores SPEX

Este molino mostrado en la Figura 2.6, es del tipo vibratorio donde la carga y bolas son agitadas en tres direcciones mutuamente perpendiculares con velocidades superiores a 720 rpm, lo que permite a los medios moledores alcanzar velocidades del orden de los 5 m/s. Se caracteriza, por otorgar una molienda más energética, si se compara con los molinos planetario y attritor. Debe su nombre a su fabricante SPEX Cert Prep Metuchen N.J.

La última versión común del molino posee un recipiente, el cual contiene los polvos a moler y los medios de molienda, asegurados mediante un sistema de fijación de tornillo y abrazadera, en donde el contenedor es movido energéticamente. El movimiento, que tiene hacia adelante y atrás, se combina con movimientos laterales, logrando una forma lemniscata. Con cada movimiento del recipiente, las bolas impactan la muestra efectuando la molienda y al mismo tiempo la mezcla de los polvos.

A pesar de que estos molinos son uno de los más empleados a escala de laboratorio, poseen principalmente dos desventajas, la primera se debe a que las bolas pueden deslizarse por las paredes del recipiente en vez de impactar entre sí disminuyendo la intensidad de molienda y la segunda está relacionada con la baja capacidad de procesamiento en relación a otros molinos, en los mejores casos en los equipos SPEX duales, la capacidad máxima es de 40 g.

Figura N°2.6 (a) Molino SPEX 8000D – (b) Vial, junta y bolas de molienda de carburo de tungsteno para el molino SPEX.



(a)



(b)

(Suryanarayana, 2004)

2.4.1.2 Molino de bolas planetarios

Este molino consiste en un disco giratorio sobre el cual se encuentran los contenedores, que pueden ser dos o cuatro y cuyo volumen se encuentra entre los 80 a los 250 cm³ (Figura 2.7 (a)).

Los recipientes de molienda se encuentran colocados de forma excéntrica sobre el disco principal. El disco principal gira en sentido contrario a los recipientes de molienda, haciendo que las fuerzas centrífugas actúen alternadamente, ocasionando que las bolas sean arrojadas extremo opuesto del contenedor (Figura 2.7 (b)).

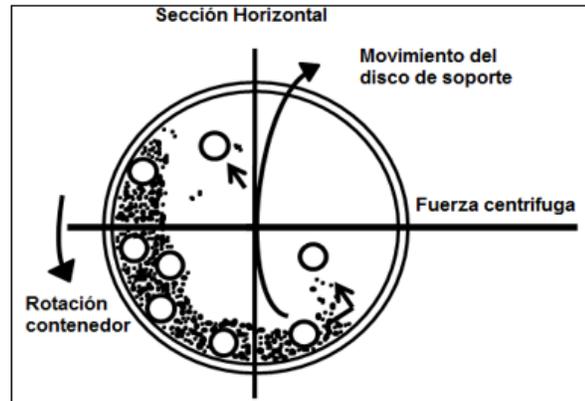
La energía de impacto adquirida dependerá de la velocidad de rotación del molino, y puede ser hasta 20 veces mayor en comparación a la obtenida sólo mediante la aceleración de gravedad (Suryanarayana, 2004).

Figura N°2.7 (a) Molino de bolas planetarios y (b) esquema que representa el movimiento de la bola dentro del molino de bolas planetario.



(a)

(Molino planetario de bolas PM 100.RETSCH)



(b)

(Suryanarayana,, 2004)

2.4.1.3 Molinos Attritor

Este molino fue inventado por Szegvari 1922 para aplicaciones en la industria química y desde la década de los años 70, ha sido desarrollado como un exitoso equipo para fabricación, mediante aleado mecánico y molienda de alta energía, de nuevas aleaciones, intermetálicos, cerámicos, amorfos y materiales compuestos.

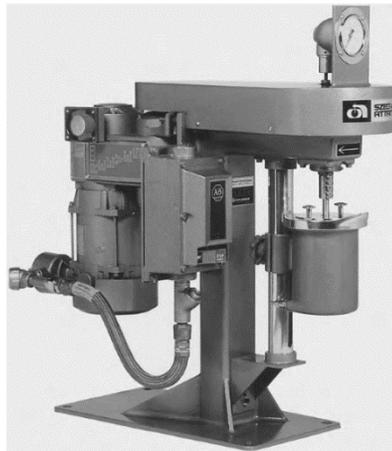
Un molino Attritor se compone de un tambor vertical (Figura N°2.8(b)) que contiene una serie de impulsores que actúan como medios moledores al igual que las bolas, estos brazos giran alrededor de 250 rpm. En este tipo de molinos se pueden procesar desde pequeñas cantidades en gramos hasta alrededor de unos 45 kg (Figura N° 2.8(a)).

La velocidad que alcanzan los medios de molienda es inferior, aproximadamente 0,5 m/s, comparada con las que se obtienen en los molinos planetarios o SPEX, y por consiguiente su energía de molienda es menor.

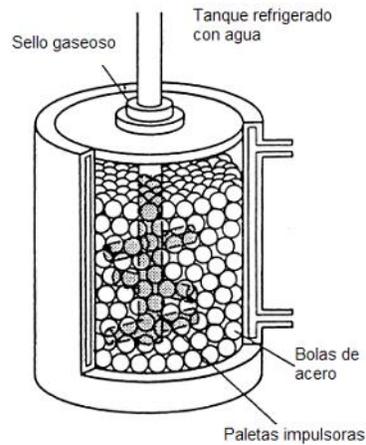
Los recipientes de molienda pueden estar fabricados, ya sea, de acero inoxidable o de acero inoxidable recubierto con alúmina, carburo de silicio, nitruro de silicio, óxido de circonio, caucho o poliuretano.

El tamaño máximo de alimentación de material puede ser de hasta 10 mm, siempre que el material sea relativamente quebradizo. De lo contrario, sólo material más pequeño que 2 mm se puede procesar (Suryanarayana, 2004).

Figura N°2.8 (a) Molino Attritor y (b) esquema de molino Attritor.



(a)



(b)

(Suryanarayana, 2004)

2.4.1.4 Molino de bolas de alta energía (E_{max})

Este molino combina dos mecanismos de trituración: el impacto y la fricción, lo que hace posible obtener partículas ultrafinas en tiempos extremadamente cortos. Puede trabajar entre 300 - 2000 rpm y cuenta con un sistema de enfriamiento líquido lo que le permite generar una energía de molienda sustancialmente mayor que los molinos planetarios de bolas convencionales, sin sobrecalentarse. Además, la refrigeración por agua permite reducir considerablemente el tiempo de molienda en comparación con los molinos de bolas sin refrigeración que requieren pausas de molienda. En la Figura N° 2.9 (a) se puede observar un molino E_{max} comercial marca Retsch. En este molino los soportes de los tachos de molienda están montados en dos discos que giran cada uno en la misma dirección. De este modo, los tachos se mueven en un recorrido circular sin cambiar su orientación, este movimiento se puede apreciar en la Figura N° 2.9 (b). El accionamiento excéntrico cuádruple garantiza el movimiento antisincrónico preciso de los de los tachos de molienda los cuales tienen un volumen de 150 ml.

Figura N°2.9 (a) Molino de alta energía Emax y (b) esquema del movimiento de los contenedores.



(a)

(b)

(EMAX - Molino de bolas de alta energía - Retsch)

2.4.2 Contenedores

Es de vital importancia la elección del material del recipiente de molienda (vial, jarra y tazón son algunos de los otros términos utilizados), ya que este puede contaminar la muestra de polvo. Debido al impacto de los medios de molienda contra las paredes internas del recipiente, parte del material puede ser desprendido e incorporarse al polvo que está siendo procesado.

El acero endurecido, el acero para herramientas, el acero al cromo endurecido, el acero templado, el acero inoxidable, entre otros son los materiales más comúnmente utilizados para la fabricación de los recipientes de molienda.

La forma del contenedor también parece ser importante, especialmente el diseño interno del contenedor ya que se puede evitar la formación de zonas muertas, áreas donde el polvo no se muele porque el medio de molienda no puede llegar allí (Suryanarayana, 2004).

2.4.3 Energía/velocidad de molienda

A mayor velocidad de giro del molino, mayor será la energía cinética impartida a los polvos, aunque esto dependerá del diseño de fábrica del molino. Sin embargo, utilizar mayores velocidades aumenta la temperatura de molienda, lo cual en algunos casos puede

ser ventajoso cuando es necesaria la difusión, pero en otros casos puede ser una desventaja, ya que aumentos de temperatura pueden descomponer soluciones sólidas sobresaturadas o fases metaestables. Otra desventaja de velocidades de molienda alta es el desgaste excesivo del recipiente y medios moledores, lo que podría generar contaminación en el polvo. Es importante tener en consideración que en algunos molinos no es posible cambiar la velocidad de molienda, por ejemplo, los molinos SPEX funcionan a una velocidad constante, en cambio, en un molino planetario será posible cambiar la velocidad del disco rotatorio y los contenedores (Suryanarayana, 2004).

2.4.4 Tiempo de molienda

El tiempo de molienda es uno de los parámetros más importantes en la molienda de polvos. Normalmente, el tiempo se elige para lograr un estado estable entre la fractura y la soldadura en frío de las partículas de polvo para facilitar la aleación. Los tiempos requeridos varían según el tipo de molino utilizado, la configuración del molino, la intensidad de la molienda, la temperatura de la molienda, entre otros factores. Los tiempos necesarios deben decidirse para cada combinación de los parámetros anteriores y para el sistema de polvo en particular que se esté considerando. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que el nivel de contaminación aumenta y se forman algunas fases indeseables si el polvo se muele durante mucho más tiempo del necesario, especialmente en metales reactivos como el Ti y el Zr. Por lo tanto, es deseable que el polvo sea molido solo durante la duración requerida y no más. Como regla general, se puede apreciar que los tiempos necesarios para alcanzar las condiciones de estado estable son cortos para molinos de alta energía y más largos para molinos de baja energía.

2.4.5 Temperatura de molienda

La temperatura de molienda es otra variable importante para decidir la constitución del polvo molido. Dado que los procesos de difusión están involucrados en la formación de las fases de la aleación, independientemente de si la fase del producto final es una solución sólida, intermetálica, nanoestructurada o una fase amorfa, se espera que la temperatura de molienda tenga un efecto significativo en cualquier sistema de aleación.

2.5 Técnicas experimentales de caracterización

En esta sección se entregarán antecedentes de los fundamentos de las principales técnicas de caracterización empleadas en el trabajo.

2.5.1 Difracción de rayos X (DRX)

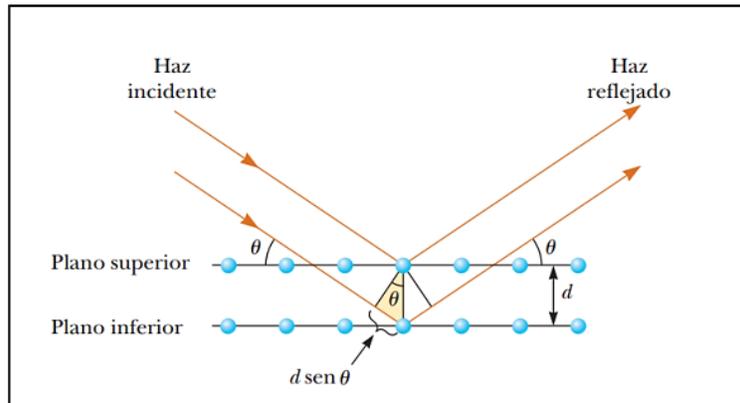
La difracción de rayos X (DRX) es una técnica no destructiva analítica que nos permite determinar la geometría tridimensional de materiales cristalinos tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Implica el uso de radiaciones electromagnéticas, es decir, rayos X, que, como todas las ondas electromagnéticas, provocan un desplazamiento de la nube electrónica con respecto al núcleo de los átomos. Estas oscilaciones inducidas provocan una reemisión de ondas electromagnéticas de la misma frecuencia. De esta manera, al pasar los rayos X por la estructura ordenada de un cristal, este se comporta como una rejilla de difracción (Figura N° 2.10).

Siendo la longitud de onda de los rayos X del mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas, las interferencias entre los rayos reemitidos pueden ser constructivas o destructivas. Las direcciones en las cuales las interferencias son constructivas, llamados “picos de difracción”, pueden ser determinadas fácilmente por la ley de Bragg:

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (2.1)$$

Donde λ es la longitud de onda del rayo incidente, d es la distancia interplanar de los planos de difracción, θ es el ángulo entre el haz incidente y el plano del cristal y n es el orden de difracción.

Figura N°2.10 Descripción en dos dimensiones de la reflexión de un haz de rayos X de dos planos cristalinos paralelos.



(Huamán, 2015)

2.5.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido o MEB, es una técnica orientada en la obtención de imágenes que permite observar y caracterizar superficies.

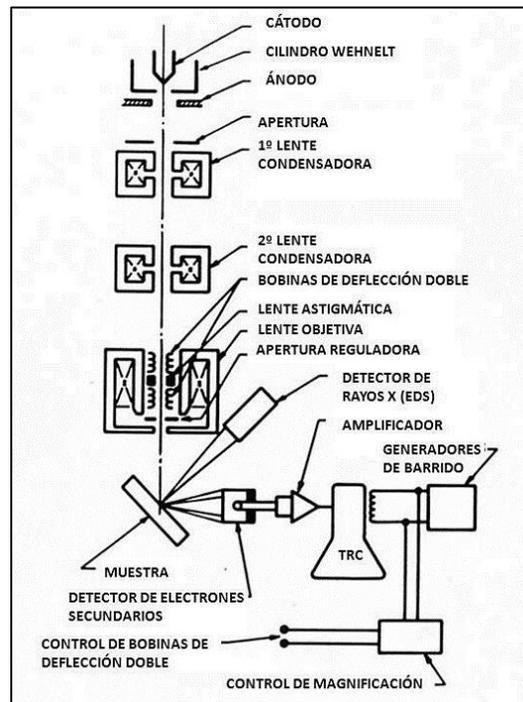
Su funcionamiento consiste en el envío de un haz de electrones sobre la muestra y mediante un detector apropiado se registra el resultado de esta interacción. El haz se desplaza sobre la muestra y se establece una correspondencia entre el lugar de la muestra en que está el haz en un momento determinado y el brillo de una pantalla de televisión, que en cada punto es proporcional a la cantidad de información producida. En este caso, el conjunto para todos los puntos barridos, constituye la imagen que se quiere obtener.

Entre sus componentes principales se encuentra la fuente de electrones, las lentes condensadoras y el sistema de vacío (Figura N° 2.11). El microscopio electrónico de barrido se utiliza principalmente para estudiar la superficie o la estructura cercana a la superficie de una muestra.

El microscopio electrónico de barrido tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque y observe a la vez una gran parte de la muestra. Las imágenes son tomadas con diferentes detectores dependiendo de la información que se necesite de la muestra. Detector de electrones secundarios (SE: Secondary Electron), da una imagen en blanco y negro, se utiliza para imágenes de alta resolución superficial. Detector de electrones retrodispersados (BSE: Backscattered Electron), es sensible a variaciones del número

atómico del (o los) elemento(s) presente(s) en la muestra, y nos entrega una menor resolución que el SE.

Figura N°2.11 Esquema de un microscopio electrónico de barrido.



(Huamán, 2015)

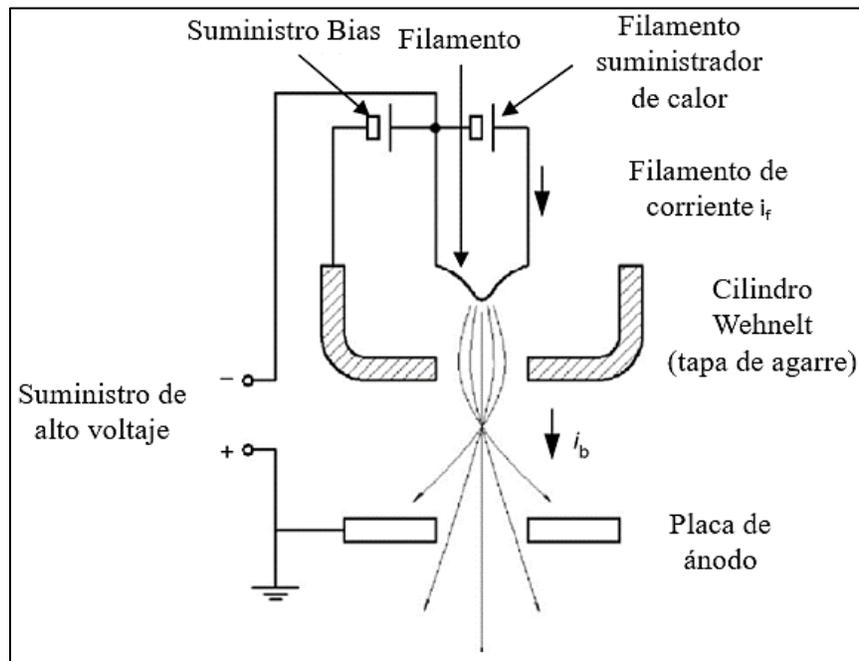
2.5.2.1 Tipo de emisión de electrones en un sistema MEB

Se utilizan varios tipos de cañones de electrones en el sistema MEB y las cualidades del haz de electrones que producen varían considerablemente. Los primeros sistemas MEB generalmente usaban "horquilla" de tungsteno o cátodo de Hexaboruro de lantano (LaB_6), pero para los MEB modernos, la tendencia es usar fuentes de emisión de campo, que proporcionan una corriente mejorada y una menor dispersión de energía.

Los cañones de electrones de tungsteno se han utilizado durante más de 70 años, y su confiabilidad y bajo costo fomentan su uso en muchas aplicaciones, especialmente para imágenes de bajo aumento y microanálisis de rayos X. El cañón de electrones más utilizado se compone de tres partes: un filamento de tungsteno de horquilla en forma de V (el cátodo), un cilindro de Wehnelt y un ánodo, como se muestra en la Figura N°2.11. El filamento en forma de V se calienta a una temperatura de más de 2.800 K aplicando una corriente de

filamento “ i_f ” para que los electrones puedan escapar de la superficie de la punta del filamento. Un potencial negativo, que varía en el rango de 0,1-30 kV, se aplica en el cilindro de tungsteno y Wehnelt mediante un suministro de alto voltaje. Cuando el ánodo está conectado a tierra, el campo eléctrico entre el filamento y la placa del ánodo extrae y acelera los electrones hacia el ánodo.

Figura N°2.12 Esquema de un cañón de electrones de tungsteno termoiónico autopolarizado .



(Zhou & Wang, 2007)

Una alternativa al filamento de tungsteno es el filamento LaB_6 . Este material tiene una función de trabajo menor (2,4 eV) que el tungsteno (4,5 eV). Esto significa que LaB_6 puede proporcionar una emisión de electrones más fuerte a la misma temperatura de calentamiento. Por lo tanto, los cañones de electrones de LaB_6 proporcionan entre 5 y 10 veces más brillo y una vida útil más prolongada en comparación con los cañones de tungsteno convencionales. Además, el área de emisión efectiva es mucho más pequeña que la de los cañones de electrones de tungsteno convencionales, lo que reduce el tamaño del punto del haz de electrones. Además, el haz de electrones producido por los cañones de electrones de

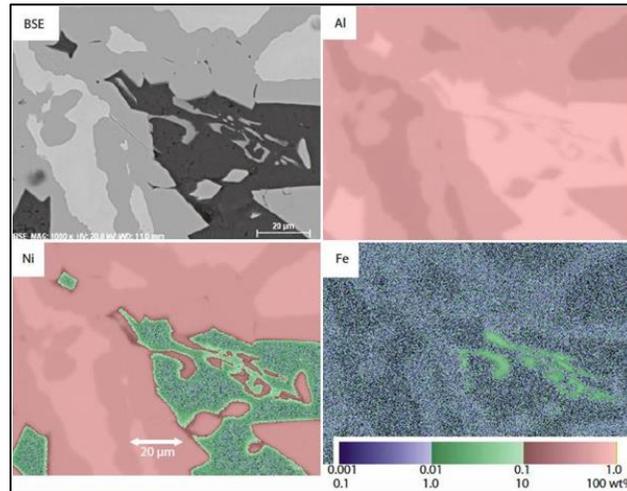
LaB₆ tiene una menor dispersión de energía, lo que significa una menor aberración cromática y una mayor resolución de las imágenes MEB.

2.5.2.2 Análisis mediante EDX

La interacción del haz con la muestra produce dos tipos de emisión de fotones de rayos X que permiten realizar un análisis de fluorescencia de rayos X, uno de estos son los rayos X característicos, cuyas energías específicas proporcionan la información de cada uno de los elementos, excepto H y He que no emiten rayos X, mediante esta técnica se obtiene un análisis elemental ya sea realizando un mapeo elemental, un análisis puntual o lineal. Otro tipo de emisión son rayos X continuos (radiación continua), que ocurren en todas las energías de fotones y forman un fondo debajo de los rayos X característicos.

El espectrómetro de rayos X de energía dispersiva (EDX) realiza dos funciones, una es detectar los rayos X y otra es separarlos (dispersarlos) en un espectro según su energía, puede detectar energía de los rayos X desde 40 eV hasta 30 keV, además el volumen de interacción puede alcanzar algunos micrones de profundidad, por lo que se puede obtener señales profundas de las muestras, como se pueden apreciar en la Figura N° 2.12 (Goldstein. et al., 2017).

Figura N°2.13 Mapas cuantitativos de composición para Al, Fe y Ni derivados de una aleación de Ni-Al.



(Goldstein et al., 2017)

2.6. Espectroscopia infrarroja

La espectroscopia infrarroja es un método espectrofotométrico que trata con las interacciones de radiación de infrarrojo cercano con la muestra. Se basa en la absorción de radiación electromagnética de longitudes de onda en el rango de 780-2500 nm. Cuando las vibraciones son acompañadas por un cambio en el momento dipolar y cuando la frecuencia de las vibraciones iguala la frecuencia de radiación infrarroja sucede una transferencia de energía neta desde la fuente de radiación a la molécula.

Esto es, la vibración absorbe la radiación infrarroja y la molécula es excitada a niveles energéticos superiores. Esta transmisión de energía puede ser medida como una relación de energía (reflectancia, absorción o transmitancia), contra la longitud de onda, pudiendo identificar de esta forma, los grupos funcionales que absorbieron la radiación.

2.7 Estado del arte

A continuación, se presentan diversas investigaciones realizadas en el ámbito de interés del presente trabajo.

Zoz et al. (1999), realizaron la investigación “Improved Ag-SnO₂ Electrical Contact Material Produced by Mechanical Alloying” con el objetivo de estudiar la influencia de diversos parámetros en el proceso de molienda reactiva de polvos de Ag₂O y Ag₃Sn. Se determinó que el parámetro más importante que influye sobre el tiempo de molienda es la temperatura. Adicionalmente, se encontró que mediante el método propuesto es posible obtener una dispersión fina y homogénea de SnO₂ en la matriz de Ag.

Lorrain et al. (2004), llevaron a cabo la investigación “Kinetics and formation mechanisms of the nanocomposite powder Ag-SnO₂ prepared by reactive milling” con el objetivo de estudiar la cinética de molienda reactiva de una mezcla de polvos Ag₂O y Ag₃Sn en aire y vacío. Se determinó que, para las dos condiciones de molienda, se pueden identificar dos etapas de reacción: en la primera de ellas se verifica la oxidación del Sn a SnO debido a la descomposición de Ag₂O, seguida de la oxidación del SnO a SnO₂.

Joshi et al. (2007), en su trabajo “Silver-zinc oxide electrical contact materials by mechanochemical synthesis route” investigaron la viabilidad de producir polvos de Ag-ZnO mediante molienda reactiva utilizando óxidos, carbonatos, sulfatos o hidróxidos como precursores de partida. En base a los resultados obtenidos se concluyó que es posible producir polvos con una distribución manométrica de ZnO en una matriz de Ag mediante molienda reactiva. Adicionalmente, se determinó que los contactos producidos a partir de estos polvos, tienen propiedades al menos comparables a las de los materiales de contacto comerciales.

Guzmán et al. (2012), efectuaron la investigación “Estudio de la obtención de polvos de una aleación Ag – ZnO mediante aleado mecánico y molienda reactiva, para uso en contactores eléctricos”. El procedimiento experimental se dividió en dos etapas. En la primera de ellas, granallas de Ag y Zn fueron aleadas mecánicamente bajo atmósfera de Ar, utilizando un molino SPEX 8000D. En la segunda etapa, los polvos obtenidos mediante aleado mecánico fueron sometidos a molienda reactiva, bajo atmósfera de aire y utilizando etanol como agente de control. Se concluyó que, mediante la combinación de aleado

mecánico y molienda reactiva, es posible obtener polvos con una fina y homogénea distribución de precipitados de ZnO en una matriz de Ag.

Guzmán et al. (2014), en su artículo denominado “Synthesis of Ag–ZnO powders by means of a mechanochemical process” estudiaron la posibilidad de obtener una aleación de Ag-ZnO a partir de una solución sólida de polvos de Ag-Zn mediante un método mecanoquímico. En base a los resultados obtenidos, se pudo concluir que aplicando el proceso mecanoquímico propuesto durante 25 h es posible obtener una aleación Ag-ZnO con una distribución fina y uniforme de ZnO en la matriz de Ag.

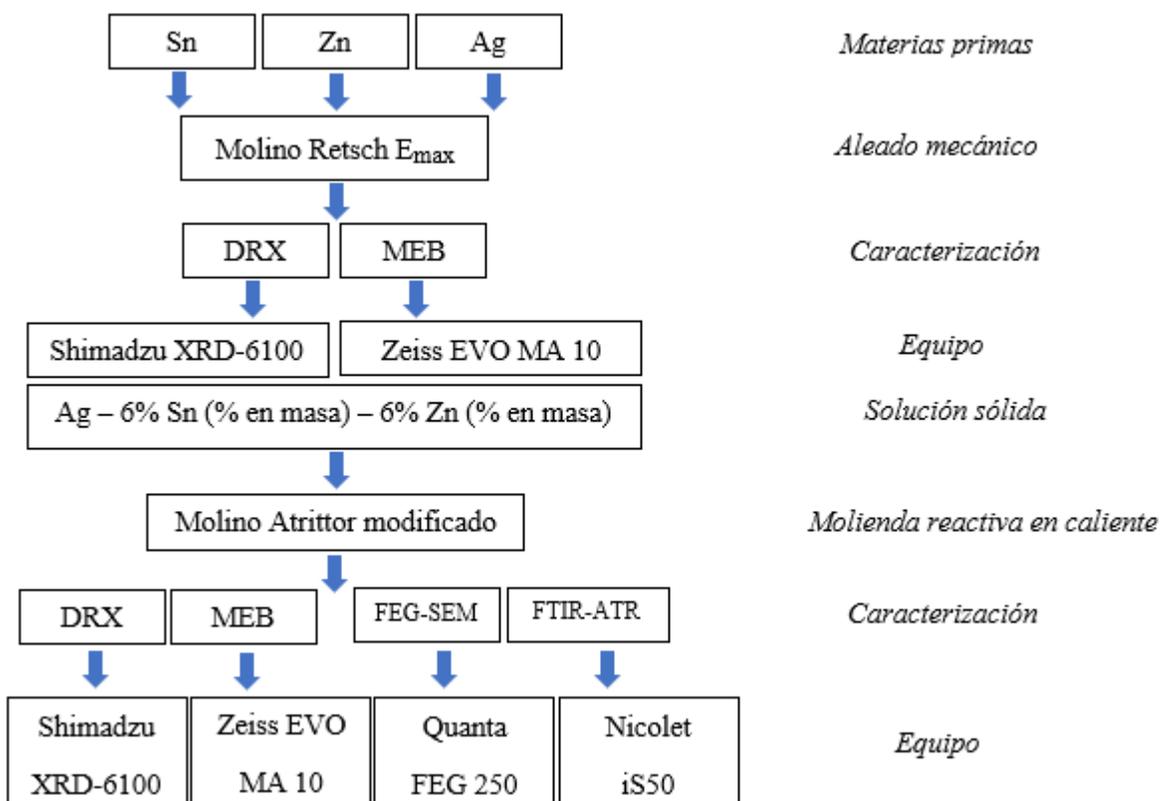
Guzmán et al. (2019), en su estudio “Production of Ag–ZnO powders by hot mechanochemical processing” investigaron la síntesis de aleaciones de Ag-ZnO a partir de soluciones sólidas de Ag-Zn mediante procesamiento mecanoquímico en caliente. El proceso mecanoquímico se llevó a cabo en un molino atritor modificado a 138 °C bajo un flujo de O₂ a 1200 cm³/min durante 3,0 h. Los resultados sugieren que es posible completar la oxidación de una solución sólida de Ag–Zn mediante un procesamiento mecanoquímico en caliente a baja temperatura y corto tiempo. Esta nueva ruta de síntesis produce compuestos de Ag-ZnO con una distribución homogénea de precipitados de ZnO a nanoescala, lo que es imposible de lograr con los métodos convencionales de procesamiento de materiales.

En base a los trabajos revisados, se puede concluir que las investigaciones en el ámbito de la manufactura de materiales compuestos base Ag mediante molienda reactiva, se encuentran enfocadas principalmente en la producción de compuestos binarios. En este sentido, hasta lo que se conoce, la molienda reactiva en caliente no ha sido aplicada para la obtención de composites Ag -SnO₂-ZnO a partir de soluciones sólidas Ag-Sn-Zn, por lo que su utilización en este ámbito implicaría una innovación en esta área de investigación.

CAPITULO III Metodología experimental

En la Figura N°3.1 se presenta un esquema general que describe el proceso implementado para llevar a cabo la producción de polvos Ag-SnO₂-ZnO. Se pueden apreciar las principales etapas y técnicas de caracterización utilizadas, las cuales fueron fundamentales para lograr los objetivos planteados en el Capítulo I.

Figura N°3.1 Esquema general del procedimiento experimental.



3.1 Obtención de la solución sólida

Una mezcla de polvos compuesta por 5,30 g de Ag (SIGMA-ALDRICH, pureza \geq 9,99%), 0,36 g Sn (SIGMA-ALDRICH, pureza 99,5%) y 0,36 g de Zn (SIGMA-ALDRICH, pureza \geq 98%), fue aleada mecánicamente en un molino de alta energía modelo Emax, marca Retsch (Figura N°3.2). Se utilizaron bolas de acero endurecido de 9,57 mm además de una relación en masa de bolas/polvo de 20:1. Todas las moliendas fueron realizadas bajo atmósfera de Ar (AGA Chile, pureza del 99,998%), utilizando 1% en masa de ácido esteárico como agente de control para evitar la soldadura excesiva de los polvos (Figura N° 3.3).

Los tiempos de molienda ensayados fueron de 0,5 y 1 h, todas las pruebas fueron realizadas a una velocidad de rotación constante de 1500 rpm. Las muestras obtenidas fueron analizadas por pruebas combinadas de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

Figura N°3.2 Molino Emax.

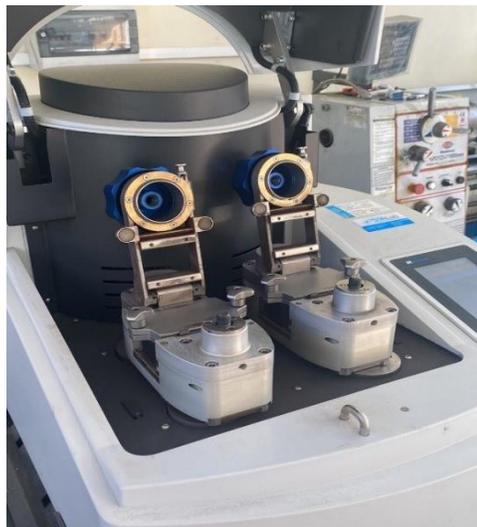


Figura N°3.3 Polvos comerciales y ácido esteárico.



3.2 Molienda reactiva en caliente

Para el proceso de molienda reactiva en caliente de la solución sólida Ag- 6% Sn- 6% Zn, se utilizó un molino Attritor modificado de confección propia (Figura N°3.4), el cual cuenta con un sistema de calentamiento incorporado. Se realizaron moliendas a una temperatura de 50°C aproximadamente, bajo flujo de aire de 1200 ml/min, empleado una velocidad de giro del eje de 400 rpm. Se utilizó una relación en masa bolas/polvo de 100:1 y tiempos de molienda de 30, 180 y 360 minutos. Las muestras obtenidas fueron analizadas mediante pruebas combinadas de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

Figura N°3.4 Molino Attritor.



3.3 Evolución de fases, morfológico y microestructural

La evolución de fases durante el proceso de molienda de alta energía y molienda reactiva en caliente se estudió mediante difracciones de rayos X en un difractómetro Shimadzu XRD 6100, con radiación $K\alpha$ de Cu. El paso utilizado fue de $0,02^\circ$ con un tiempo de detección de 4 s por cada posición angular. A partir de las difracciones obtenidas se determinó el parámetro de red y el tamaño de cristalita mediante el método de Cohen y Scherrer respectivamente (Cullity, 1956).

La evolución microestructural de los polvos se estudió mediante un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca Zeiss modelo EVO MA10 y por microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FEGSEM) en un equipo marca FEI modelo Quanta FEG250.

3.4 Análisis de óxidos

La caracterización de los polvos posterior al proceso de molienda reactiva en caliente se determinó mediante espectroscopia infrarroja en un equipo Espectrofotómetro Nicolet iS50 FTIR-ATR Thermo Scientific. (Figura N°3.5)

Figura N°3.5 Equipo Infrarrojo.



CAPITULO IV Análisis e interpretación de resultados

Para una mejor comprensión del lector, en el siguiente capítulo se presenta los resultados obtenidos en base a los objetivos específicos planteados y a la metodología de la investigación expuesta en el Capítulo III.

4.1 Objetivo específico N°1

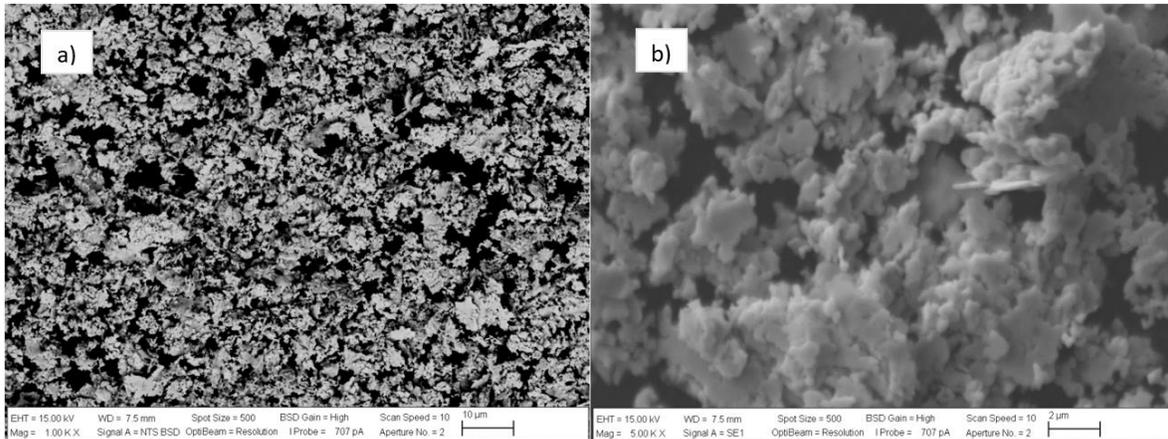
Establecer la factibilidad de la formación de polvos de solución sólida Ag – 6% Sn (% en masa) – 6% Zn (% en masa) mediante aleado mecánico.

4.1.1 Análisis polvos iniciales

4.1.1.1 Morfología

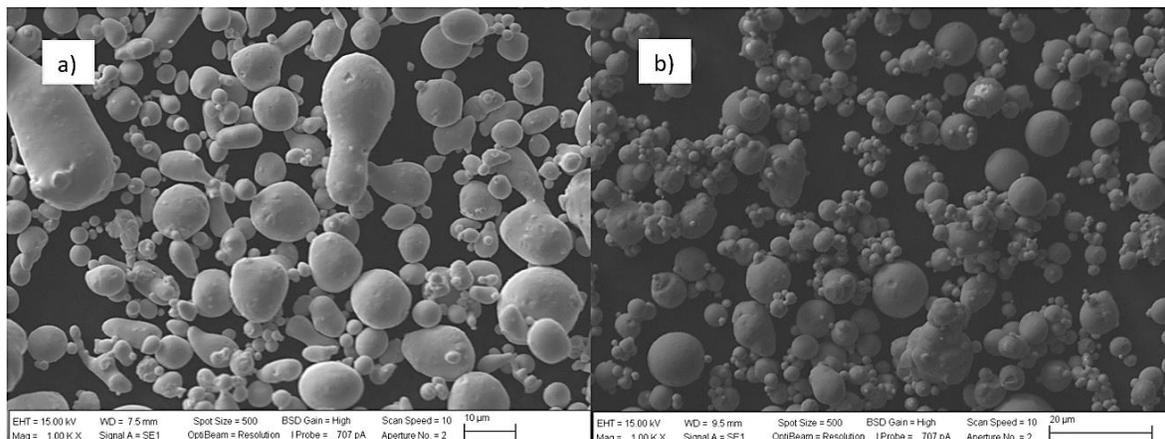
En la Figura N°4.1 se observa que los polvos de Ag iniciales presentan una morfología tipo hojuelas o copos, lo cual indica que dichos polvos fueron sometidos a un proceso de molienda luego de ser obtenidos mediante deposición electroquímica (Acero, 2003). El tipo de morfología observado es concordante con la descripción proporcionada por el fabricante (pureza del 99,9 % y granulometría inferior a 10 μm).

Figura N°4.1 Morfología de polvos de Ag obtenidas a través de imágenes de ES mediante microscopia electrónica de barrido con magnificaciones de a) 1000X y b) 5000X.



La Figura N°4.2 presenta la morfología inicial de los polvos de Sn y Zn. Se observa que ambos polvos presentan una morfología globular, lo cual indica que fueron obtenidos mediante el proceso de Spray drying, el cual es un método que presenta varias ventajas en relación con otras técnicas de producción de polvos, particularmente en aplicaciones que requieren la formación de aglomerados para ser sometidos posteriormente a operaciones de prensado y sinterización (Patel et al., 2009). El tipo de morfología observado es concordante con la descripción proporcionada por el fabricante, la cual, además, informa que los polvos de Sn y Zn presentan una pureza superior al 99,5 y 99,8 %, y granulometría inferior a 150 y 10 μm, respectivamente.

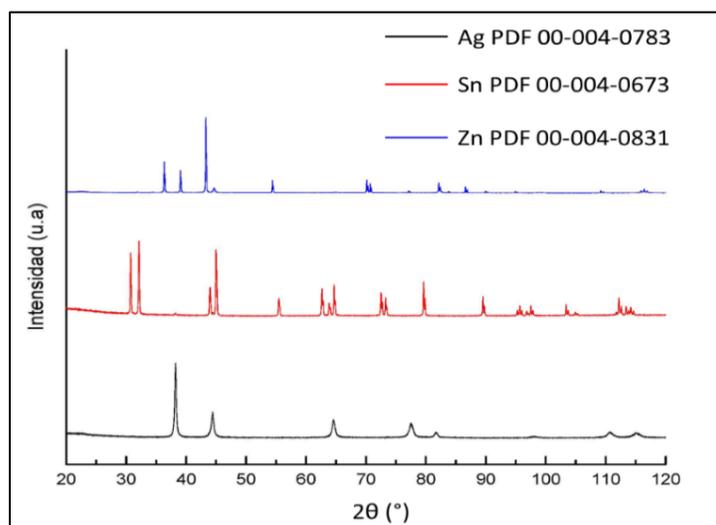
Figura N°4.2 Morfología de polvos de a) Sn y b) Zn obtenidas a través de imágenes de ES mediante microscopia electrónica de barrido con magnificación de 1000X.



4.1.1.2 Microestructura

La Figura N° 4.3 presenta los difractogramas de rayos X de los polvos de Ag, Sn y Zn. No es posible detectar fases contaminantes en ninguno de los patrones de difracción, corroborando que los polvos utilizados son de alta pureza a nivel de difracción de rayos X.

Figura N°4.3 Difractogramas de polvos de Ag, Sn y Zn utilizados como materia prima.



4.1.2 Análisis proceso de aleado mecánico

4.1.2.1 Evolución morfológica de los polvos durante el proceso de aleado mecánico

Las Figuras N° 4.4 y 4.5 presentan la morfología de los polvos sometidos a 30 y 60 minutos de molienda obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido (MEB).

Se puede observar que durante los primeros 30 minutos de molienda los polvos presentaron una morfología tipo hojuelas o flakes, característica de las etapas iniciales del proceso de aleado mecánico, este tipo de morfología es producida por la interacción con los cuerpos moledores que provocan una alta deformación plástica y soldadura en frío (Suryanarayana, 2001). Para los 60 minutos de aleado mecánico se puede observar la formación de conglomerados equiaxiales. Estos conglomerados se forman debido a que los eventos de fractura predominan por sobre los procesos de soldadura en frío, debido al aumento de la densidad de dislocaciones generado por la severa deformación plástica a la que están sometidos los polvos durante el proceso de molienda (Suryanarayana, 2001).

Figura N°4.4 Micrografía MEB modo ES de polvos sometidos a aleado mecánico por 30 minutos con magnificación de a) 1000X y b) 2000X.

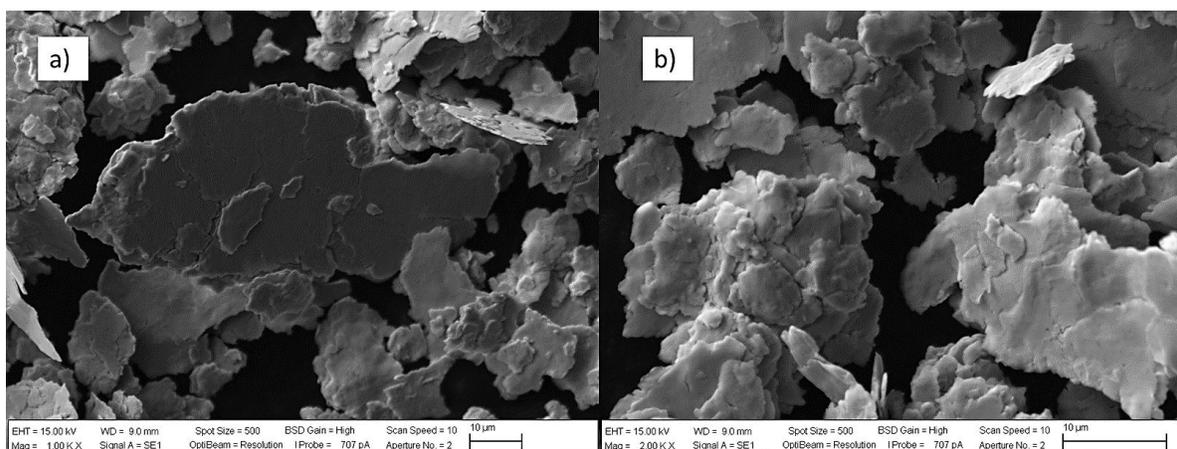
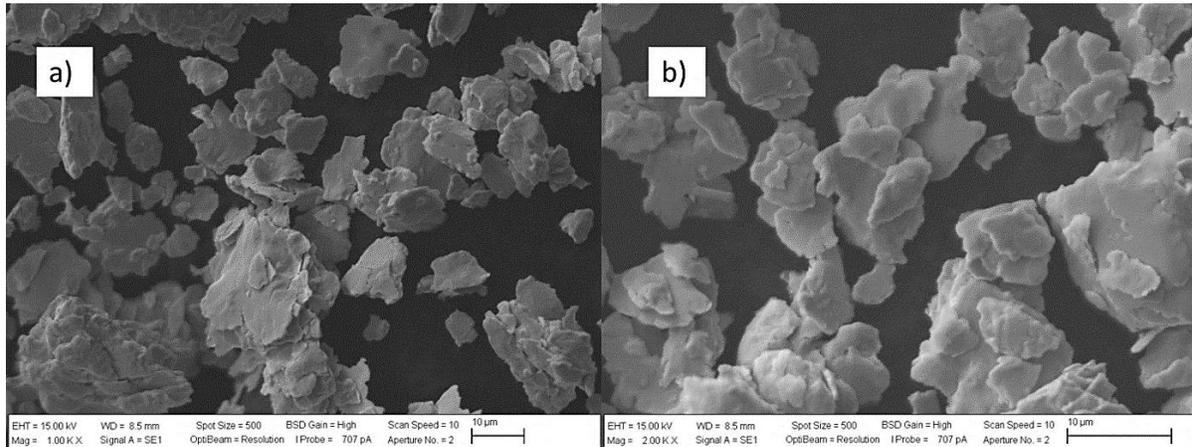


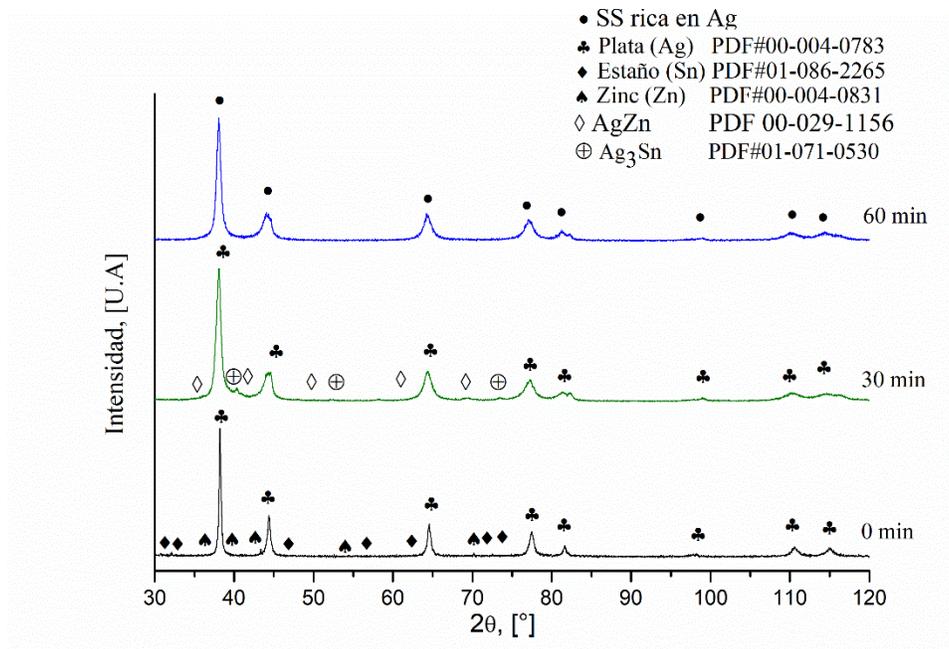
Figura N°4.5 Micrografía MEB modo ES de polvos sometidos a aleado mecánico por 60 minutos con magnificación de a) 1000X y b) 2000X.



4.1.2.2 Evolución microestructural de los polvos durante el proceso de aleado mecánico

La Figura N°4.6 presentan los difractogramas de rayos X correspondiente a las muestras con diferentes tiempos de aleado mecánico. Se puede observar la aparición de los intermetálicos Ag_3Sn y $AgZn$ en los primeros 30 minutos de molienda. No se detectó a nivel de difracción de rayos X la presencia de Zn y Sn elementales, lo cual indica que la energía entregada a los polvos fue suficiente para promover la difusión y reacción de estos elementos con la matriz de Ag. Al incrementar el tiempo de aleado mecánico, se observó la desaparición de los intermetálicos Ag_3Sn y $AgZn$ para dar paso a la formación de una solución sólida Ag-Zn-Sn.

Figura N°4.6 Difractograma de muestras sometidas a diferentes tiempos de aleado mecánico.



La Figura N°4.7 exhibe una región amplificada de la difracción del plano (220) correspondiente a la Ag. Se aprecia una desviación del pico difractado hacia posiciones angulares inferiores en relación al instante de tiempo de 0 minutos de molienda. Este fenómeno sugiere una modificación en el parámetro de celda de la Ag, lo cual se atribuye a la formación de una solución sólida. En la Figura N°4.8 se presenta la evolución del parámetro de celda de la solución sólida enriquecida con Ag en función del tiempo de aleado mecánico. Durante los primeros 30 minutos de aleado mecánico, se observa un aumento en el valor del parámetro de celda unitaria de la Ag. Este incremento en el parámetro de celda unitaria se debería al ingreso preferencial de átomos de Sn en la estructura cristalina de la plata Ag. Es importante señalar que el Sn tiene un volumen atómico mayor ($27,65 \text{ \AA}^3$) en comparación con el Zn, cuyo volumen atómico es de $15,24 \text{ \AA}^3$, y también en relación con la Ag pura cuyo volumen atómico es de $17,06 \text{ \AA}^3$ (Guzmán et al., 2013). Después de los primeros 30 minutos, se produce una leve disminución en la velocidad de crecimiento del parámetro de celda unitaria de la solución sólida enriquecida en Ag, lo cual podría sugerir un aumento en la incorporación de átomos de Zn durante esta etapa de molienda.

Adicionalmente, se observa un ensanchamiento del pico de difracción debido al proceso de aleado mecánico, lo cual es un indicador de una disminución del tamaño de cristalita, un aumento de la densidad de defectos cristalinos y un incremento de las microdeformaciones producto de la alta deformación plástica a la que fueron sometidos los polvos durante el proceso de aleado mecánico. En la Figura N°4.9 se observa la variación del tamaño de cristalita aparente, obtenido mediante el método de Scherrer (Cullity, 1956) de la solución sólida rica en Ag en función del tiempo de molienda. Se observa que el tamaño de cristalita se reduce de 180 a 79 Å durante los primeros 30 minutos de molienda, para permanecer prácticamente inalterado al incrementarse el tiempo de aleado mecánico. Este resultado indica que se ha alcanzado un equilibrio entre los procesos de deformación plástica, lo cual tiende a disminuir el tamaño de cristalita, y los procesos de recuperación y recristalización, que tienden a incrementar el tamaño de cristalita (Ecker & Holzer, 1992).

Figura N°4.7 Evolución del pico correspondiente al plano (220) de la solución sólida rica en Ag en función del tiempo de aleado mecánico.

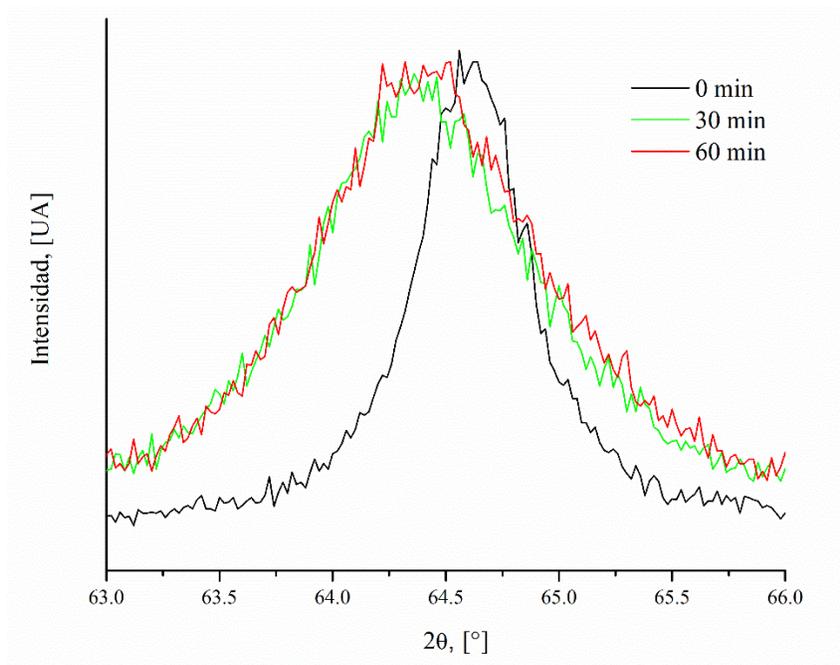


Figura N°4.8 Evolución del parámetro de celda unitaria de la solución sólida rica en Ag en muestras sometidas a diferentes tiempos de aleado mecánico.

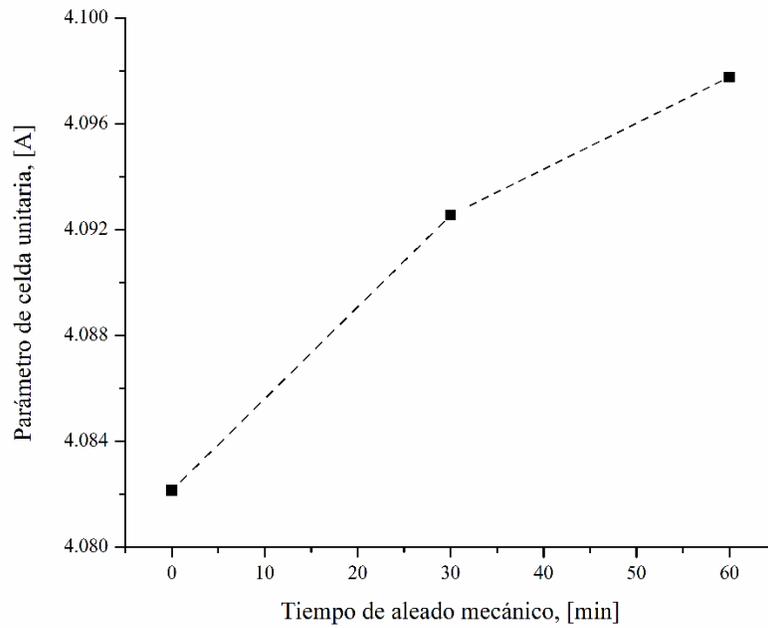
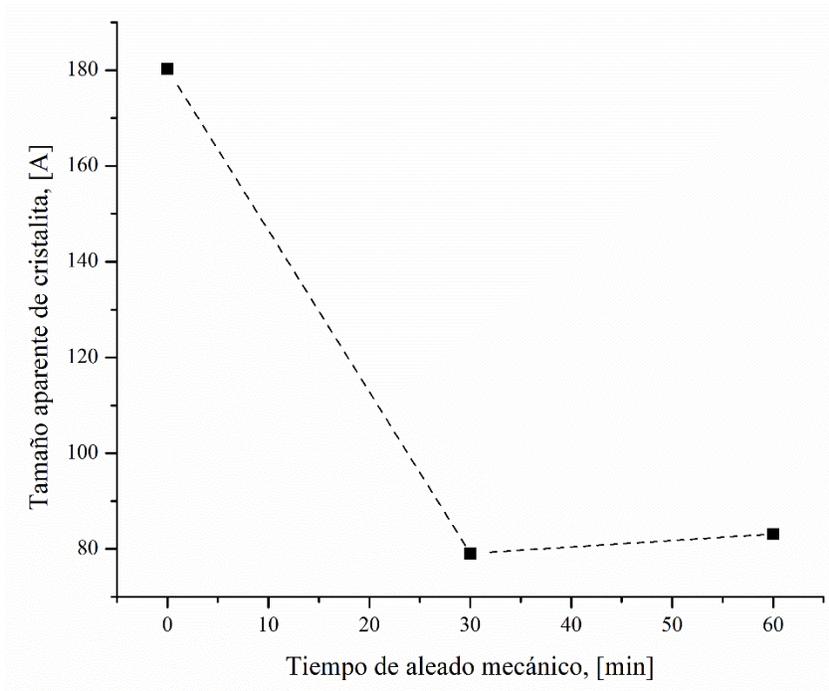


Figura N°4.9 Evolución del tamaño de cristalita promedio de la solución sólida rica en Ag en muestras sometidas a diferentes tiempos de aleado mecánico.



4.1.2.3 Homogeneidad química

En las Figuras N°4.10 y 4.11 se puede observar los mapeos elementales por EDX de las muestras preparadas metalográficamente sometidas a aleado mecánico durante 30 y 60 minutos. Para los polvos sometidos a 30 minutos de molienda se observan zonas ricas en Zn, ratificando la presencia del intermetálico AgZn detectado mediante difracción de rayos X. Al aumentar el tiempo de molienda, se aprecia una distribución homogénea tanto del Zn como del Sn en la matriz de Ag, corroborando la formación de una solución sólida entre estos elementos.

Figura N°4.10 Mapeo elemental por EDX en polvos sometidos a 30 minutos de aleado mecánico.

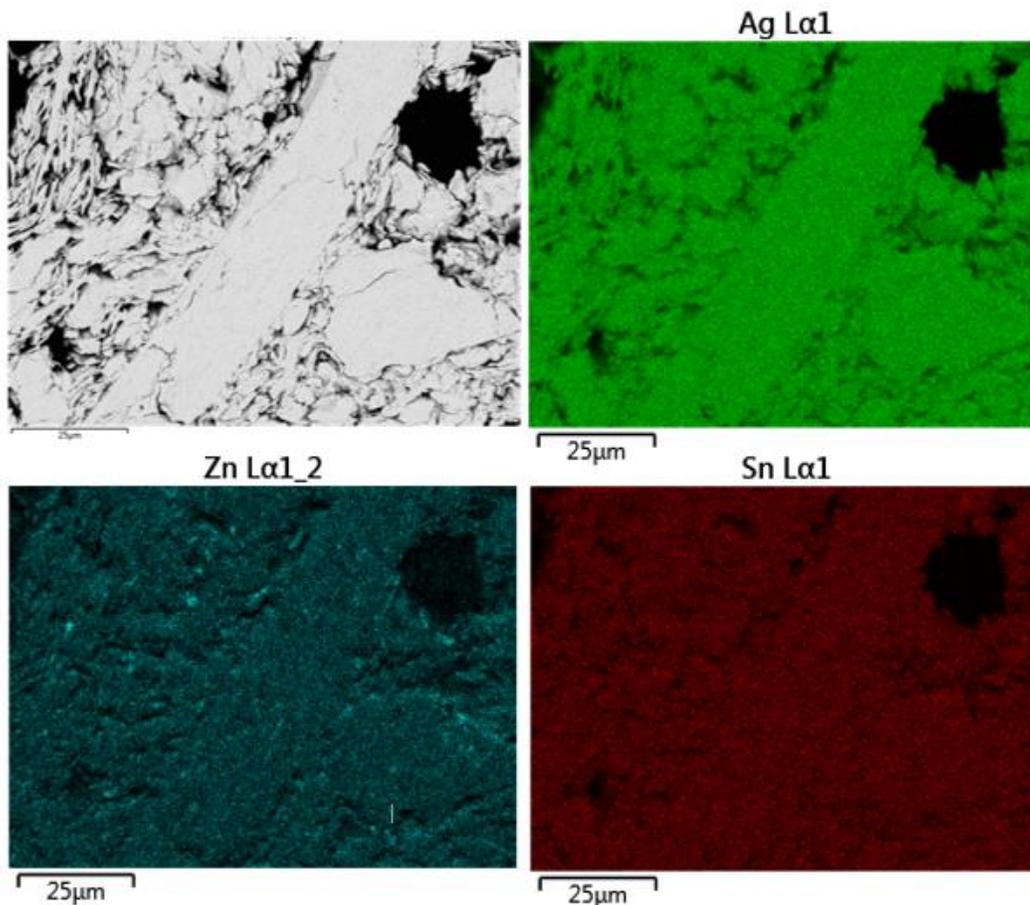
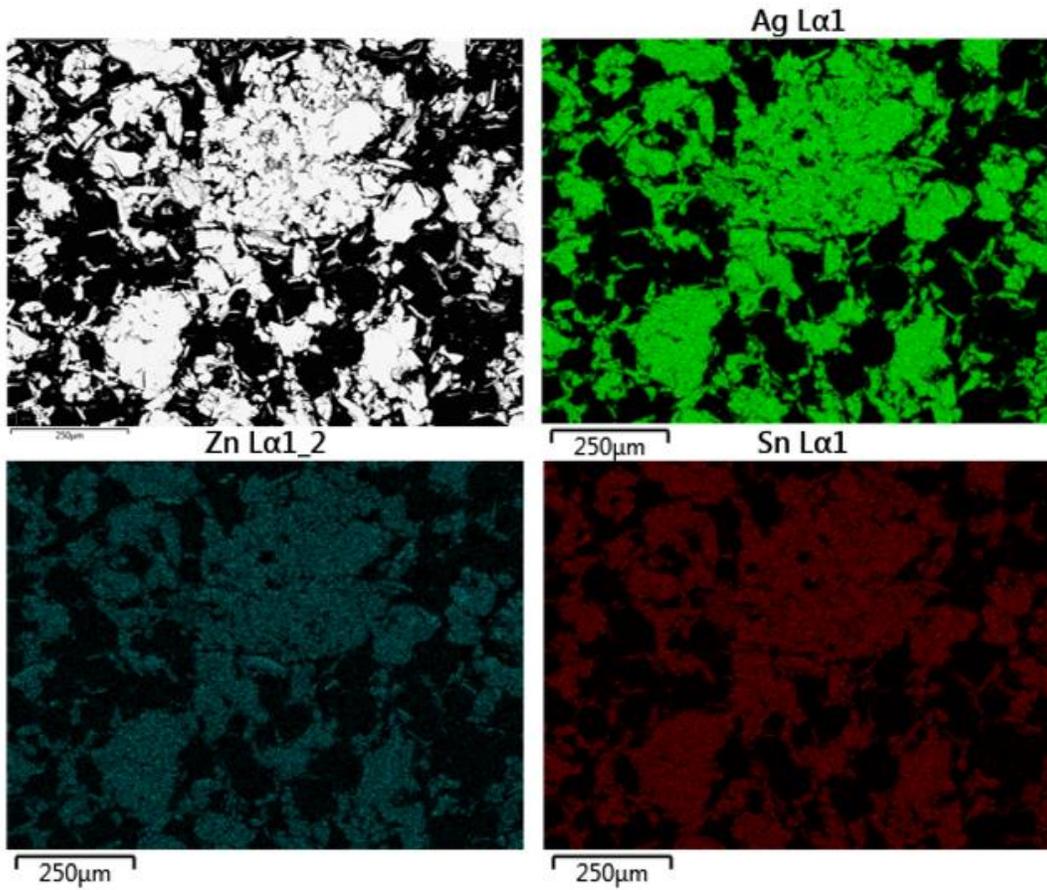


Figura N°4.11 Mapeo elemental por EDX en polvos sometidos a 60 minutos de aleado mecánico.



4.2 Objetivo específico N°2

Establecer el efecto del tiempo de molienda reactiva en caliente sobre la cinética de oxidación de una solución sólida Ag – 6% Sn (% en masa) – 6% Zn (% en masa) bajo atmósfera de aire.

4.2.1 Evolución microestructural de la solución sólida durante el proceso de molienda reactiva en caliente

La Figura N°4.12 presentan los difractogramas de rayos X correspondiente a las muestras con diferentes tiempos de molienda reactiva en caliente a una temperatura de 50°C. No se detectan cambios apreciables a nivel de difracción de rayos X, sin embargo, si analizamos con más detenimiento la difracción de rayos X el plano (220) de la solución rica en Ag (Figura N°4.13), se aprecia un corrimiento gradual hacia ángulo mayores. Este corrimiento se incrementa con el tiempo de molienda reactiva, hasta alcanzar posiciones cercanas a la difracción de la Ag pura a los 360 minutos de proceso.

Figura N°4.12 Difractograma de los polvos sometidos a molienda reactiva a 50 °C en molino Atritor.

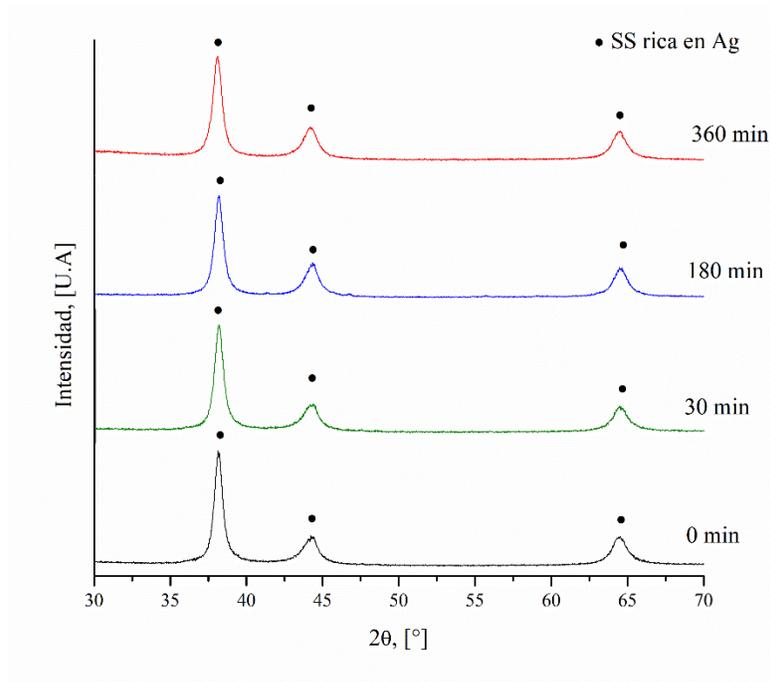
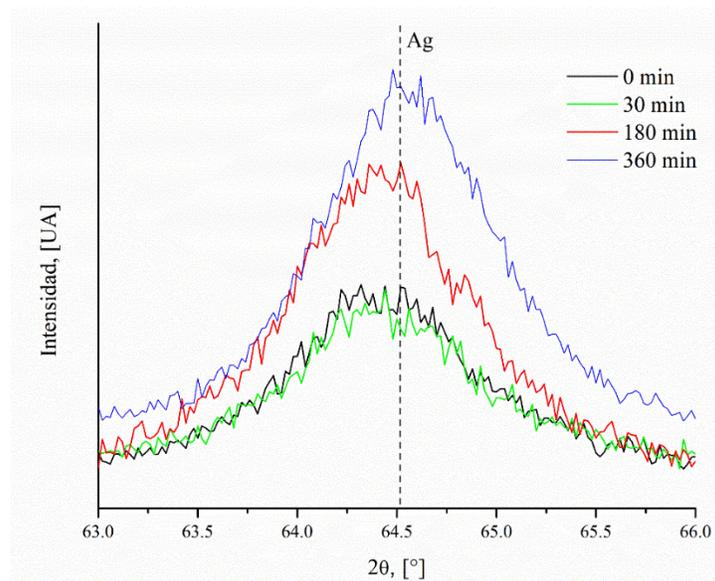
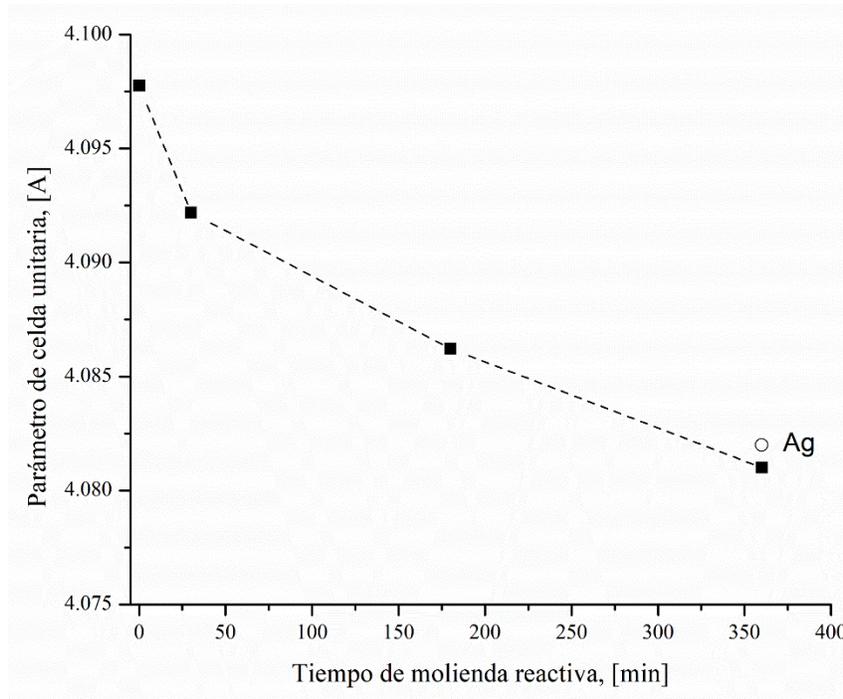


Figura N°4.13 Evolución del pico correspondiente al plano (220) de la solución sólida rica en Ag con diferentes tiempos de molienda reactiva a 50°C.



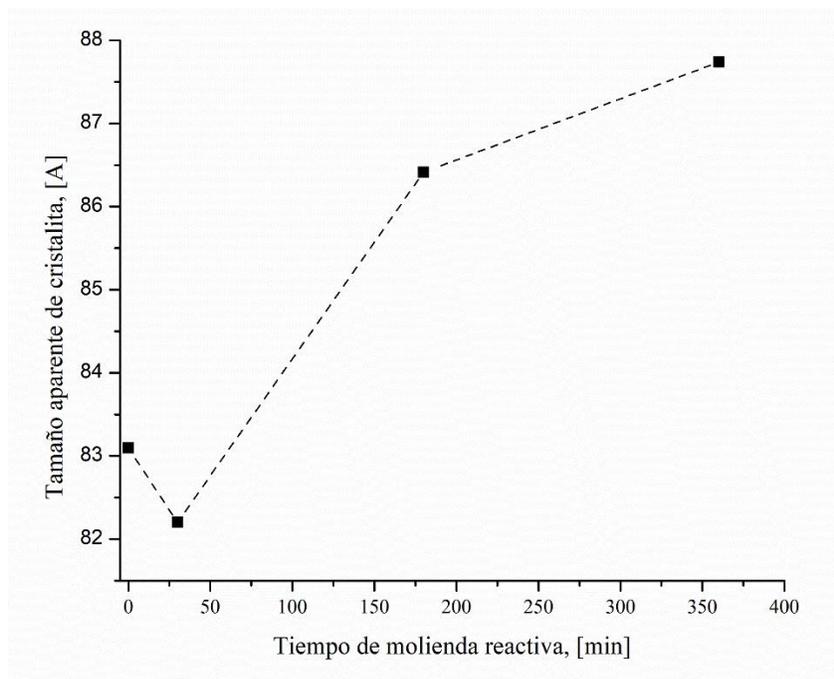
La Figura N°4.14 presenta la variación del parámetro de celda unitaria de la solución sólida rica en Ag en función del tiempo de molienda reactiva en caliente. Se observa una fuerte reducción del parámetro de celda durante los primeros 30 minutos de molienda. Posterior a este tiempo, la velocidad de reducción disminuye permaneciendo prácticamente constante, hasta alcanzar aproximadamente el parámetro de celda unitaria de la Ag pura. La fuerte reducción inicial del parámetro de celda unitario estaría relacionada con la pérdida preferencial de Sn producto de su oxidación en los primeros tiempos de molienda, ya que este elemento presenta un mayor volumen atómico ($27,65 \text{ \AA}^3$) en comparación al Zn ($15,24 \text{ \AA}^3$) y la Ag ($17,06 \text{ \AA}^3$). Para comprobar la hipótesis planteada se recomienda realizar en trabajos futuros pruebas de microscopia electrónica de transmisión a las muestras bajo estudio. El hecho de que el parámetro de celda unitaria de la solución sólida haya alcanzado valores cercanos al de la Ag pura, es un indicativo que durante el proceso de molienda reactiva se logró oxidar la mayor parte del Sn y Zn presente en la solución sólida. El motivo de que no haya sido posible la detección de los óxidos de Zn y Sn mediante difracción de rayos X, puede estar relacionado con su pequeño tamaño y baja cantidad relativa.

Figura N°4.14 Evolución del parámetro reticular de la solución sólida Ag de muestras sometidas a diferentes tiempos de molienda reactiva en caliente. Adicionalmente, se grafica el parámetro de celda unitaria de la Ag pura.



La Figura 4.15 presenta la variación del tamaño de cristalita aparente de la solución sólida rica en Ag en función del tiempo de molienda reactiva. Se aprecia que durante los primeros 30 minutos del proceso, se genera una leve reducción del tamaño de cristalita desde 83 a 82 Å. Lo anterior podría explicarse considerando la severa deformación plástica a que están sometidos los polvos durante el proceso de molienda reactiva, cuyo efecto estaría contrarrestado en cierto grado por los procesos de recuperación / recristalización experimentados por el material producto de la alta temperatura a la cual se está efectuando la molienda (50°C). Posterior a este tiempo, se verifica un incremento paulatino del tamaño de cristalita, hasta alcanzar los 88 Å a los 360 minutos de molienda reactiva. Este incremento del tamaño de cristalita estaría relacionado con la pérdida de soluto desde la solución sólida, debido a la oxidación del Sn y Zn, lo cual reduce la temperatura de recristalización de los polvos, alterando el equilibrio entre los procesos de deformación plástica y recuperación / recristalización del material. Similares resultados fueron reportados por nuestro Guzmán et al. para el sistema Ag-Zn sometido a molienda reactiva en caliente (Guzmán, 2012).

Figura N°4.15 Evolución del tamaño de cristalita promedio de la solución sólida rica en Ag de muestras sometidas a diferentes tiempos de molienda reactiva.



Con el objeto de cuantificar la cantidad de óxidos producidos durante el proceso de molienda reactiva en caliente, se analizaron los polvos mediante espectroscopia infrarroja (FTIR). Sin embargo, no se obtuvo una señal medible. Lo anterior estaría relacionado a factores asociados principalmente a la tonalidad oscura que presentan estas muestras (Figura N°4.16(a)). Para comparación se realizaron mediciones a polvos de ZnO y SnO₂ comerciales, en donde sí se logró la medición correspondiente (Figura N°4.16(b)).

Figura N°4.16 Muestras para análisis por espectroscopia infrarroja (a) polvo extraído de molienda y (b) muestras de óxidos iniciales.



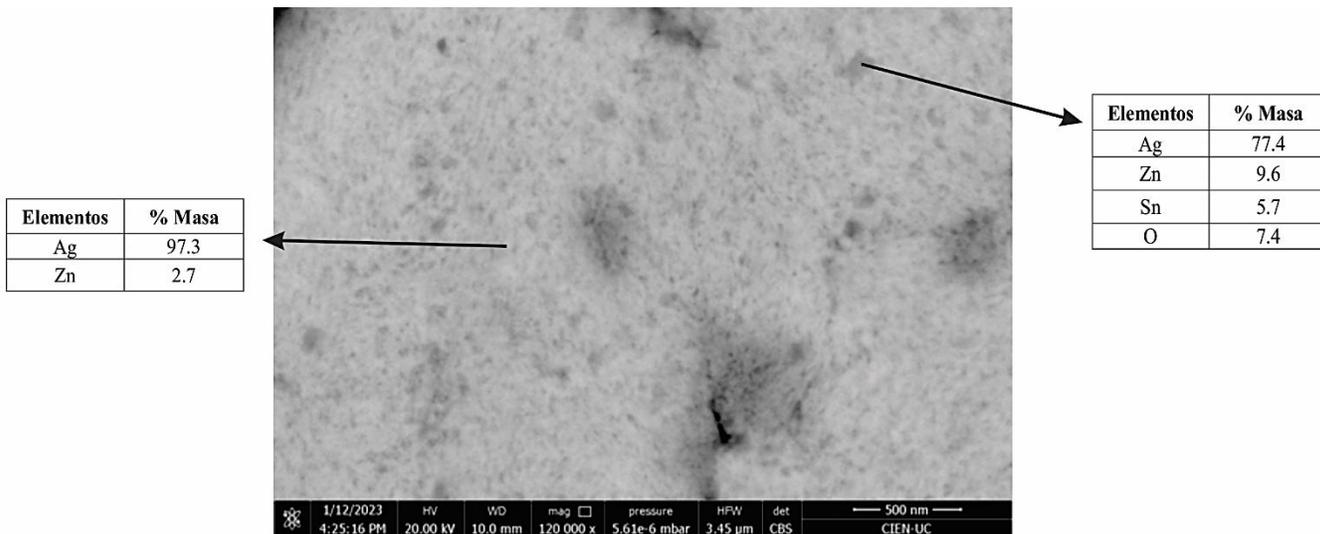
Con el objeto de corroborar la presencia de precipitados producto de la oxidación del Zn y Sn durante el proceso de molienda reactiva en caliente, polvos molidos durante 360 minutos fueron preparados metalográficamente y observados mediante microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FEG-SEM) en modo electrones retrodifundido. Los resultados obtenidos pueden ser apreciados en la Figura N°4.17. Al analizar la imagen, se detectan pequeñas zonas nanométricas de una tonalidad gris oscura embebidas en una matriz de coloración más clara. Con el propósito de determinar la naturaleza de estas zonas, se realizaron análisis puntuales de espectroscopia dispersiva de energía de rayos X. Según estos análisis, las zonas más oscuras presentan una mayor concentración de Zn, Sn y O, en relación la matriz de tonalidad más clara.

Basados en estos resultados, se puede concluir que el proceso de molienda reactiva produce una precipitación nanométrica de óxidos de Zn y Sn en una matriz rica en Ag. La distribución a escala nanométrica de estos óxidos se debería a la baja temperatura utilizada, la cual impide su crecimiento y a la alta deformación plástica a que están sometidos los polvos, lo cual incrementa notablemente los sitios de nucleación heterogénea, ratificándose la hipótesis planteada en el Capítulo I.

Adicionalmente, se comprueba que la ruta de síntesis que integra aleado mecánico seguido de un proceso de molienda reactiva, puede generar polvos con una distribución

nanométrica de óxidos de Sn y Zn en una matriz rica en Ag, propicios para ser utilizados en la manufactura de materiales para contacto eléctrico.

Figura N°4.17 Micrografía FEGSEM de una muestra después de los 360 minutos de procesamiento aleado mecánico-molienda reactiva en caliente con magnificación de **120000X**.



CAPITULO V Conclusiones

Se presentan de las principales conclusiones establecidas en base a los resultados obtenidos:

- En cuanto a la evolución morfológica de los polvos durante el proceso de aleado mecánico, se determinó que estos pasan desde una morfología tipo flakes (30 minutos) a un conglomerado equiaxial (60 minutos) producto de la alta deformación plástica a que están sometidos durante el proceso de molienda.
- En relación a la evolución microestructural de los polvos de Ag, Sn y Zn durante el proceso de aleado mecánico, se estableció que durante los primeros 30 minutos de molienda se propicia la aparición de los compuestos intermetálicos AgZn y Ag₃Sn. Posteriormente, al incrementar el tiempo de aleado mecánico a 60 minutos, estos compuestos se desestabilizan para dar paso a una solución sólida homogénea Ag-Sn-Zn con un tamaño de cristalita del orden de los 80 Å.
- En cuanto al proceso de molienda reactiva en caliente de la solución sólida Ag-Sn-Zn, se estableció que el aumento del tiempo de proceso incrementa la oxidación de Sn y el Zn. Se presume que el primer elemento que abandona la solución sólida es el Sn, debido a la fuerte reducción del parámetro de celda unitaria de la solución sólida en los primeros tiempos de molienda. Posteriormente, la velocidad de reducción del parámetro de celda disminuye presumiblemente debido a la oxidación preferencial del Zn en esta etapa del proceso. En este sentido, no fue posible cuantificar directamente la presencia de los óxidos de Sn y Zn mediante espectroscopia infrarroja ni difracción de rayos X.
- En relación a la microestructura generada como resultado del proceso de molienda reactiva en caliente, se comprobó mediante microscopia electrónica de barrido de emisión de campo, que el proceso de molienda, produce polvos con una distribución homogénea de óxidos de Sn y Zn a escala nanométrica embebidos en una matriz rica en Ag, propicios para ser utilizados en la manufactura de materiales para contacto eléctrico.

CAPITULO VI Recomendaciones

Se recomienda en trabajos futuros establecer una metodología para cuantificar la presencia de óxidos en forma directa durante el proceso de molienda reactiva, de modo de estudiar a fondo la cinética de la reacción. Adicionalmente, se sugiere confeccionar materiales para contacto eléctrico a partir de los polvos producidos mediante molienda reactiva en caliente, de modo de evaluar sus propiedades eléctricas y mecánicas al ser expuestos a la acción del arco eléctrico.

CAPITULO VII Referencias

- Acero García, J. (2003). Caracterización de polvos metálicos.
- Braunovic, M., & Konchits, V. (2006). Electrical contacts. London: Taylor & Francis Group.
- Chen, J., Feng, J., Xiao, B., Zhang, K. H., Du, Y. P., Hong, Z. J., & Zhou, R. (2010). Interface structure of Ag/SnO₂ nanocomposite fabricated by reactive synthesis. *Journal of Materials Science & Technology*, 26(1), 49-55.
- Cullity, B. D. (1956). *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing.
- Diario Oficial Unión Europea, Reglamento (UE) N°494 / 2011 Del Reglamento Europeo Y Del Consejo, 20 Mayo 2011.<http://inforeach.gencat.cat/pdf/20173505.pdf> (21-10-2011).
- Eckert, J., Holzer, J. C., Krill, C. E., & Johnson, W. L. (1992). Structural and thermodynamic properties of nanocrystalline fcc metals prepared by mechanical attrition. *Journal of Materials Research*, 7(7), 1751-1761.
- EraRelmo. (2022,). ¿Qué es un contactor y cómo funciona? Era&Relmo. <https://www.erarelmo.com/post/contactores-electricos>.
- EMAX - Molino de bolas de alta energía - Retsch. (s. f.). <https://www.retsch.es/es/productos/molienda/molinos-de-bolas/emax/>.
- Finder S.p.A. (2021b, abril 20). Material de los contactos ¿Por qué importa? | Findernet. Findernet. <https://www.findernet.com/es/panama/news/material-de-los-contactos-por-que-importa/>.
- Guzmán, D., Aguilar, C., Rojas, P., Criado, J. M., Diáñez, M. J., Espinoza, R., Martínez, C. (2019). Production of Ag-ZnO powders by hot mechanochemical processing. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 29(2), 365-373.
- Guzmán, D., González, F., Muranda, D., Aguilar, C., Guzmán, A., Soliz, Á., ... & Castro, F. (2023). Fabricación y comportamiento de erosión por arco de materiales de contacto eléctrico Ag-SnO₂-ZnO. *Materiales*, 16 (10), 3618.
- Guzmán, D., Navea, L., Troncoso, L., Aguilar, C., Ordoñez, S., Serafini, D., Tapia, P. (2012). Estudio de la obtención de polvos de una aleación Ag-ZnO mediante aleado mecánico y molienda reactiva, para uso en contactores eléctricos. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 32(2), 195-201.
- Guzman, D., Rivera, O., Aguilar, C., Ordoñez, S., Martinez, C., Serafini, D., Rojas, P. (2013). Mechanical alloying and subsequent heat treatment of Ag-Zn powders. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23(7), 2071-2078.

- Guzmán, D., Munoz, P., Aguilar, C., Iturriza, I., Lozada, L., Rojas, P. A., Martinez, C. (2014). Synthesis of Ag–ZnO powders by means of a mechanochemical process. *Applied Physics A*, 117(2), 871-875.
- Guzman, D. 2019. Proceso de obtención de polvos de aleación plata-óxido de cinc (Ag-ZnO) y estructura monolítica sinterizada para fabricar componentes eléctricos (CL. Patent No. WO/2019/178706).
- Goldstein, J. Newbury, D. Michael, J. Ritchie, N. Scott, J. 2017, *Scanning Electron Microscopy And X-Ray Microanalysis*. S.L.
- Huamán Aguirre, A. A. (2015). Producción de nanopartículas de dióxido de titanio por molienda húmeda: caracterización y aplicación a celdas solares sensibilizadas con colorante.
- Joshi P, Murti N, Gadgeel V, Kaushik V, Ramakrishana P. J. *Mater. Sci. Lett.* 1995; (14): 1099-1101.
- Joshi, P. B., Rao, V. J., Rehani, B. R., & Pratap, A. (2007). Silver-zinc oxide electrical contact materials by mechanochemical synthesis route.
- Tsuji K, Inada H, Kojima K, Satoh M, Higashi K, Miyunami K, Tanimura S. *J. Mater. Sci.* 1992; (27): 1179-1183.
- Martín, J. C., & García, M. P. (2009). *Automatismos industriales*. Madrid: Editex S.A.
- Meng F, Lu J, Zhu Y, Lu N, Chen Z, Huang Q. *Rare Met.* 2008; (27): 18-21.
- Meng F, Lu J, Lu N, Chen Z, Chen Q. *J. Zhejiang Univ. Sci. A* 2007; (8): p. 449-452.
- Microscopía Electrónica: Aplicaciones A La Cristalografía - Pdf Free Download. (S. F.).
- Molino de bolas - 8000D. (s. f.). SPEX SamplePrep - de laboratorio. <https://www.medicalexpo.es/prod/spex-sampleprep/product-105194-871613.html>.
- Molino de bolas planetario PM 100 - RETSCH - granulometría más alta. (s. f.). <https://www.retsch.es/es/productos/molienda/molinos-de-bolas/molinos-planetarios-bolas-pm-100/>.
- Lorrain, N., Chaffron, L., Carry, C., Delcroix, P., & Le Caër, G. (2004). Kinetics and formation mechanisms of the nanocomposite powder Ag–SnO₂ prepared by reactive milling. *Materials Science and Engineering: A*, 367(1-2), 1-8.
- Lutterotti, L., & Matthies, S. (1997). Combined texture and structure analysis of deformed limestone from neutron diffraction spectra. *Journal Appl. Phys.*, 594-600.

- Patel, RP, Patel, MP y Suthar, AM (2009). Tecnología de secado por atomización: una descripción general. *Revista india de ciencia y tecnología*, 2 (10), 44-47.
- Pérez París, A. (2003). Relés electromagnéticos y electrónicos. Parte I: relés y contactores. *Vivat Academia. Revista de Comunicación*, 50, 1–24.
- Pro, R. H., & Form-ad, L. (2022). *Adiveter Registra Su Huella Ambiental Corporativa*.
- Rieder, W., & Weichsler, V. (1991, October). Make erosion mechanism of Ag/CdO and Ag/SnO₂ contacts. In *Electrical Contacts-1991 Proceedings of the Thirty-Seventh IEEE HOLM Conference on Electrical Contacts* (pp. 25-32). IEEE.
- Rodríguez, W., García, P. A., & Fajardo, A. (2016). Aplicaciones de técnicas espectroscópicas para el análisis de suelos. *Revista Facultad de Ciencias Básicas*, 12(2), 228-251.
- Sam E. Allen & Eric Streicher. (1998). “The effect of microstructure on the electrical performance of Ag-WC-C contact materials”, *Ami Doduco, IEEE*, páginas 276 a 285.
- Serway, R. Jewett, J., “Física para Ciencias e Ingeniería”, Volumen I, Sexta Edición, Thomson Editores.
- SEM. (s. f.). <http://www.pucv.cl>. de <https://www.pucv.cl/uuaa/asistencia-tecnica-y-capacitacion-instituto-de-quimica/sem>.
- Serway, R. A., & Jewett, J. W. (2009). *Física para ciencias e ingeniería con física moderna*. Cengage Learning Editores., Volumen I, Sexta Edición, Thomson Editores.
- Suryanarayana, C. (2004). *Mechanical Alloying and Milling*. New york: Marcel Dekker.
- Suryanarayana, C., & Grant, M. (1998). *X-Ray Diffraction A Practical Approach*. New York: Springer.
- Wu C, Yi D, Chen J, Li J, Liu H, Wang B, Fang X. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 2007; (17): 262-266.
- Zoz, H., Ren, H., & Späth, N. (1999). Improve Ag-SnO₂ Electrical Contact Material Produced by Mechanical Alloying. *METALL-BERLIN-*, 53, 423-428.
- Zhou, W., & Wang, Z. L. (2007). *Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications*. Springer science & business media.

CAPITULO VIII Anexos

8.1 Anexo A

A continuación, se identifican los diferentes equipos utilizados en esta investigación.

8.1.1 Laboratorio de metalografía

Figura N°8. 1 Molino Emax.

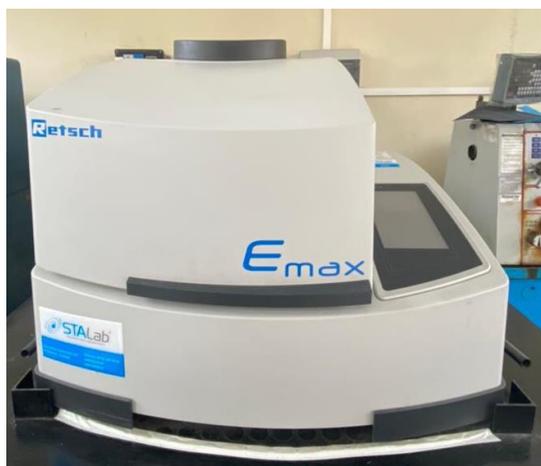


Figura N°8. 2 Balanza analítica Denver Instrument TP-214.



