



Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C.

División de Estudios de Posgrado

“Síntesis en el estado sólido de nanocompósitos base  
Aluminio y Análisis Microestructural y Mecánico”

TESIS

QUE COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE:

**DOCTOR EN CIENCIAS DE MATERIALES**

PRESENTA:

**Audel Santos Beltrán**

**DIRECTORES DE LA TESIS:**

**DR. ROBERTO MARTINEZ SANCHEZ**

**DR. ALBERTO DIAZ DIAZ**

CHIHUAHUA, CHIH., NOVIEMBRE 2006

## AGRADECIMIENTOS

*En primer lugar, a Dios por permitir que mis sueños y proyectos se hicieran realidad.*

*A mis padres Avelino y Ma. De los Ángeles a mis hermanos Omar, Susy y Miriam por ofrecerme su apoyo incondicional.*

*Al Dr. Jesús González por brindarme la oportunidad de participar en una de las instituciones más exitosas y prometedoras de nuestro país, como lo es el CIMAV.*

*A mis maestros: Dr. Luis Fuentes, Dr. Eduardo Herrera, Dr. Alejandro López y Dr. Alberto Díaz por los conocimientos y consejos que me otorgaron.*

*A mis sinodales: Dr. Horacio Flores, Dr. Mario Miki, Dr. Miguel A. Neri Dr. Carlos Martínez y Dr. Alberto Villafañe por sus acertadas sugerencias para mejorar la tesis.*

*A los técnicos:, M.C. Francisco Paraguay, Dra. Hilda esparza, M.C. Miriam Moreno, M.C. Silvia Miranda, M.C. Enrique Torres, Ing. Pedro Castillo, M.C.. Raúl Ochoa, Ing. Arturo Hernández, M.C. Adan Borunda, M.C. Víctor Orozco, M.C. Ivanovich Estrada, Dr. Oscar Ayala, M.C. Caleb Carreño, M.C. Daniel Lardizabal, Ing. Wilber Antunez y Ing. Roal Torres por su valiosa ayuda en la realización de este proyecto.*

*Al personal de posgrado: Dr. Erasmo Orrantia, Lic Stockton, Vivi, y Mari por las atenciones que han tenido conmigo.*

*A mis compañeros de generación, quienes me ayudaron constantemente: Norma, Lulú, Raúl Sandoval, José y Edith, Héctor, Luis García, Claudia López, Francisco, Ma. Eugenia, Luis Mendoza y Abel.*

*Quiero hacer un agradecimiento especial al Dr. Roberto Martínez y Dr. Alberto Díaz, por su tiempo, confianza e interés demostrados mediante el otorgamiento de su ayuda oportuna, y libertad suficiente para llevar a cabo el desarrollo y culminación de mi tesis.*

*Por último, mi mayor agradecimiento a Verónica mi esposa y mis hijos Diana, Misael y Marlene que con su comprensión y cariño me han alentado a seguir adelante en la realización de mis grandes anhelos*

**“Síntesis en el estado sólido de nanocompuestos base  
Aluminio y Análisis Microestructural y Mecánico”**

## Indice

<b>I. Introducción.....</b>	<b>6</b>
<b>II. Marco teórico.....</b>	<b>8</b>
<b>1. Tipos de compósitos.....</b>	<b>8</b>
<b>2. Rutas de fabricación de compósitos de matriz metálica.....</b>	<b>9</b>
<b>3. El proceso de Aleado-Molienda Mecánica.....</b>	<b>11</b>
3.1. Fabricación de Compósitos a través de AM/MM.....	12
3.2. Fabricación de materiales nanocristalinos por MM.....	13
<b>4. Factores importantes en el AM/MM.....</b>	<b>13</b>
4.1 El Molino.....	13
4.2. La atmósfera de molienda.....	14
4.3. Razón de peso de medio de molienda-polvo.....	14
4.4. Selección de los agentes de control de proceso.....	14
4.5. Selección de la intensidad de molienda.....	15
<b>5. Compósitos base Al endurecidos por dispersión.....</b>	<b>16</b>
5.1. Características de los materiales endurecidos por dispersión.....	16
5.2. Endurecimiento por frontera de grano.....	17
5.3. Endurecimiento por dispersión.....	17
<b>6. Procesos post molienda de los polvos compósitos.....</b>	<b>19</b>
6.1. Tratamiento de polvos.....	19
6.2. Compactado o densificado.....	20
6.3. Enlace de partícula en el estado en verde.....	21
6.4. Sinterizado.....	21
<b>7. Análisis de los picos de difracción de rayos-X.....</b>	<b>23</b>
7.1. Tamaño de de cristalita.....	24
7.2. Microdeformación.....	24
7.3. El método Rietveld.....	25
7.4. El Programa CMWP.....	26
<b>8. La técnica de EELS.....</b>	<b>27</b>
<b>9. Objetivo del proyecto e hipótesis.....</b>	<b>29</b>
9.1 Objetivo del proyecto.....	29
9.2. Objetivos particulares.....	29
9.3 Hipótesis.....	29
<b>III. Metodología experimental.....</b>	<b>30</b>
<b>1. Fabricación del compósitos a través de AM.....</b>	<b>30</b>
<b>2. Caracterización a través de Microscopía.....</b>	<b>30</b>
<b>3. Pruebas Mecánicas de Compresión, Microdureza y Densidad. ....</b>	<b>30</b>
<b>4. Análisis de difracción de rayos X.....</b>	<b>31</b>
<b>5. Adquisición de espectros de EELS.....</b>	<b>35</b>
<b>IV. Resultados y Discusión.....</b>	<b>37</b>
<b>1. Determinación del esfuerzo de cedencia (<math>\sigma_y</math>).....</b>	<b>37</b>
1.1 Experimentación.....	37
1.2. Resultado de las pruebas mecánicas.....	37

<b>2 Efecto de la temperatura y tiempo de molienda.....</b>	<b>40</b>
2.1. Experimentación.....	40
2.2. Resultado de las pruebas mecánicas.....	41
2.3. Pruebas de densidad relativa (DR).....	45
<b>3. Análisis del efecto de la temperatura.....</b>	<b>47</b>
3.1. Experimentación.....	47
3.2. Resultados de microdureza.....	48
3.3. Medición de la Densidad Relativa.....	51
3.4. Resultados de compresión.....	52
<b>4. Microestructura.....</b>	<b>55</b>
4.1. Análisis de la microestructura de la mezcla C-Cu.....	55
4.2. Análisis de la microestructura en la condición de molidos.....	57
4.3. Determinación del tamaño de partícula.....	58
4.4. Microestructura de los compósitos sinterizados.....	62
<b>5. Caracterización por difracción de rayos X.....</b>	<b>64</b>
5.1. Experimentación.....	64
5.3 Resultado del análisis de Rietveld.....	66
5.4 Resultado del análisis de Rietveld.....	69
<b>6. Resultados de Fuerza Atómica.....</b>	<b>70</b>
<b>7. Análisis a través de MET.....</b>	<b>73</b>
7.1. Determinación del tamaño de cristalita.....	73
7.2 Análisis de partículas.....	75
<b>8. Propiedades mecánicas.....</b>	<b>78</b>
8.1. Determinación del efecto del tamaño de cristalita.....	78
8.2. Determinación del efecto de la dispersión de partículas.....	80
8.3. Magnitud del espaciamiento interpartícula.....	82
<b>9. Análisis de los compósitos después de sinterizar.....</b>	<b>85</b>
9.1 Resultados del Análisis de Difracción de Rayos X.....	85
9.2 Análisis de alta resolución.....	85
9.3 Análisis de los compósitos con alto contenido de C.....	90
<b>10. Análisis de EELS.....</b>	<b>91</b>
<b>11. Análisis general de resultados.....</b>	<b>95</b>
<b>12. Recomendaciones.....</b>	<b>97</b>
<b>13. Conclusiones:.....</b>	<b>98</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>99</b>

## Resumen

Se empleo polvo de Al y diferentes cantidades de C-Cu para producir "polvos de nanocompositos de aluminio" (NCA) empleando aleado y molienda mecánica. Se llevaron a cabo pruebas de microdureza de los polvos NCA compactados para evaluar las propiedades mecánicas en la condición de molido y a diferentes temperaturas de sinterizado. Se determinó que los valores obtenidos son considerablemente más altos que los que presenta el Aluminio puro procesado bajo las mismas condiciones. Se llevaron a cabo pruebas de compresión para determinar el esfuerzo de cedencia ( $\sigma_y$ ) de los NCA sinterizados a diferentes temperaturas. Los compósitos con altos contenidos de C-Cu y sinterizados a 350°C presentan esfuerzos  $\sigma_y$  que son comparables a los compósitos endurecidos por dispersión de partículas de  $Al_4C_3$ . Incluso, los valores obtenidos son más altos que los observados en las aleaciones comerciales de aluminio de la serie 7000. Se ha determinado que las partículas de C y el tamaño de cristalita son los principales responsables del endurecimiento de los NCA. Las partículas de grafito fueron caracterizadas empleando análisis de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM). La distribución del tamaño de cristalita y la densidad de dislocaciones se obtuvieron a partir de los análisis de difracción de rayos X empleando el programa CMWP. Los resultados obtenidos de tamaño de cristalita se compararon con los obtenidos de microscopía electrónica de barrido (MEB), de transmisión y (MET) de fuerza atómica (FA). La contribución por tamaño de cristalita y por dispersión de partículas al endurecimiento de la matriz del Al fue modelada empleando las ecuaciones de Orowan y Hall-Petch respectivamente. Se encontró que existe una relación directa entre las propiedades mecánicas y la cantidad nominal de C-Cu. Aparentemente el Cu actúa de dos maneras principalmente: integrando y/o disminuyendo el tamaño de las partículas de grafito (para una cierta cantidad de C). Se encontró además que en los materiales Al-C (sin contenido de Cu), el tamaño de cristalita es el principal factor de endurecimiento.

Los polvos NCA compactados y sinterizados a 550°C fueron caracterizados a través de MEB y MET. Los análisis revelaron una estructura nanocristalina (tamaño de cristalita de ~100nm) y la presencia nanofibras de  $Al_2O_3$ . La formación de las nanofibras de alumina proviene de la reacción entre Al, O y C. El oxígeno viene de la capa óxido de las partículas de polvo del Al la cual se rompe y se introduce a la estructura del Al durante el proceso de molienda. Estas nanofibras dispersas en la matriz del Al corresponden a la fase metaestable  $Al_2O_3$ - $\delta$  de acuerdo con los análisis de HRTEM llevados a cabo en las nanofibras. Aparentemente la alumina cambia de la fase  $\alpha$  a la fase  $\delta$  durante el proceso de sinterización. Este cambio de fase se corroboró mediante análisis de EELS llevados a cabo en las nanofibras de Alumina. Este tipo de partículas contribuyen a mantener la dureza de los NCA a altas temperaturas.

## Abstract.

Al powder and different quantities of C-Cu mixtures were employed to produce aluminum powder nanocomposites (ANC) by using mechanical milling and alloying. Microhardness test were carried out to evaluate the mechanical properties of the ANC in the as milled condition and at different temperatures of sintering. It was determined that the values found are considerably higher than pure Al processed under the same condition. Compression test were carried out to determine the yield Stress ( $\sigma_y$ ) of the ANC sintered to different temperatures. The composites with high content of C-Cu and sintered to 350°C shown yield Stress ( $\sigma_y$ ) values which are comparables to the  $Al_4C_3$  particles dispersion strengthened composites. In fact, these results are higher than the observed in commercial aluminum alloys of 7000 series. It has been determined that the C particles and the crystallite size are the main responsible of the ANC strengthening. The graphite particles were characterized by using high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) analyses. The crystallite size distribution and the dislocation density were obtained from X ray diffraction analyses by using CMWP program. The grain size results obtained were compared with scanning electron microscopy (SEM), of transmission (TEM) and atomic force (AF) observations. The strengthening contribution of both particle dispersion and crystallite size was modeled by using Orowan and Hall-Petch equations respectively. We found that there is a direct relationship between the mechanical properties and the nominal amount of C-Cu content. At seem, the Cu act in two ways mainly: as C nanoparticles integrating and/or diminishing the graphite particles (for a certain amount of C). We found also that for the materials (without Cu content), the crystallite size is the main strengthening factor. The ANC compacted and sintered at 550°C were characterized SEM and MET. The analyses revealed a nanocrystalline structure (crystallite size ~100 nm) and  $Al_2O_3$  nanofibers presence. The alumina formation came of the reaction between Al, O and C. The Oxygen came from the Al oxidized powders, which is broken and is incorporated into the Al matrix during the milling. These nanofibers in the Al matrix correspond to the  $Al_2O_3$ - $\delta$  metastable phase in agreement with the HRTEM analyses. At seem the alumina change from  $\alpha$  to  $\delta$  phase during the sintering process. This change of phase was corroborated by means of EELS analyses carried out in the  $Al_2O_3$  nanofibers. At the end of the process it was obtained a nanocomposite in a nanocrystalline state (nano-nanocomposite) dispersion strengthened with C nanoparticles,  $Al_2O_3$ - $\delta$  nanofibers and in smaller quantity  $Al_4C_3$  particles. These kinds of particles contribute to maintain the microhardness at high temperatures.

## I. Introducción

El aluminio es el segundo metal más importante en la industria. La pureza del aluminio utilizado varía desde 99.3 a 99.7%. Es uno de los materiales metálicos más ligeros, con una densidad de sólo  $2.7\text{g/cm}^3$ . El aluminio muestra una estructura ccc (cúbico centrado en las caras), es relativamente dúctil y presenta baja resistencia a la cedencia, debido a esto su utilización está limitada. Afortunadamente, sus propiedades mecánicas pueden ser mejoradas drásticamente por medio de aleación con elementos como cobre, magnesio, manganeso, zinc, plomo y litio. Estas adiciones endurecen al aluminio por solución sólida y por dispersión de precipitados.

La necesidad de incrementar las propiedades mecánicas de las aleaciones de aluminio, ha motivado el estudio de materiales compósitos base Al (Torralba, et al., 2003). Los compósitos de matriz de Al (CMA) reforzados con partículas de cerámica son muy solicitados debido a su baja densidad y alta rigidez específica. Además, estas partículas incrementan significativamente la resistencia al desgaste y a las altas temperaturas. Los CMA pertenecen a la clasificación de compósitos reforzante-partícula. Este grupo de compósitos incluye a los endurecidos por partículas "grandes" o microcompósitos y los materiales endurecidos por dispersión o nanocompósitos. La microestructura de los nanocompósitos, los cuales son el objeto de este proyecto, está formada por una matriz policristalina en la cual se incorporan partículas muy finas (reforzantes) de cerámica (principalmente óxidos, carburos y nitruros). El efecto de endurecimiento de los reforzantes puede ser directo, basado en la obstrucción al movimiento de las dislocaciones de la matriz, e indirecto por el cambio en la microestructura inducido por el conformado (M. Besterci, 2005). Durante el conformado, los reforzantes incrementan la densidad de dislocaciones y promueven la disminución del tamaño de grano. La efectividad de los reforzantes en el endurecimiento depende de su tipo, tamaño, morfología, fracción de volumen y distribución. La resistencia en contra de la disolución y coalescencia es un factor importante en su efecto endurecedor, principalmente a altas temperaturas.

Se pueden utilizar diferentes técnicas en el procesamiento para la producción de CMA, las cuales pueden ser agrupadas en dos rutas principales dependiendo del estado de la matriz durante el proceso de fabricación: ruta líquida y sólida (M K Zurrapa, et al., 2003). La metalurgia de polvos (MP) es un proceso de manufactura de estado sólido capaz de desarrollar una amplia gama de nuevos materiales, microestructuras y propiedades. Por métodos de MP es posible producir CMA únicos, con distribución de partículas reforzantes muy finas, lo cual podría ser imposible por la vía de fundición.



Dentro del proceso de MP existen rutas alternas para sintetizar los CMMA, éstas son, el proceso de aleado mecánico (AM) y el proceso de molienda mecánica (MM). Tales procesos han sido ampliamente reconocidos en la formación de fases metaestables para aplicaciones selectas. De hecho el AM es capaz de producir varias fases estables y metaestables incluyendo soluciones sólidas, fases metaestables cristalinas (de tamaños nanométricos) y cuasicristalinas, fases amorfas, así como compósitos de metal-cerámica (D.L. Zhang, 2003). Los procesos de AM/MM son técnicas convenientes para sintetizar materiales avanzados con propiedades inusuales, debido al refinamiento de la microestructura, aún en sistemas inmiscibles. La técnica del AM se desarrolló originalmente para producir una dispersión fina y homogénea de partículas de óxido en una superaleación base níquel para la producción de súper aleaciones endurecidas por dispersión de óxidos (ODS) (J.S. Benjamín, 1970). El mismo principio puede ser aplicado para producir nanocompósitos de Al endurecidos por dispersión de partículas finas de grafito o de otra naturaleza. Por lo tanto, a través de una combinación de la MP y el AM, una nueva generación de materiales pueden ser producidos.

Las interacciones entre las partículas reforzantes y la matriz incluyen efectos a nivel atómico que son responsables de novedosas propiedades en este tipo de materiales. Utilizando varias técnicas como Espectroscopía de pérdida de Electrones (EELS), Difracción de Rayos X (DRX) y técnicas de microscopía electrónica de transmisión es posible caracterizar esta clase de materiales. EELS es una técnica analítica que puede ser utilizada para obtener información de la estructura, enlaces y propiedades electrónicas de los materiales. Muchas de las propiedades de los materiales recaen en las características fisicoquímicas de las interfaces a nivel atómico. A esta escala, EELS nos permite estudiar precipitados, fronteras de grano, fases internas y otras interacciones atómicas a través de un análisis de la Estructura Fina cerca del Borde (ELNES).

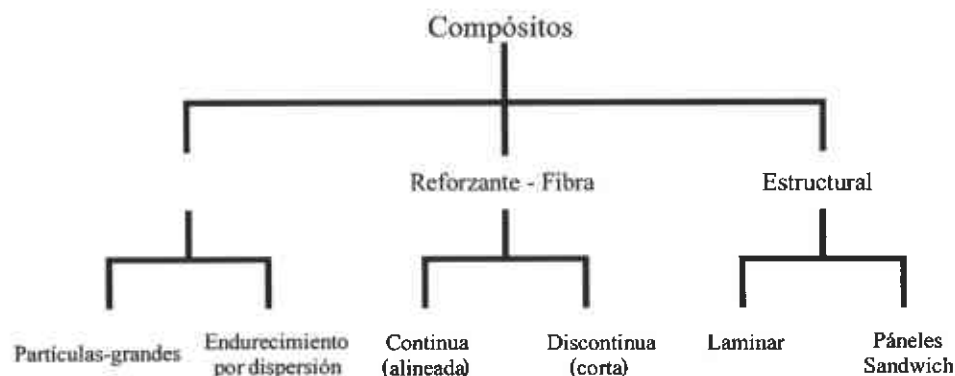
Una de las características distintivas que poseen los materiales preparados via AM es la presencia de altos esfuerzos internos y una estructura nanocristalina. Como resultado de esto, el ensanchamiento de los picos de difracción de rayos-X (DRX) de estos materiales se debe al refinamiento de la cristalita y a las microdeformaciones de la red (además del ensanchamiento instrumental). El análisis de DRX emplea en nanocompósitos fabricados por molienda mecánica para determinar las fases presentes, el parámetro de red, el tamaño de cristalita y las microdeformaciones de red y la densidad de dislocaciones.

## II. Marco teórico

### 1. Tipos de compósitos

Un compósito es un material multifase fabricado en forma artificial, cuya fase constituyente debe ser químicamente disímil y separada por una interfase distinta a la matriz. En el diseño de materiales compósitos, los científicos e ingenieros han combinado ingeniosamente varios metales, cerámicos y polímeros para producir una nueva generación de materiales. La mayoría de estos compósitos han sido creados para mejorar las características mecánicas tales como la rigidez y la resistencia. Muchos materiales compósitos están formados de sólo dos fases; una es la denominada matriz, la cual es continua y rodea a la otra fase que comúnmente se denomina fase reforzante. Las propiedades de los compósitos son una función de las propiedades de las fases constituyentes, sus cantidades relativas, y la geometría de la fase reforzante. La geometría de la fase reforzante significa la forma y el tamaño de las partículas, la distribución y la orientación.

Un esquema simple de la clasificación de los materiales compósitos se muestra en la Figura 1, la cual consta de tres divisiones principales - reforzante/partícula, reforzante/fibra, y compósitos estructurales -.



**Figura 1.** Clasificación general de los materiales compósitos

Los compósitos estudiados en esta tesis pertenecen a la clasificación de reforzante/partícula y específicamente dentro de los compósitos endurecidos por dispersión o nanocompósitos. La diferencia entre los compósitos de partícula grande y los compósitos endurecidos por dispersión se basa en los mecanismos reforzantes o de endurecimiento. El término "grande" se usa para indicar que el tamaño de las partículas es superior a  $1 \mu\text{m}$  permitiendo así el uso de la mecánica del continuo para el estudio del compósito. Para la mayoría de estos compósitos con partículas grandes, la fase de partícula es más dura y rígida que la

matriz. Estas partículas reforzantes tienden a restringir la deformación de la fase matriz en la vecindad de cada partícula. En esencia, la matriz transfiere a las partículas una parte del esfuerzo aplicado, la cual lleva una fracción de la carga. El grado de reforzamiento o mejoramiento de las propiedades mecánicas depende del fuerte enlace en la interfase partícula-matriz.

Para los compósitos endurecidos por dispersión, las partículas son normalmente mucho más pequeñas, teniendo diámetros entre  $0.01\mu\text{m}$  y  $0.1\mu\text{m}$ . Las interacciones matriz-partícula que llevan al endurecimiento ocurren en el nivel atómico o "molecular". El mecanismo de endurecimiento es similar al endurecimiento por precipitación. Mientras la matriz absorbe la mayor porción de la carga aplicada, las partículas pequeñas dispersadas impiden el movimiento de las dislocaciones. Esto produce, que la deformación plástica sea restringida de tal forma que aumentan la resistencia mecánica, el esfuerzo de cedencia (y la dureza).

## **2. Rutas de fabricación de compósitos de matriz metálica**

El proceso primario de fabricación de un compósito a escala industrial o a nivel laboratorio puede ser clasificado en dos grupos principales:

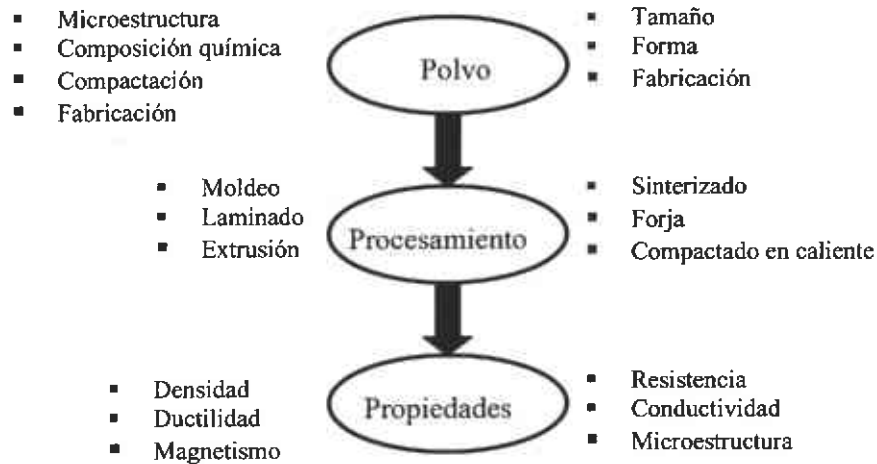
- 1) Proceso en estado líquido
- 2) Proceso en estado sólido

El proceso de estado líquido incluye la técnica de agitación, infiltración, deposición por aspersion y el procesamiento *in situ* (proceso reactivo). Las técnicas que se utilizan en estado sólido, las cuales pertenecen a la metalurgia de polvos MP, involucran el mezclado de polvos, las técnicas de enlace por difusión y la técnica de deposición desde la fase vapor. La selección de la ruta de procesamiento depende de muchos factores incluyendo el tipo y nivel de carga de reforzante y el grado de integridad microestructural deseado (S. Suresh, et al., 1993).

De todas las tecnologías metal-mecánicas, la metalurgia de polvos (MP) es la que ofrece mayor diversidad de fabricación de piezas. Una atracción de la MP es la habilidad para fabricar partes complejas de alta calidad y tolerancias estrechas en forma económica. En esencia, la MP toma un polvo de metal con atributos específicos de tamaño, forma y empaquetamiento, para después convertirlo en una forma resistente, precisa y de alto desempeño. Los pasos clave incluyen el formado o compactación del polvo y la subsiguiente unión térmica de las partículas mediante el proceso de sinterizado. El proceso usa efectivamente operaciones automatizadas con un consumo relativamente bajo de energía.

Los tres pasos principales en el esquema de la metalurgia de polvos se muestra en la Figura 2.

## Procesamiento de la Metalurgia de Polvos



**Figura 2.** Diagrama de flujo de la metalurgia de polvo desde la fabricación de polvos, el procesamiento y el producto final.

La MP es un proceso de manufactura capaz de desarrollar una amplia gama de nuevos materiales, microestructuras y propiedades. Específicamente, la versatilidad de la MP ofrece grandes posibilidades para el procesamiento de materiales: se pueden variar la composición química, el tratamiento térmico y la microestructura, y se puede controlar la distribución de las fases y los microconstituyentes (incluyendo la porosidad y las fases reforzantes) (Randall M. German, 1994). Además con la MP se obtienen sólidos más isotrópicos comparados con los obtenidos por fundición.

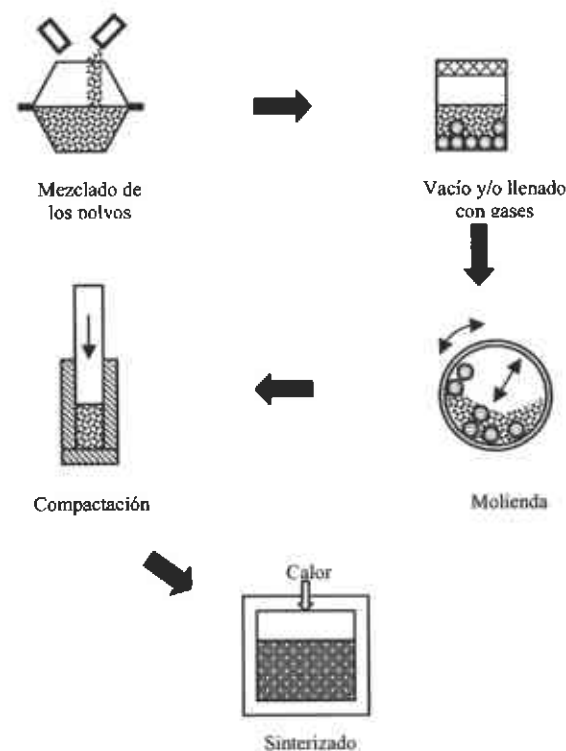
El proceso de MP ofrece ventajas en la fabricación de compósitos de matriz metálica (CMM) comparada con la metalurgia convencional (la que involucra el estado líquido). Lo importante de la MP son las bajas temperaturas de fabricación que evitan la fuerte reacción interfacial, minimizando las reacciones indeseadas entre la matriz y el reforzante. La MP permite además, obtener materiales los cuales no pueden ser obtenidos por ninguna otra ruta alternativa (ej. aleaciones de Ti reforzadas por SiC). Otra ventaja de la MP es la uniformidad en la distribución del reforzante, ésta distribución no sólo mejora las propiedades estructurales sino también el nivel de reproducibilidad en las propiedades.

Casi todos los materiales pueden convertirse en polvos, pero el método seleccionado para la fabricación de los polvos depende de las propiedades específicas del material. Las cuatro categorías principales de técnicas de fabricación de polvos están basadas en reacciones químicas, deposición electrolítica, atomización del metal líquido y medios mecánicos.

Dentro de la categoría de fabricación de polvos por medios mecánicos se encuentra el aleado y la molienda mecánica. El término de aleado mecánico se utiliza cuando se usan polvos elementales o para el caso de compósitos se emplea cuando la fase reforzante se forma in-situ durante la molienda (M. Besterci et al., 2005) y el término de molienda mecánica cuando se utilizan polvos prealeados o cuando se dispersa una fase reforzante en otra.

### 3. El proceso de Aleado-Molienda Mecánica

El proceso de aleado-molienda mecánica (AM/MM) es un proceso en estado sólido donde las partículas son sometidas a impactos altamente energéticos por las bolas en un recipiente. Debido a esto, toman lugar repetidamente el soldado en frío y el fracturado entre las partículas durante el proceso de molienda. El proceso total incluye (ver Figura 3) el mezclado de los polvos antes de la molienda, vacío y/o llenado con gases inertes para prevenir la oxidación y la contaminación, y el proceso de molienda en si mismo (L.Lu, et al., 1993).



**Figura 3.** Proceso del AM/MM acoplado al proceso de MP.

Los procesos post-molienda incluyen el envasado, la compactación y el sinterizado. Algunos procesos pueden incluir, el compactado convencional, la extrusión y el moldeo por inyección. La extrusión de metal se emplea básicamente para fabricar estructuras delgadas y

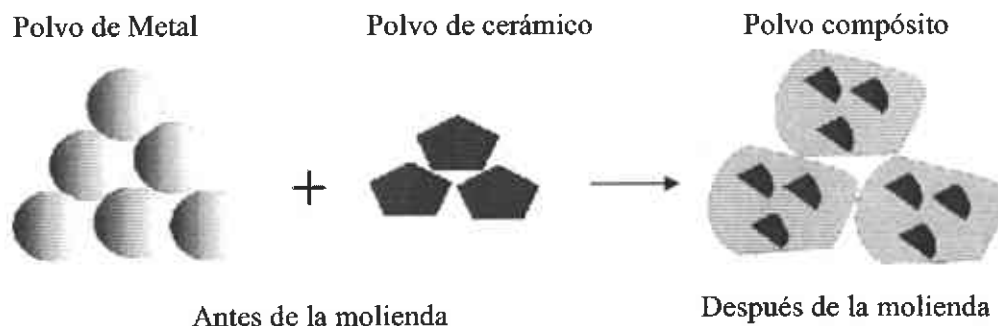
largas tales como tubos y barras. El moldeo por inyección tiene un amplio uso debido a su bajo costo y su alta complejidad en la forma de las piezas que se pueden fabricar.

El AM/MM es el proceso de producción de materiales macroscópica y microscópicamente homogéneos a partir de mezclas heterogéneas. El proceso es implementado en laboratorios y a escala industrial mediante molienda de alta energía.

Ha sido demostrado que la AM/MM es capaz de producir soluciones sólidas, fases metaestables cristalinas (de tamaños nanométricos) y cuasicristalinas, fases amorfas así como compósitos de metal-cerámica (D.L Zhang, 2003). Estos efectos se pueden producir por otros métodos (fases obtenidas por técnicas de no equilibrio tales como solidificación rápida del metal), sin embargo, el sistema se caracteriza por incrementar las propiedades mecánicas.

### 3.1. Fabricación de Compósitos a través de AM/MM

A través del proceso de AM/MM es posible la incorporar partículas reforzantes (cerámicos) dentro de cada partícula de polvo de metal. En la Figura 4 se observa un diagrama esquemático de un proceso de fabricación de un compósito de metal-cerámico. En el estado inicial, la microestructura de las partículas del polvo del compósito está a un nivel micrométrico.



**Figura 4.** Diagrama esquemático que muestra la formación de un polvo de compuesto después de la AM/MM.

Con un proceso de molienda posterior, la fase de metal se deforma y fractura, mientras que la fase del cerámico es principalmente fracturada. Si éste es un compuesto de matriz metálica, las partículas del cerámico son continuamente fracturadas a partículas más pequeñas, tal que el tamaño de la partícula continuará decreciendo hasta tal punto en que la resistencia a la fractura de las partículas pequeñas sea igual o mayor

que el esfuerzo causado por la colisión. Comúnmente este punto de balance corresponde a un tamaño de partícula en el orden de 100 nm.

### 3.2. Fabricación de materiales nanocristalinos por MM

Diversos estudios han demostrado la posibilidad de fabricar materiales nanocristalinos vía AM/MM. Una serie de estudios de microscopía electrónica de transmisión demuestran que los cristales en las partículas de polvo son fuertemente deformados en una forma heterogénea. Incluso, han sido observadas bandas de corte las cuales son típicas de los mecanismos de deformación que ocurren a altas velocidades de deformación, en contraste al deslizamiento y al mecanismo de maclas a bajas y moderadas velocidades de deformación.

El proceso que lleva al refinamiento del tamaño de grano incluye los siguientes tres estados básicos (C. Moelle et al., 1996):

- La deformación se localiza en bandas de corte que consisten de un arreglo con alta densidad de dislocaciones.
- A cierto nivel de esfuerzo, estas dislocaciones se aniquilan y recombinan como fronteras de grano de bajo ángulo separando los granos individuales. Los subgranos formados a través de esta ruta están en el intervalo de los nanómetros.
- La orientación de cada grano con respecto a los granos vecinos es completamente al azar.

El evento posterior se entiende en la forma siguiente. Ya que el esfuerzo requerido para deformar un material policristalino por el movimiento de dislocaciones está relacionado con el tamaño de grano, por tanto, la reducción del tamaño de grano a pocos nanómetros está limitada por el esfuerzo aplicado durante la molienda mecánica.

## 4. Factores importantes en el AM/MM.

### 4.1 El Molino

El proceso de molienda puede ser llevado a cabo usando diferentes aparatos, nombrados molino atricionador, agitador, planetario o un molino de bolas horizontal. Dado que los polvos son soldados en frío y fracturados durante el AM/MM, es crítico establecer un balance entre los dos procesos en orden de alear exitosamente. La habilidad de los polvos para soldarse y fracturarse en frío depende del sistema a alear y de las condiciones de molienda empleadas. Los materiales suaves normalmente tienen buena soldabilidad pero alta tenacidad y por esto son difíciles de fracturar.

Los molinos como el planetario de bolas, el atricionador y el molino agitador, presentan un comportamiento de alta energía. Debido a que la energía de impacto de estos molinos es dependiente de la velocidad de molienda, una frecuencia de alto impacto se emplea para generar una energía de alto impacto. Sin embargo, debido a la frecuencia de alto impacto, el calor puede ser fácilmente acumulado. El incremento en la temperatura de molienda tiene que ser superada considerando los intervalos de molienda, digamos, siguiendo una secuencia de molienda con intervalos de descanso alternativos. Esto es especialmente importante para moliendas reactivas, aunque en algunos casos, el calentamiento en el molino de bolas es necesario en orden de promover la reacción química. Se cree que la clave para una producción exitosa es seleccionar la energía de impacto correcta para el proceso de molienda. En los procesos de molienda se deben considerar varios parámetros de control, como son, la atmósfera del recipiente, la relación peso medio de molienda-polvo, los agentes de control de proceso y la intensidad de molienda.

#### 4.2. La atmósfera de molienda

Una parte del proceso de pos-molienda incluye conservación, eliminación de gases, y finalmente la deformación plástica. Para prevenir la oxidación durante la molienda, es posible usar contenedores llenos con gas inerte. En la mayoría de los casos se emplea gas argón purificado.

#### 4.3. Razón de peso de medio de molienda-polvo

La razón del peso de medio de molienda-polvo es otro parámetro importante en el AM/MM la cual debe ser propiamente seleccionada. En general, entre más alto es la razón de peso, más rápido es el proceso de AM/MM. Esto es debido a que el número de colisiones por unidad de tiempo se incrementa en la medida en que el número de las bolas se incrementa. Al mismo tiempo, el incrementar la frecuencia de colisión resulta en un incremento en la temperatura de molienda, lo cual conduce a un incremento en el proceso de difusión. Además, la microdureza de los polvos se incrementa continuamente con el incremento de la relación en peso debido a una deformación plástica incrementada y acelerada de las partículas de polvo. También, se puede obtener una energía de colisión más alta si son usadas bolas con diferentes diámetros (Li Lu y Man On Lai, 1998).

#### 4.4. Selección de los agentes de control de proceso

Una técnica utilizada para reducir el excesivo soldado en frío y para promover la fractura en la AM/MM, consiste en modificar la superficie de



las partículas deformadas introduciendo un material orgánico adecuado que impida el contacto limpio metal con metal necesario para el soldado en frío. A este material se le conoce como agente de control de proceso (ACP). En la ausencia de un ACP, el AM/MM está dominada por soldado en frío resultando en un rápido incremento en el tamaño de partícula. La efectividad de un agente de control de proceso depende de su reactividad con el metal que está siendo molido. Además, las condiciones de procesamientos de estado estable dependen del tamaño de polvo inicial, la cantidad de ACP agregado y el tiempo de procesamiento. En el estado estable las partículas manifiestan una distribución del tamaño uniforme, saturación en la dureza, forma equiaxial y estructura de compuesto. Para las aleaciones de aluminio, el tiempo de procesamiento de estado estable está entre 120 a 240 minutos (Li Lu y Man On Lai, 1998).

Idealmente, algunos procesos de AM/MM deben ser llevados a cabo tal que no haya reacción entre los polvos aleados mecánicamente y los agentes del proceso de control. Para lograr esto deben ser utilizados en su mayoría materiales orgánicos inertes. De otra manera, los agentes de control de procesos podrían ser descompuestos fácilmente a una temperatura relativamente baja de post procesamiento.

El cambio en el parámetro de red de un material aleado mecánicamente tiende a ser menor cuanto más agente de control es usado. Esto es debido a que el proceso de soldado en frío entre las partículas se inhibe por una película creada por el agente de control de proceso. Esto incrementa la distancia entre las partículas de polvo y de aquí la dificultad de interdifusión atómica. Otra forma de evitar el excesivo soldado en frío es emplear una combinación entre bolas grandes y pequeñas (Li Lu y Man On Lai, 1998).

#### 4.5. Selección de la intensidad de molienda

La intensidad de molienda es un parámetro crítico en el AM/MM, es una medida de la energía de molienda la cual es directamente proporcional a la generación de polvos durante el proceso. Debido a que las partículas de polvo son sujetas a colisiones de alta energía, los productos finales serán influenciados por la intensidad de molienda. Es obvio que cuando la intensidad de molienda se incrementa (Ej. incrementando el peso de las bolas y/o la densidad del material de las bolas o incrementando la velocidad de la colisión) más energía deberá ser transferida a las partículas de polvo y más energía deberá ser disipada en la forma de calor, la cual es crucial para la formación de aleaciones amorfas. Cuando la temperatura excede la temperatura crítica de la cristalización, la cristalización parcial puede ocurrir durante el AM/MM. Debido a que la energía libre de los polvos se incrementa por la introducción de diferentes defectos bajo la deformación plástica, la cantidad de incremento en la energía libre es dependiente de la intensidad de molienda.

## 5. Compósitos base Al endurecidos por dispersión

Por un largo periodo de tiempo, las aleaciones de aluminio han sido de los materiales más ampliamente utilizados como matriz en los CMA, tanto en investigación y desarrollo, como en aplicaciones industriales. Esto se debe principalmente a la baja densidad que presentan las aleaciones de aluminio (un requerimiento importante en las aplicaciones industriales). Además, son extremadamente más económicas si se comparan con otras aleaciones de baja densidad (tales como Mg o Ti). Las aleaciones de aluminio son aleaciones bien conocidas por su gran uso en varias industrias, tales como la automotriz y la aeronáutica (Torralba, et al., 2003). Su excelente comportamiento, desde diferentes puntos de vista (resistencia, ductilidad, resistencia a la corrosión), es bien conocido y pueden ser modificados con el fin de satisfacer las diferentes necesidades de aplicaciones específicas.

Las partículas de cerámicas tales como el SiC y  $Al_2O_3$  son algunos de los materiales ampliamente utilizados para reforzar las aleaciones de aluminio. El SiC promueve un incremento en el módulo de Young y en la resistencia a la tensión del compósito. Otra ventaja interesante del reforzante SiC es el incremento de la resistencia al desgaste.

El segundo reforzante más usado es el  $Al_2O_3$ , comparado con el SiC este es más estable e inerte y tiene un mejor comportamiento a altas temperaturas y resistencia a la corrosión.

Dado a que una capa de óxido está siempre presente en la superficie de las partículas de polvo al inicio del procesamiento o durante la molienda, la incorporación del óxido de aluminio dentro de los compósitos contribuye a incrementos significantes en las propiedades mecánicas. Además, dado que el aluminio es un metal dúctil, se emplean agentes de control de proceso ACP para asistir en la minimización del soldado en frío durante el procesamiento. Es factible que se formen carburos de Al durante el AM/MM por la descomposición de los ACP. Los dispersiones del tipo de óxidos o carburos son de alrededor de 30 - 50 nm de tamaño y estabilizan el tamaño de grano ultrafino. Esto resulta en un incremento del 50% en la resistencia, incremento en la tenacidad a la fractura, resistencia a la corrosión por esfuerzo y al crecimiento de grietas por fatiga de los materiales aleados mecánicamente. Recientemente, han sido desarrolladas aleaciones de alta resistencia de Al-Ti usando AM/MM por dispersión partículas de intermetálicos de  $Al_3Ti$  manométricos (en adición a los reforzantes de  $Al_2O_3$  y  $Al_4C_3$  de la adición de los ACP) en una matriz de Al (L. Lu, et al., 1993; y C. Suryanarayana.2001).

### 5.1. Características de los materiales endurecidos por dispersión

Los materiales endurecidos por dispersión son parte de los materiales compósitos, los cuales son fabricados principalmente por la técnica de metalurgia de polvos. Su estructura es formada con una matriz

policristalina, en la cual son incorporadas una dispersión de partículas reforzantes, principalmente de óxidos, carburo y/o nitruros. El efecto de endurecimiento de los reforzantes puede ser directo, basado en la retardación del movimiento de las dislocaciones de la matriz, e indirecto por la microestructura inducida por conformado (M. Besterci, 2005). Durante el conformado, los reforzantes incrementan la densidad de dislocaciones y refinan el grano y la estructura de la cristalita. La efectividad de los reforzantes en el endurecimiento depende de su tipo, tamaño, morfología, fracción de volumen y distribución. La resistencia en contra de la disolución y coalescencia es un factor importante en su efecto endurecedor, principalmente a altas temperaturas.

## 5.2. Endurecimiento por frontera de grano

La presencia de una gran cantidad de fronteras de grano tiene un efecto importante sobre el comportamiento de la deformación en los materiales procesados por AM/MM. La estructura fina de los granos afecta la temperatura de transformación de dúctil-frágil. Este es de particular interés en materiales metálicos de alta resistencia y materiales cerámicos. La frontera de grano sirve como una barrera efectiva al movimiento de las dislocaciones. Cuando el tamaño de grano está en el orden de los 20 nm, los cuales son llamados normalmente materiales nanocristalinos, los átomos en la frontera de grano vienen a ser una fracción, no despreciable, del 10% o más del número total de átomos. El comportamiento del material es fuertemente afectado por la difusión de los átomos en la frontera de grano.

Está bien establecido que las fronteras de grano tienden a endurecer los materiales a bajas temperaturas. Los efectos de las fronteras de grano pueden ser descritos por la relación de Hall-Petch (G. Dieter, 1986):

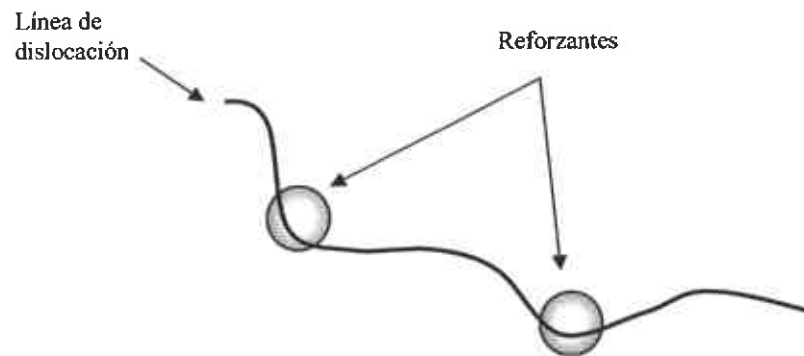
$$\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (1)$$

donde  $\sigma_y$  es el esfuerzo de cedencia,  $\sigma_0$ , es la resistencia de la red al movimiento de las dislocaciones,  $k$ , es un parámetro que depende del material,  $d$ , es el tamaño de grano.

## 5.3. Endurecimiento por dispersión

Además de la influencia del tamaño de grano, la resistencia de un material aleado mecánicamente es dependiente de la distribución de finos reforzantes. El esfuerzo de cedencia está relacionado básicamente a los reforzantes y su interacción con las dislocaciones por medio de los mecanismos de E. Orowan (G. Dieter, 1986). El endurecimiento por dispersión toma lugar cuando los reforzantes, tal como se muestran en

la Figura 5, no pueden ser cortados por las dislocaciones debido a que estos son incoherentes.



**Figura 5.** Dislocación e interacción con los reforzantes

El grado de endurecimiento resultado de los reforzantes depende de la distribución de estos en la matriz. En adición a la forma de los reforzantes, el endurecimiento puede ser descrito especificando la fracción en volumen, diámetro promedio de los reforzantes y espaciamiento interpartícula. El endurecimiento de Orowan considera que los metales contienen partículas que no se cortan y donde la dislocación puede moverse sin disminuir su radio de curvatura. La relación de Orowan está dada por los siguientes parámetros: la tensión de fluencia  $\tau_{or}$ , una función del vector de Burger,  $b$ , y el espacio,  $l$ , entre los reforzantes.

$$\tau_{or} = \frac{Gb}{l} \quad (2)$$

Donde  $G$  es el modulo de corte. La ecuación 2 define el esfuerzo de corte requerido para expandir un lazo de dislocación entre dos obstáculos fijos.

Un parámetro crítico de materiales endurecidos por dispersión es el espaciamiento interpartícula  $l$ . El espaciamiento interpartícula ha sido sujeto a muchas interpretaciones. Una expresión simple es la siguiente:

$$l = \frac{4(1-f)r}{3f} \quad (3)$$

Ha sido demostrado, de consideraciones teóricas y experimentales, que el efecto máximo del endurecimiento es logrado con los siguientes parámetros estructurales (M. Besterici, 2005):

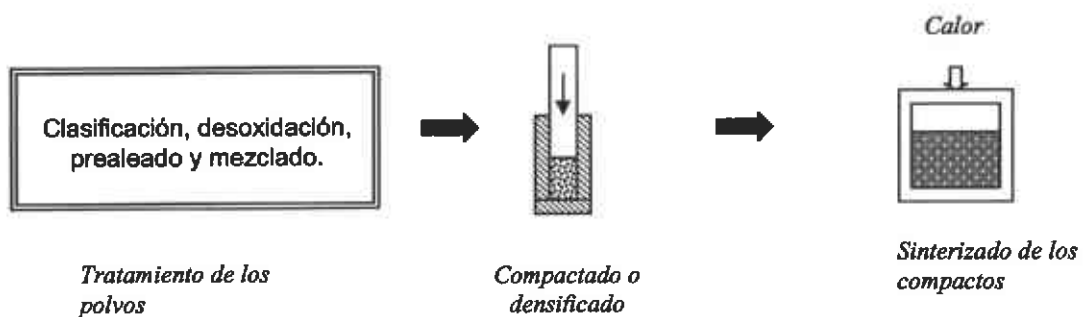
- a) El tamaño de las partículas de reforzantes de fases secundarias no deben exceder 50 nm. Las partículas de tamaños mayores son poco efectivas desde el punto de vista del endurecimiento.

- b) La distancia media entre las partículas de reforzantes deben estar en el intervalo de 100 a 500 nm, y su distribución debe ser uniforme, sin ninguna heterogeneidad y formación de grupos.

La fracción de volumen real de los reforzantes se deduce de los parámetros arriba mencionados. Esto depende de las propiedades requeridas de los materiales, sin embargo, no excede, como regla, 10% vol.

## 6. Procesos post molienda de los polvos compósitos

Los pasos básicos de post molienda incluyen el tratamiento de los polvos, el compactado y el sinterizado del compacto, tal como se muestra en la Figura 6. Algunos procesos de consolidación pueden incluir, la compactación convencional, compactación en caliente, compactado isostático, extrusión y el moldeo por inyección entre otros.



**Figura 6.** Proceso de pos-molienda

### 6.1. Tratamiento de polvos

Para tener control del compactado y sinterizado, es necesario dar un tratamiento adecuado a los polvos. Algunas de las operaciones que ocurren en el estado de precompactación incluyen: la clasificación, el desoxidado, la lubricación, el prealeado y el mezclado entre otros.

Los polvos pueden ser mezclados para formar nuevas composiciones. La mezcla de los polvos provee una base para formar aleaciones por homogenización difusional durante el sinterizado, o por la incorporación de segundas fases tales como reforzantes de cerámica en compósitos o sulfuros de manganeso para un maquinado fácil. La estructura de una partícula puede ser diseñada para formar compósitos con metalizados, fases internas dispersadas o aglomerados superficiales tal como se muestra en la Figura 7. Esta modificación en la estructura de las partículas puede cambiar las condiciones de flujo, empaquetamiento, homogeneidad, sinterizado, o pasivación de las partículas.



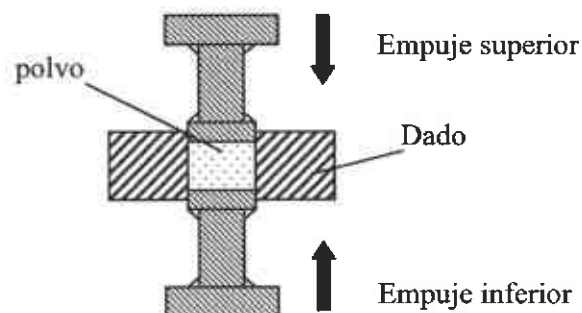
**Figura 7.** Diferentes tipos de ensamblaje de partículas para la fabricación de compósitos

## 6.2. Compactado o densificado

La compactación es la aplicación de una fuerza externa que conduce a la deformación de los polvos hasta obtener un componente de alta densidad y con una geometría final establecida. Los medios para proporcionar tal presión al polvo, las restricciones mecánicas, y la razón de presurización son los principales parámetros del proceso los cuales determinan la densidad resultante.

La densificación del polvo puede ser lograda a través de uno de los tres métodos: i) densificación con el sinterizado en una preforma de baja densidad, ii) compresión para una alta densidad seguida por el sinterizado, o iii) simultáneamente comprimir y sinterizar usando una técnica de densificación total.

La compactación de polvo uniaxial es llevada a cabo con la aplicación de una presión a lo largo de un eje. El dado provee la cavidad dentro de la cual el polvo es comprimido y le propone una restricción lateral al polvo. Aunque la Figura 8 muestra un dado de una simple geometría, las formas que se pueden obtener son tan complejas como lo dicte la pieza.



**Figura 8.** Esquema de un dispositivo empleado en compactado convencional.

La fricción de la pared del dado con el polvo es el principal problema en la compactación de polvo uniaxial. Muchas características intrínsecas importantes de un polvo afectan las relaciones presión-densidad-resistencia en un compacto. Estas incluyen las propiedades del material tales como dureza, razón de endurecimiento por deformación, fricción superficial, y enlaces químicos entre partículas. Igualmente importantes son los factores extrínsecos asociados con el tamaño del polvo, forma, lubricación y el modo de compactación.

### 6.3. Enlace de partícula en el estado en verde

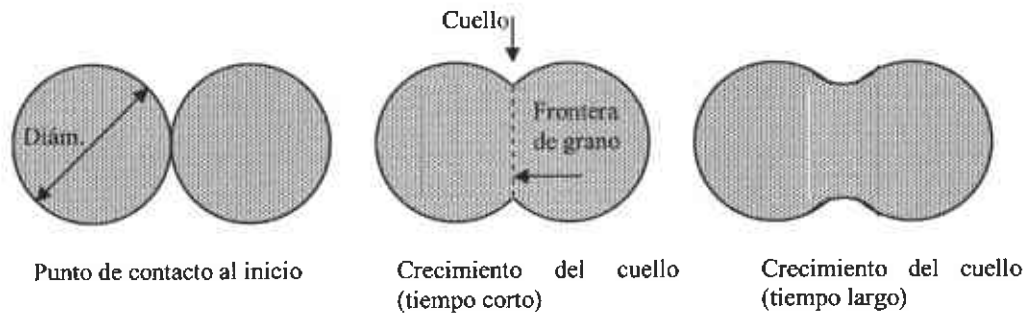
El enlace interpartícula que se forma debido a la compactación provee la resistencia en verde. Una densidad de empaquetamiento inicialmente alta entre las partículas y una superficie de polvo limpia auxilia en la formación del enlace entre las partículas. Cuando la fuerza de compactación es suficientemente alta, las fuerzas de corte actúan para romper la película superficial. La resistencia en verde del entrelazado mecánico se mejora por una forma de partícula irregular. Consecuentemente, una partícula de forma esférica pero irregular resulta en una resistencia en verde óptima. Un entendimiento de dos relaciones paramétricas importantes son necesarias en la discusión de compactación. La primera es la dependencia de la densidad en verde de la presión de compactación. La segunda, es la variación de las propiedades en verde con la presión de compactación.

El tamaño de partícula afecta la fricción interpartícula, la densidad de empaquetamiento y el tamaño del poro. Los tamaños de partícula pequeños son más difíciles de comprimir debido a que los poros pequeños se colapsan bajo presiones más altas que en el caso de los poros grandes.

Los factores que impiden la compresibilidad también degradan la resistencia en verde. Entre mayor es la resistencia del polvo mayor es la dificultad esperada en la compactación y menor es la densidad en verde. De acuerdo a esto, la resistencia a la cedencia, la dureza del polvo y el endurecimiento por deformación afectan la relación densidad-presión.

### 6.4. Sinterizado

El sinterizado es el enlace de las partículas a altas temperaturas. Esto puede ocurrir a temperaturas abajo del punto de fusión por eventos de transporte atómico en el estado sólido, pero en muchos casos se involucra la formación de la fase líquida (R. M. German).



**Figura 9.** Desarrollo del enlace interpartícula durante el sinterizado

En una escala microestructural los enlaces se dan por el crecimiento de cuellos cohesivos en los contactos de las partículas como se observa en la Figura 9.

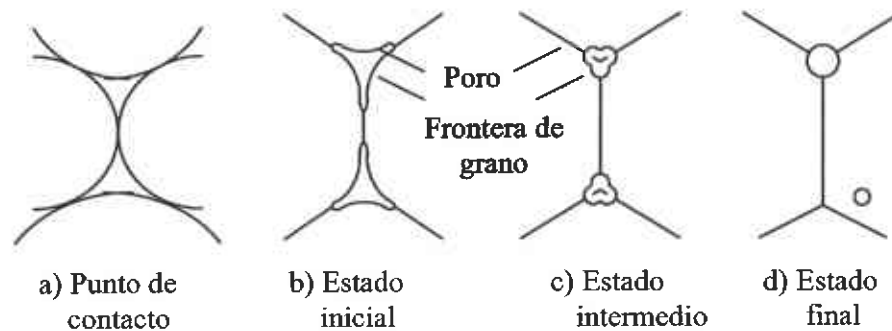
Las partículas se sinterizan por movimientos atómicos que eliminan la alta energía superficial asociada con los polvos. La energía superficial por unidad de volumen depende del inverso del diámetro de la partícula. Típicamente la energía superficial es estimada por el área superficial. Debido a esto, las partículas pequeñas con altas áreas superficiales específicas tienen más energía y se sinterizan más rápido. Las fronteras de grano, importantes para el movimiento atómico, son regiones defectivas con alta movilidad atómica. Los mecanismos de sinterizado describen el paso del movimiento atómico el cual produce el flujo de masa. Para polvos metálicos, los mecanismos son generalmente procesos de difusión sobre las superficies, a lo largo de las fronteras de grano, o a través de redes cristalinas.

Un esquema conceptual de los cambios de estructura de un poro con el sinterizado se ilustra en la Figura 10.

Los puntos de contacto entre las partículas crecen y forman cuellos (Fig. 10-a). Después del primer estado, la frontera de grano y la configuración del poro controlan la velocidad de sinterizado (Fig. 10-b). Al inicio del estado intermedio, la geometría del poro es altamente compleja y los poros son localizados en las intersecciones de las fronteras de grano (Fig. 10-c). Con un sinterizado continuo, la geometría del poro se aproxima a una forma cilíndrica donde la densificación ocurre por la disminución del radio del poro (Fig. 10-d). En los estados posteriores de sinterizado, la interacción entre los poros y las fronteras de grano pueden tomar dos formas: los poros pueden ser arrastrados por el movimiento de las fronteras de grano durante el crecimiento del grano y pueden retardar el crecimiento del grano, o las fronteras de grano pueden hacer que se separen los poros, dejándolos en el interior de los granos. A temperaturas de sinterizado típicas, la mayoría de los materiales exhiben tasas de crecimiento de grano de moderadas a altas. En la medida en que se incrementa la temperatura, se incrementa la tasa de movimiento de las fronteras de grano. El alejamiento de los poros de la frontera de grano ocurre debido a que los poros tienen un movimiento más lento que las fronteras de grano.



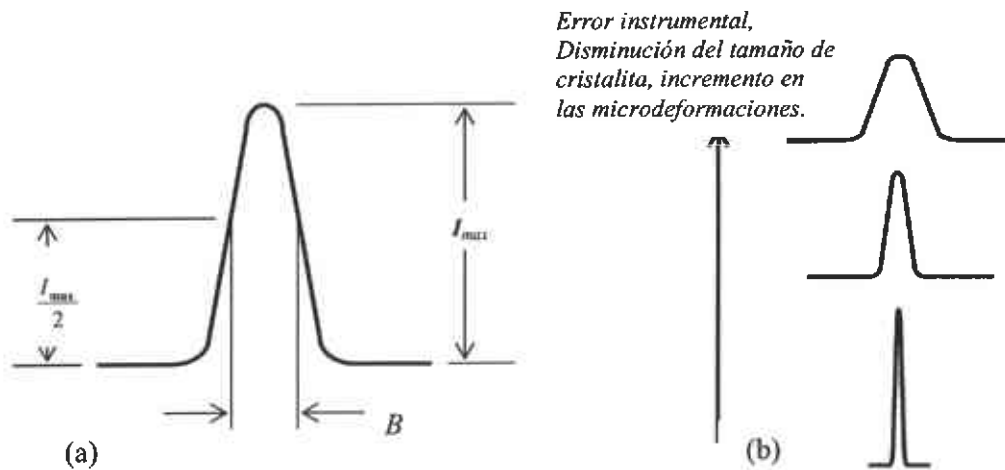
La separación de los poros de las fronteras limita la densidad final posible por el sinterizado. Consecuentemente, es importante minimizar el alejamiento a través de un control de la temperatura. El evitar el evento de alejamiento de los poros es particularmente importante en los sistemas que requieren alta densidad de sinterización. Una combinación de poros grandes y granos grandes, conduce al alejamiento de los poros durante el crecimiento del grano. En los estados de sinterizado avanzados, hay una menor cantidad de poros los cuales son pequeños debido al encogimiento y los granos son relativamente grandes. En esta situación la separación puede ser evitada si los poros son suficientemente capaces de emigrar junto con las fronteras. Debido a esto, el sinterizado requiere una manipulación precisa de la microestructura del polvo inicial y del ciclo de calentamiento, dado que varios factores pueden inhibir la eliminación del poro final.



**Figura 10. Cambios de la estructura del poro durante el sinterizado**

## 7. Análisis de los picos de difracción de rayos-X

El método de difracción de rayos-X es ampliamente aceptado en el estudio del tamaño de cristalita de las partículas de polvo aleados mecánicamente. La determinación del tamaño de cristalita se basa en el concepto del ensanchamiento del pico de difracción después del AM/MM. El ensanchamiento a la altura media de la intensidad de los patrones de difracción de rayos X es inducido por el error instrumental, la reducción del tamaño de cristalita, fallas y microdeformaciones. En el AM/MM, las partículas de polvo son sujetas a micro procesos plásticos. Las dislocaciones y otros defectos se generan resultando en un incremento en la energía interna. Al mismo tiempo se producen arreglos de dislocaciones tales como fronteras de bajo ángulo las cuales subdividen los granos originales en dominios coherentes pequeños o cristalitas. Las dislocaciones y sus campos de esfuerzos asociados producen microdeformaciones. El trabajo en frío también produce fallas las cuales pueden ser fallas de apilamiento. Estas pueden ser acompañadas por cambios en los parámetros de red.



**Figura 11.** Nomenclatura empleada en el pico de difracción, (a). Efecto del tamaño de cristalita sobre el ensanchamiento del pico, (b).

Además de la influencia del tamaño de cristalita y el campo de deformación sobre el pico de difracción de rayos-X, se debe considerar la influencia del difractómetro sobre el ensanchamiento. La Figura 11, muestra un ejemplo de un espectro de difracción de rayos X ensanchado.

### 7.1. Tamaño de de cristalita

El tamaño de cristalita puede ser calculado por la ecuación de Scherrer

$$\beta = \frac{\zeta \lambda}{d_c \cos \theta} \quad (4)$$

Donde  $\beta$  [rad] es el ensanchamiento del pico de difracción debido puramente al tamaño de cristalita medido a la mitad de su intensidad máxima,  $d_c$  es el tamaño de cristalita y  $\zeta$  depende principalmente de la forma de la cristalita. Esta tiene un valor de alrededor de 0.9.

### 7.2. Microdeformación

Durante la molienda mecánica, y después de la deformación plástica de las partículas de polvo, ocurren deslizamientos en cada grano los cuales presentan una forma alargada o aplastada. El cambio en la forma de cualquier grano se produce no solo por las fuerzas aplicadas a los polvos

sino también por el hecho de que los granos mantienen el contacto sobre sus superficies de frontera con todos sus vecinos. Debido a la interacción entre los granos, cada grano no es libre de deformarse como en un monocristal aislado. Como resultado de la restricción por sus vecinos, un grano plásticamente deformado generalmente tiene regiones de su red en una condición torcida o doblada elásticamente o en un estado de tensión o compresión uniforme. La deformación residual permanecerá en las partículas después de la molienda mecánica. El efecto de deformación residual uniforme dará un cambio paralelo en los picos de difracción de rayos x, mientras que una deformación residual no uniforme dará un ensanchamiento de los picos de difracción de rayos x (B.D. Cullity y S.R. Stock. 2001).

En la investigación de original de Sherrer, el parámetro de ensanchamiento  $B$  debido puramente al cambio del tamaño de cristalita y deformación fue obtenido del ensanchamiento medido del pico de difracción,  $B_M$  (Figura 11-b) y el ancho medido  $B_I$  debido al instrumento a la mitad de la intensidad máxima del pico. El ensanchamiento  $B_I$  es medido bajo condiciones geométricas similares usando un material con un tamaño de cristalita mucho mayor de 100 nm. El parámetro de ensanchamiento  $B$  puede ser obtenido de:

$$B = B_M - B_I \quad (5)$$

El ensanchamiento debido a una deformación no uniforme puede ser escrita como:

$$B_s = -2 \frac{\Delta d}{d} \tan \theta = C \tan \theta \quad (6)$$

Donde  $B_s$  es el ensanchamiento de los picos de difracción debido a la deformación residual,  $d$ , el espaciamiento de red y  $C = -2\Delta d/d$

### 7.3. El método Rietveld

El método de Rietveld proporciona un nivel elevado de detalle en la interpretación cuantitativa de los patrones de difracción de rayos X, que se obtienen en un difractómetro de polvos. En esta interpretación se incluye la identificación cualitativa de fases, el análisis cuanti-osemicuantitativo de fases, la medición precisa de parámetros reticulares, la evaluación de textura, la caracterización de imperfecciones tales como microdeformaciones y/o tamaño de cristal y el refinamiento de las posiciones y ocupaciones de los lugares asociados a los átomos de las estructuras cristalinas investigadas.

El método Rietveld es una técnica de refinamiento la cual requiere un modelo inicial para comenzar el trabajo. La estructura del modelo se obtiene de los métodos monocristalinos. El método policristalino de Rietveld no suplanta al de monocristales, lo complementa. En el difractómetro de monocristales se determina la estructura de un cristal de una fase determinada y con la técnica policristalina se investigan características específicas de muestras reales que se apartan en cierta medida al cristal, hasta estructuras complicadas que sólo poseen un esqueleto básico común en el modelo.

La gran desventaja de los métodos policristalinos es que en ellos se superponen los picos de difracción que corresponden a diferentes familias de planos cuyas distancias interplanares son iguales o aproximadamente iguales. El primer enfoque para resolver este problema era separar numéricamente los picos individuales que forman los diferentes grupos de reflexiones parcialmente superpuestas que forman un patrón de difracción. Se supone una forma Gaussian o Lorentziana a los picos y se refinan los parámetros geométricos de las campanas componentes de manera que el paquete de picos calculado y el experimental resulten aproximadamente iguales. Rietveld propuso la medición cuidadosa de un patrón de difracción de polvos completo, punto a punto en un intervalo amplio, tomando en consideración tanto las zonas con picos como solo las de fondo, da lugar a una colección de intensidades causadas por un conjunto de factores físicos que podrían ser determinados. Entre estos factores se encuentra la estructura cristalina, el tamaño de cristal, microtensiones y las condiciones experimentales. Entonces la proposición del método Rietveld fue resolver a la vez todas las incógnitas que permitiera modelar satisfactoriamente el patrón de polvos completo, para lo cual se desarrolló el programa FULLPROF.

#### 7.4. El Programa CMWP.

El AM/MM es una herramienta efectiva para producir materiales de granos ultrafinos (granos de tamaño submicrométrico o nanométrico). El análisis de los picos de difracción de rayos X es un método ampliamente usado para estudiar la microestructura de los materiales. En los materiales procesados por aleado mecánico donde las distorsiones de red son causadas principalmente por dislocaciones, el ensanchamiento de los picos de difracción puede ser expresado en términos de los parámetros característicos de la estructura de la dislocación (A. Revesz, et Al, 2000, J. Gubicza et Al. 2004, G. Ribárik et Al; 2004). En estas fórmulas el ensanchamiento anisotrópico de la microdeformación es tomado en cuenta por los factores de contraste de las dislocaciones (T. Ungar y J. Gubicza; 2000, J. Gubicza et Al. 2001, Ungár et Al., 2001). Dado que los valores de los factores de contraste de las dislocaciones dependen de los sistemas de deslizamiento presentes en el cristal, la

evaluación de los picos de difracción de rayos X para los factores de contraste permite la determinación de la estructura de la dislocación. En los últimos años, el rápido desarrollo en computación ha hecho posible determinar los parámetros de la microestructura por medio del ajuste de los picos de difracción. Empleando el programa CMWP (Convolutional Multiple Whole Profile), los picos de difracción son ajustados por funciones teóricas calculadas sobre la base de un modelo de la microestructura. Este procedimiento hace posible determinar la distribución de tamaño de subgrano y la estructura de las dislocaciones en materiales nanoestructurados.

## **8. La técnica de EELS**

La espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS, por sus siglas en inglés), es una técnica que se utiliza en el estudio de la distribución de las energías de los electrones que han interactuado inelásticamente con la muestra. Estas colisiones inelásticas nos proveen de una cantidad tremenda de información acerca de la estructura electrónica de los átomos de la muestra, la cual revela los detalles de la naturaleza de los átomos, sus enlaces, las distribuciones de los vecinos más cercanos y su respuesta dieléctrica (R.F. Egerton, 1996).

En décadas anteriores, la espectroscopía de pérdida de energía de electrones y la espectroscopía de absorción de rayos X (XAS por sus siglas en inglés) fueron reconocidas como herramientas poderosas para analizar la estructura electrónica en los sólidos. Ambos métodos proveen información acerca de los estados electrónicos de átomos seleccionados, aunque XAS típicamente muestra una mejor resolución de energía que EELS. Sin embargo, la ventaja de EELS sobre XAS es su alta resolución espacial a un nivel nanométrico, permitiendo el estudio no sólo de estructuras cristalinas cuyos tamaños son del orden de micras, sino también de microestructuras, precipitados, fronteras de grano, interfases internas y otros defectos de la red (M.M. Disko, et Al.; 1996). Las interacciones del haz de electrones con la muestra dan como resultado excitaciones de electrones hacia niveles de energía desocupados en la banda de conducción así como la excitación colectiva de electrones en la banda de valencia. Cuando un espectro es obtenido para el análisis de pérdida de energía por los electrones incidentes, la región de pérdida de energía  $\sim 50$  eV es dominada por excitaciones colectivas de electrones de valencia (plasmón) y por transiciones interbandas (Daniele Bouchet y Christian Colliex, 2003). En la región de pérdidas altas de energías, aparece un borde de ionización debido a la excitación de electrones internos hacia la banda de conducción.

La excitación de los electrones de las capas internas, que caen en la llamada región de altas energías, proporciona un método para el estudio de los estados de conducción desocupados en un sólido. Estos procesos generados en niveles internos son más sensibles a la estructura de los estados finales. Además del borde de ionización, existe una estructura

fina superpuesta al borde que se extiende cerca de 50 eV a partir del inicio del borde. Esta estructura está asociada a la densidad de estados desocupados en la banda de conducción y se le conoce como estructura fina cerca del borde (ELNES, por sus siglas en inglés).

Uno de los procesos más importantes de pérdida de energía es la ionización atómica, en la cual los electrones de las capas internas de los átomos son enviados a la banda de conducción. Este proceso requiere que los electrones internos reciban una energía mayor o igual a una energía de ionización crítica  $E_c$ , la cual es una función específica del átomo y de la capa específica del electrón y es característica para cada elemento. Esta es la señal característica que define el "Borde de ionización" que aparece en el espectro de pérdida de energía correspondiente a  $E_c$ , identificando la presencia de un elemento específico en la muestra (P. L. Potapov, et al.; 2001). La intensidad del borde puede ser cuantificada, de donde se obtiene la fracción del elemento presente.

Los bordes de ionización presentan pequeñas fluctuaciones de intensidad sobre el borde, esto es lo que se definió anteriormente como ELNES y tiene una extensión de alrededor de 50 eV desde el inicio del borde. ELNES muestra directamente la densidad de los estados desocupados reflejando así el ambiente que rodea al átomo excitado y puede proporcionar información como de coordinación, valencia y tipo de enlace. Últimamente se ha utilizado esta técnica para estudiar las propiedades de materiales y así dar soluciones a algunos problemas difíciles, particularmente donde los cambios en enlace ocurren a escalas muy pequeñas (EELS atlas).

## **9. Objetivo del proyecto e hipótesis**

### 9.1 Objetivo del proyecto

El Objetivo de este proyecto es la síntesis en estado sólido de un nanocomposito base Al reforzado por nanopartículas de grafito empleando molienda mecánica.

### 9.2. Objetivos particulares

Modelado de las propiedades mecánicas de los compósitos en la condición de molido considerando endurecimiento por dispersión de partículas y endurecimiento por tamaño de cristalita. Caracterización de la microestructura antes y después del proceso de sinterizado. Determinación del tamaño de cristalita y caracterización de las partículas presentes dentro de la matriz de Al.

### 9.3 Hipótesis

Estudios previos han demostrado que el grafito tiende a segregarse hacia las superficie de las partículas del polvo del aluminio durante la molienda, haciendo imposible la integración de este en la matriz de Al. Una forma de integrar el grafito en la matriz de Al es emplear Cu como agente auxiliar, aprovechando la capacidad que posee el C de adherirse a la matriz del Cu. Dado que el grafito tiene la característica de fracturarse fácilmente, se espera que durante los procesos de molienda el grafito alcance valores de tamaño de partícula ultrafinos. Se espera entonces que las partículas de grafito se mezclen junto con el Cu y en un segunda paso de procesamiento estas se distribuyan en la matriz del Al. Al final del proceso se espera obtener un material endurecido por dispersión de partículas finas de grafito las cuales actuarán como barreras al movimiento de las dislocaciones; limitando la deformación plástica e incrementando la dureza y el esfuerzo de cedencia del Al. Además del endurecimiento obtenido por dispersión de partículas, se espera obtener un incremento adicional de la resistencia del material por tamaño de cristalita ya que otra de las ventajas de los procesos de molienda mecánica es la producción de materiales nanocristalinos.

### III. Metodología experimental

#### 1. Fabricación del compósitos a través de AM

Los materiales de inicio usados fueron polvo de Al (99.5% de pureza malla 325, 15-20  $\mu\text{m}$ ), y una mezcla de grafito-cobre previamente molidos electrolítico (C-Cu). Primero se prepararon varias composiciones de C-Cu para después ser empleadas en la preparación el compósito Al-C-Cu. Las muestras C-Cu y Al/C-Cu se prepararon empleando un Molino Spex de alta energía Spex 8000. Como atmósfera de molienda se utilizó gas Argón. El dispositivo y los medios de molienda son de acero endurecido. La relación en peso medio de molienda: polvo empleada fue de 5:1 y el peso total de la muestra fue de 30 g. Únicamente se empleó agente de control en la preparación de la mezcla C-Cu (1ml de metanol por molienda). Los polvos molidos fueron compactados y sinterizados a condiciones que se exponen para cada caso particular.

Las condiciones empleadas en la fabricación del compósito C-Cu y Al-C-Cu se resumen en la Tabla I.

**Tabla I.** Condiciones de preparación

Condición	Compósito C-Cu	Compósito Al-C-Cu
Molino	Spex 8000 M	Spex 8000 M
Atmósfera	Argón	Argón
Relación peso bola : polvo	5:1	5:1
Cantidad de mezcla procesada	5 g	5 g
Agente de control de proceso	1 ml de Metanol (MeOH)	Sin ACP

#### 2. Caracterización a través de Microscopía

El análisis de la microestructura se llevó a cabo utilizando microscopía óptica, y microscopía electrónica de barrido y de transmisión. Las muestras para el análisis en microscopía óptica, MET ( Philips, modelo CM-200) MEB y Fuerza Atómica se pulieron a grado espejo y atacaron empleando el reactivo KELLER durante 10 s. Las muestras para MET fueron preparadas por electropulido (ácido perclórico y etanol al 10%) a  $-20^{\circ}\text{C}$ .

#### 3. Pruebas Mecánicas de Compresión, Microdureza y Densidad.

En las pruebas de compresión para la medición del esfuerzo ( $\sigma_y$ ), se empleó una relación de probeta de h: $\phi$  (altura:diámetro) de 0.5 de acuerdo a la norma ASTM E9. Las pruebas de compresión se llevaron a cabo empleando una máquina de pruebas Instron. Las pruebas fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente y a una velocidad de



desplazamiento constante de 0.008 mm/s. El esfuerzo de cedencia ( $\sigma_y$ ) fue medido al límite elástico 0.2% $\epsilon$ .

La microdureza fue medida por pruebas de indentación. Las mediciones fueron llevadas a cabo por un medidor de Microdureza (FM-07). El indentador Vickers fue ubicado en el interior de los granos de las muestras durante un periodo de 10 s. La carga en cada prueba fue de 200g.

La densidad teórica se determinó tomando en consideración la densidad de cada uno de los elementos presentes en el compuesto (La densidad para el Al es de 2.7, para el Cu es de 8.94 y para el C es de 2.1 grs./cm<sup>3</sup>). La densidad experimental se determinó midiendo el peso y el volumen de cada muestra. La densidad relativa DR se obtuvo dividiendo la densidad experimental entre densidad teórica.

#### **4. Análisis de difracción de rayos X**

Se analizaron por difracción de rayos X las muestras de polvo de los compósitos Al puro antes y después de sinterizar. Los difractogramas se obtuvieron de un difractómetro de polvo Philips X'pert usando un ánodo de Cu ( $\lambda=1.54183 \text{ \AA}$ ). El tamaño de paso y el tiempo de paso fueron de 0.02° y 22 s por paso, respectivamente. Los difractogramas de las muestras de los polvos compactados fueron analizados a través del método Rietveld para la determinación del tamaño de cristalita, la microtensión y el parámetro de red. Además, los picos de difracción fueron analizados a través del programa CMWP para la determinación de la distribución del tamaño de cristalita y la densidad de dislocaciones.

##### **4.1 Refinamiento por el método Rietveld**

En la Tabla II se muestran los datos iniciales del refinamiento del compuesto C-Cu, en la Tabla III se presentan algunos parámetros de refinamiento del compuesto C-Cu y en las Tablas IV y V se muestran los datos iniciales y algunos parámetros para el refinamiento del compuesto Al-C-Cu respectivamente. El ensanchamiento del pico de difracción se consideró que fue debido a tres aspectos: presencia de microdeformaciones, tamaño de cristalita y error instrumental.

**Tabla II.** Datos iniciales para el refinamiento del compuesto C-Cu

No.	Característica	Parámetros Cu	Parámetros C
1	Red Cristalina	CCC	Hexagonal
2	Grupo espacial	Fm3m(225)	P63/mmc(194)
3	Parámetros reticulares	a = 3.6148 $\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$	a = b = 2.4704 c = 6.7244 $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\delta = 120^\circ$
4	Numero de átomos por celda	Z=4	Z=4
5	Peso molecular	Mw=63.54	Mw=12.01
6	Factor de multiplicidad del sitio general	f=192	f=24
7	Análisis cuantitativo de fases	ATZ=9369354.24	ATZ=27671.04

Donde:

$$ATZ = \frac{Z * Mw * f^2}{t} \quad (7)$$

**Tabla III.** Parámetros para el modelado del patrón del difracción del compósitos C-Cu

No.	Característica	Parámetro	Valor	Significado
1	Tipo de radiación	Job	0	Rayos X
2	Forma del pico	Npr	0	Gausiana
3	Tipo de Background	Nba	0	Polinomial
4	Tipo de ajuste	Iwg	1	Máximo más probable
5	Tipo de función de resolución	Res	1	Función de resolución instrumental dada
6	Longitud de onda 1	Lambda1	1.5405	Refinar con I1
7	Longitud de onda 2	Lambda2	1.5405	Refinar con I2
8	Ratio	Lambda1/ Lambda2	0.5	Haz no monocromático
9	Posición del Background	Bkpos	5	(2q)
10	Ancho de la reflexión	Wdt	7	Para la Lorenziana
11	Limite de asimetría	Asylim	28	Angulo límite para corrección de asimetría (2q)

**Tabla IV.** Datos iniciales para el refinamiento los compósitos Al-C-Cu

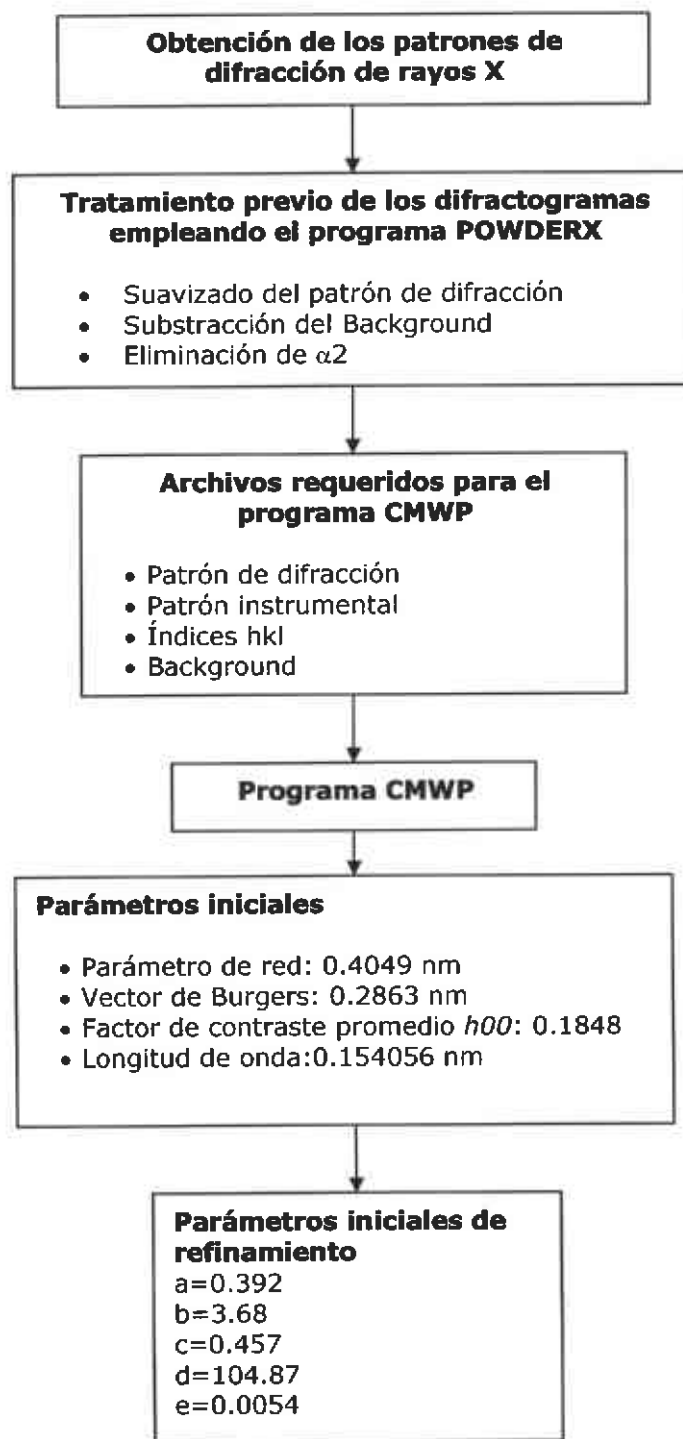
No.	Característica	Parámetros AI
1	Red Cristalina	CCC
2	Grupo espacial	Fm3m(225)
3	Parámetros reticulares	a = 4.049 $\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$

**Tabla V.** Parámetros para el modelado del patrón de difracción de los compósitos Al-C-Cu

No.	Característica	Parámetro	Valor	Significado
1	Tipo de radiación	Job	0	Rayos X
2	Forma del pico	Npr	0	Gausiana
3	Tipo de Background	Nba	0	Polinomial
4	Tipo de ajuste	Iwg	1	Máximo más probable
5	Tipo de función de resolución	Res	1	Función de resolución instrumental dada
6	Longitud de onda 1	Lambda1	1.54056	Refinar con $\lambda_1$
7	Longitud de onda 2	Lambda2	1.54439	Refinar con $\lambda_2$
8	Ratio	Lambda1/Lambda2	0.5	Haz no monocromático
9	Posición del Background	Bkpos	20	(2q)
10	Ancho de la reflexión	Wdt	10	Para la Lorentziana
11	Limite de asimetría	Asylim	50	Angulo límite para corrección de asimetría (2q)

#### 4.2. Análisis a través del programa CMWP

En la Figura 12 se muestra el diagrama de flujo para el análisis de los picos de difracción a través del programa CMWP.



**Figura 12.** Diagrama de flujo para el análisis de los picos de difracción a través del programa CMWP

Donde los parámetros iniciales de refinamiento son:

- **a=q** Parámetro en los factores de contraste promedio de las dislocaciones en cristales cúbicos (depende de las constantes elásticas y del carácter de dislocaciones en el cristal).
- **b=**  $\exp(m)$ , donde  $m$  es la mediana de una distribución log-normal de tamaño de partícula
- **c=**  $\sigma * \sqrt{2}$  donde  $\sigma$  es la varianza de una distribución log-normal de tamaño de partícula
- **d=**  $[2/(\pi * \rho)]^{1/2} * b^{-1}$ , donde  $\rho$  es la densidad de dislocaciones y  $b$  es el valor absoluto del vector de Burgers
- **e =**  $(1/2) * \exp(-1/4) / R_e$ , donde  $R_e$  es el radio de corte efectivo de las dislocaciones.

Donde además,  $M = R_e * \rho^{1/2}$

Los factores de contraste ( $\hat{C}_{h00}$ ) de dislocación promedio para las reflexiones  $h00$  fueron determinados usando las constantes elásticas del cristal y haciendo uso del programa ANIZC (A. Borbély et Al.; 2002, T. Ungar y G. Tichy, 1999).

## 5. Adquisición de espectros de EELS

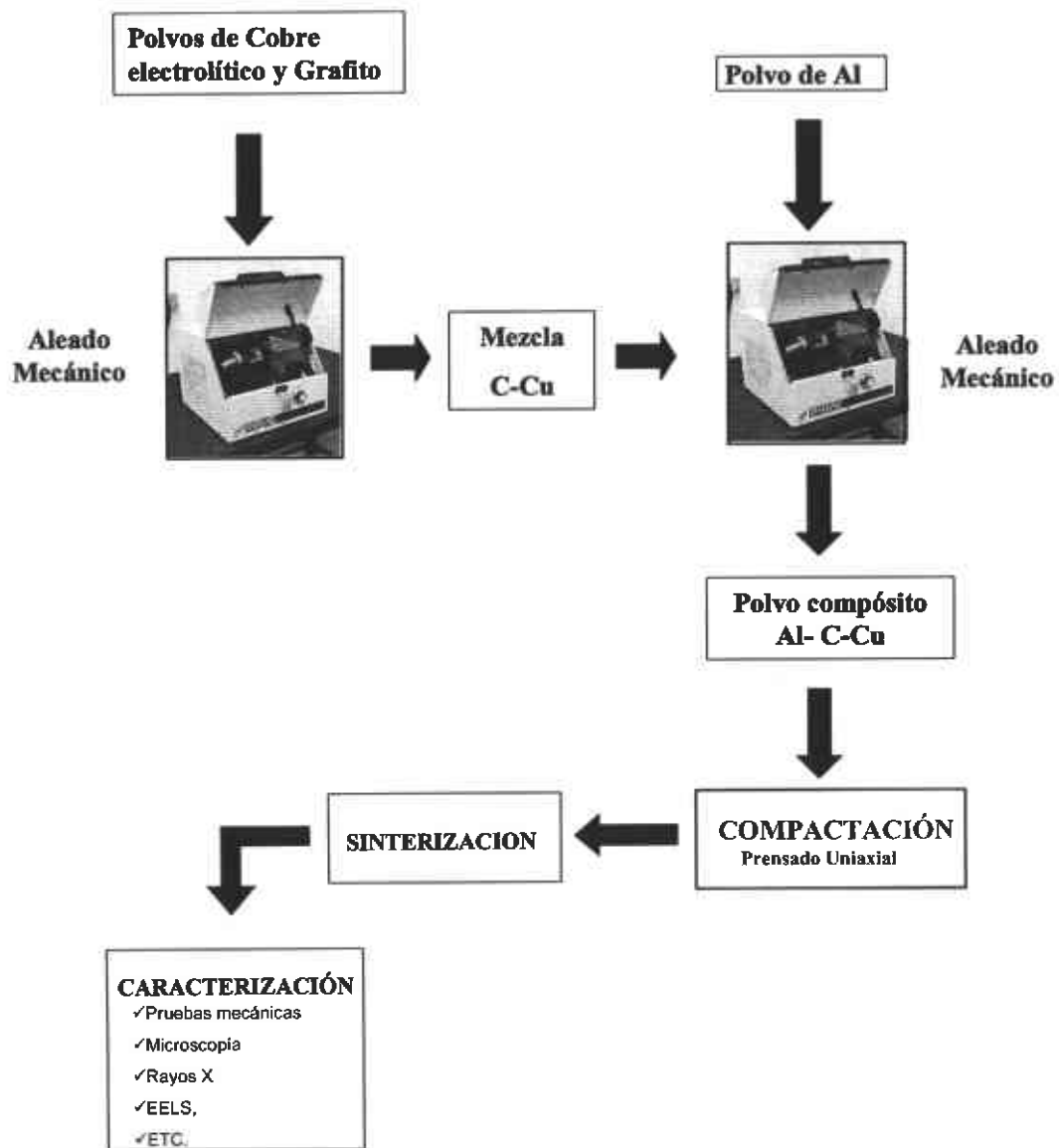
Para este trabajo se utilizó un microscopio electrónico de transmisión (TEM) marca Philips modelo CM-200, equipado con un espectrómetro de pérdida de energía de electrones con un sistema de detección en paralelo (PEELS) marca GATAN modelo 766.

Las condiciones que se utilizaron para obtener el espectro de pérdida de energía fueron las mostradas en la Tabla VI.

**Tabla VI.** Condiciones para los espectros de los bordes de ionización.

Condición	
Voltaje de aceleración	200 KV
Modo de operación	Modo de difracción
Apertura del espectrómetro	3mm
Semiángulo de colección	10 mrad
Dispersión	0.3 eV/ch
Resolución	~1.5 eV
Longitud de cámara (altas)	170 mm

El proceso de fabricación del compuesto de matriz de aluminio consta de los siguientes pasos:



**Figura 13.** Diagrama esquemático del proceso de fabricación de los compósitos

## IV. Resultados y Discusión

### 1. Determinación del esfuerzo de cedencia ( $\sigma_y$ )

#### 1.1 Experimentación

El objetivo de esta experimentación es determinar el esfuerzo de cedencia ( $\sigma_y$ ) de los compósitos Al-C-Cu, comparar los resultados obtenidos con el aluminio puro procesado bajo las mismas condiciones y determinar el efecto del contenido de Cu.

En la Tabla VII se presenta la matriz de experimentación. El resto del porcentaje corresponde al aluminio puro.

**Tabla VII.** Matriz experimental.

Grafito (% en peso)	Cobre (% en peso)					
0	0	0.125	0.25	0.5	1	2
0.375	0	0.125	0.25	0.5	1	2
0.75	0	0.125	0.25	0.5	1	2
1.5	0	0.125	0.25	0.5	1	2
3	0	0.125	0.25	0.5	1	2

Los polvos C-Cu fueron molidos durante 4h y los polvos Al-C-Cu durante 1h. Los polvos Al-C-Cu obtenidos fueron prensados uniaxialmente a 950 MPa durante dos minutos. Se obtuvieron 3 compactos de cada composición. Las muestras consolidadas fueron sinterizadas durante 1 h a 550°C al vacío a una velocidad de calentamiento de 50°C/min. Para las pruebas mecánicas de compresión fueron empleadas dos relaciones  $h:\phi$  (altura:diámetro): 0.8 y 1.0 según la norma ASTM E9.

#### 1.2. Resultado de las pruebas mecánicas

Los resultados de esfuerzo de cedencia ( $\sigma_y$ ) y la desviación estándar para cada valor de los compósitos a diferentes composiciones se muestran en la Tabla VIII.

La Figura 14 muestra los resultados en forma gráfica el valor del esfuerzo ( $\sigma_y$ ) respecto del contenido de C para los compósitos que no contienen Cu. Aquí se observa que conforme se incrementa el contenido de C, el esfuerzo de cedencia se incrementa también.

**Tabla VIII.** Resultados de los ensayos de compresión.

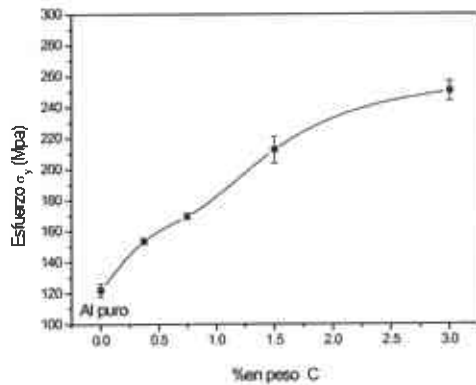
No.	%C	%Cu	Esfuerzo $\sigma_y$ ( Mpa)	Desv. Std.
1	0	0	122.1	4.29
2	0*	0.125*	-	-
3	0*	0.25*	-	-
4	0*	0.5*	-	-
5	0	1	158.9	5.12
6	0	2	136.49	5.79
7	0.375	0	153.57	1.87
8	0.375	0.125	175.65	4.63
9	0.375	0.25	156.43	3.01
10	0.375	0.5	163.53	3.22
11	0.375	1	195.45	4.22
12	0.375	2	185.3	9.76
13	0.75	0	169.64	1.92
14	0.75	0.125	177.33	4.99
15	0.75	0.25	228.92	4.71
16	0.75	0.5	190.02	4.49
17	0.75	1	202.2	3.44
18	0.75	2	209.13	5.47
19	1.5	0	212.41	8.52
20	1.5	0.125	217.71	3.80
21	1.5	0.25	229.62	5.31
22	1.5	0.5	242.4	2.41
23	1.5	1	227.13	7.46
24	1.5	2	244.76	10.53
25	3	0	250.15	6.40
26	3*	0.125*	-	-
27	3*	0.250*	-	-
28	3	0.5	276.04	10.67
29	3	1	282.50	11.96
30	3	2	205.62	5.48

\*Nota: No se incluyen los resultados de las siguientes composiciones: 0%C/0.125%Cu, 0%C/0.25%Cu, 0%C/0.5%Cu, 3%/C0.125Cu y 3%/C0.25%Cu.

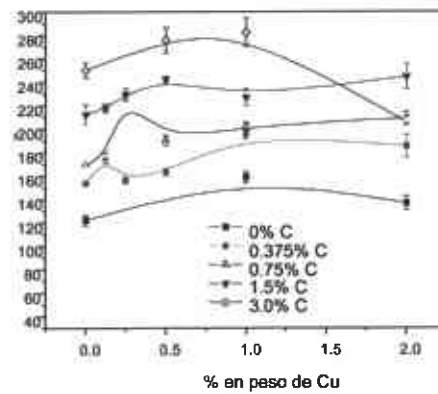
En los resultados de la Figura 14 del esfuerzo ( $\sigma_y$ ) con el contenido de C, se observa un efecto importante del C sobre el esfuerzo al compararse con el valor de esfuerzo obtenido para el Al puro. Para un 3% de contenido de C, el valor del esfuerzo ( $\sigma_y$ ) es de 130% por encima del valor del Aluminio puro procesado bajo las mismas condiciones. La Figura 15 muestra la gráfica del efecto del esfuerzo ( $\sigma_y$ ) respecto del contenido Cu para los compósitos con diferentes contenidos de C (aquí se incluyen los materiales con 0%C y el aluminio Al puro). El efecto del Cu sobre el esfuerzo para los compósitos con diferente contenido de C fluctúa dentro del 10 y 20% por encima del valor obtenido para los compósitos que no contienen Cu, mientras que, para los materiales Al-Cu; este es de ~10% por encima del valor obtenido en el Al puro. Esto



refleja que los compósitos con contenido de Cu no presentan un incremento significativo sobre el esfuerzo de cedencia. En principio se esperaría que un incremento en la cantidad de Cu se reflejara en un incremento en la cantidad de C y por consecuencia en un incremento en las propiedades mecánicas.

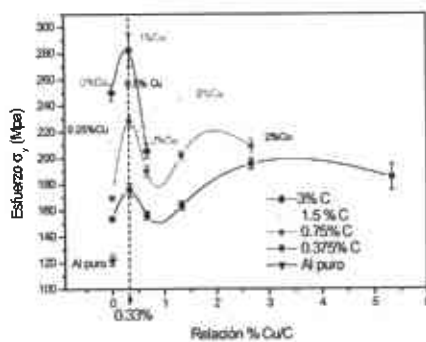


**Figura 14.-** Esfuerzo ( $\sigma_y$ ) como función del % en peso nominal en los compósitos con %C solamente.

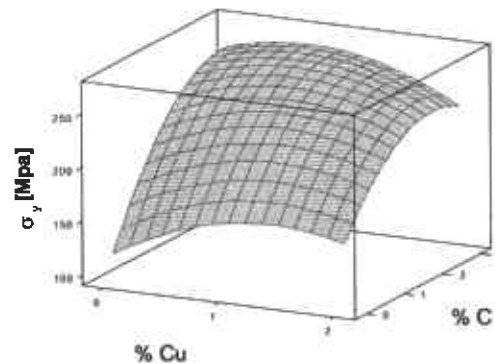


**Figura 15.-** Esfuerzo ( $\sigma_y$ ) como función del % en peso nominal de Cu para diferentes contenidos de C.

Los valores obtenidos en los compósitos que contienen arriba de 0.75% C pueden ser comparados con algunas aleaciones de Al comercial como por ejemplo: la serie 3000 (>215 Mpa), la 4000 (~ 295 Mpa) y la serie 6000 (~ 275 Mpa).



**Figura 16.-** Esfuerzo ( $\sigma_y$ ) como función de la razón Cu:C.



**Figura 17.-** Superficie de respuesta del esfuerzo ( $\sigma_y$ ) en función C y Cu.

Si se grafica el esfuerzo de cedencia en función de la relación Cu:C (ver Figura 16) para diferentes porcentajes de C, se puede apreciar un efecto cruzado entre el C y el Cu. Este efecto cruzado entre el C y el Cu es similar para cada curva en el intervalo de 0 a 1% de Cu:C. El valor de esfuerzo de cedencia óptimo para cada curva corresponde con al 0.33% de Cu:C. Este valor óptimo podría estar relacionado con la saturación del grafito en el Cu.

En la gráfica de superficie de respuesta de la Figura 17 se muestra en forma general el efecto del contenido de C y Cu sobre el esfuerzo de cedencia.

Para poder determinar que función tiene el C y el Cu en los mecanismos de endurecimiento, es necesario un análisis del material a diferentes condiciones de procesamiento; tal como se expone en los siguientes capítulos.

## 2 Efecto de la temperatura y tiempo de molienda

### 2.1. Experimentación

En esta experimentación se evaluaron los compósitos Al-C-Cu con una composición de bajo y alto contenido de grafito con la finalidad de conocer las propiedades mecánicas de esfuerzo  $\sigma_y$  y microdureza a diferentes condiciones de procesamiento. Las composiciones empleadas son las de 0.75%C/0.25Cu y 3%C/1%Cu las cuales corresponden a razones C:Cu de 0.33.

Es importante señalar que en esta experimentación se trató de obtener una mayor cantidad de información sacrificando, por decirlo así, la repetibilidad de los ensayos. Además, se tomó en consideración la desviación estándar de los resultados obtenidos previos la cual fue relativamente baja.

En la Tabla IX se muestra la nomenclatura y composición empleada para la fabricación de los compósitos.

**Tabla IX.** Composición e identificación de las muestras

Nomenclatura	Composición [% en peso]		
	Al	C	Cu
Alp	100	0	0
0.75/0	99.25	0.75	0
0.75/0.25	99.0	0.75	0.25
0.75/0.5	98.75	0.75	0.5
3.0/0	97	3	0
3.0/1.0	96	3	1
3.0/2.0	95	3	2

Las condiciones de preparación fueron similares a las mostradas en sección anterior. Pero en este caso los polvos de Al-C-Cu obtenidos por MM fueron prensados uniaxialmente a 1250 MPa durante dos minutos.

Tabla X se muestran las condiciones temperatura-tiempo de sinterizado y tiempo de molienda a las cuales fueron procesados los compósitos 0.75/0.25 y 3.0/1.0.

**Tabla X.** Diferentes condiciones de procesamiento de los compósitos 0.75/0.25 y 3.0/1.0.

Tiempo de Molienda (hr) C-Cu	Tiempo de Molienda (hr) Al-C-Cu	Temperatura. de Sinterizado (°C)	Tiempo de Sinterizado (hrs.)
4	1	550	1.5
8	1		
4	4		
8	4		
4	1	600	1.5
8	1		
4	4		
8	4		
4	1	550	3
8	1		
4	4		
8	4		
4	1	600	3
8	1		
4	4		
8	4		

## 2.2. Resultado de las pruebas mecánicas

Los resultados de las pruebas de compresión y microdureza para los compósitos 0.75/0.25 y 3.0/1.0 se muestran en la Tabla XI y Tabla XII respectivamente.

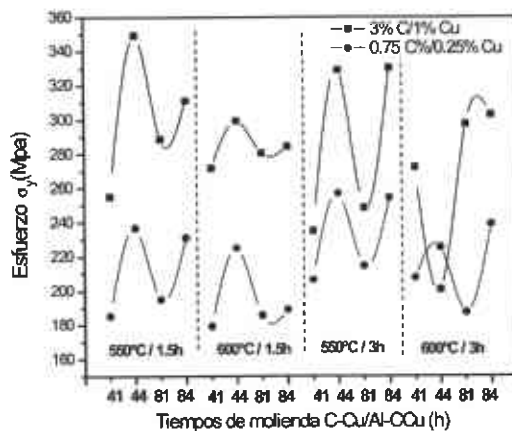
**Tabla XI.** Resultados obtenidos de las pruebas de compresión

No.	Tiempo de Molienda (hrs.)	Temperatura. de Sinterizado (°C)	Tiempo de Sinterizado (hrs.)	Esfuerzo $\sigma_y$ ( MPa) 3.0/1.0	Esfuerzo $\sigma_y$ ( MPa) 0.75/0.25
1	4 - 1	550	1.5	254.91	185.22
2	8 - 1	550	1.5	288.56	194.81
3	4 - 4	550	1.5	349.24	236.66
4	8 - 4	550	1.5	311.03	230.96
5	4 - 1	600	1.5	271.7	179.07
6	8 - 1	600	1.5	280.49	185.57
7	4 - 4	600	1.5	299.17	224.92
8	8 - 4	600	1.5	284.11	189.1
9	4 - 1	550	3	234.84	206.44
10	8 - 1	550	3	248.41	214.31
11	4 - 4	550	3	328.82	256.85
12	8 - 4	550	3	330.08	254.23
13	4 - 1	600	3	272.02	207.47
14	8 - 1	600	3	297.12	187.28
15	4 - 4	600	3	200.39	225.14
16	8 - 4	600	3	302.59	238.83

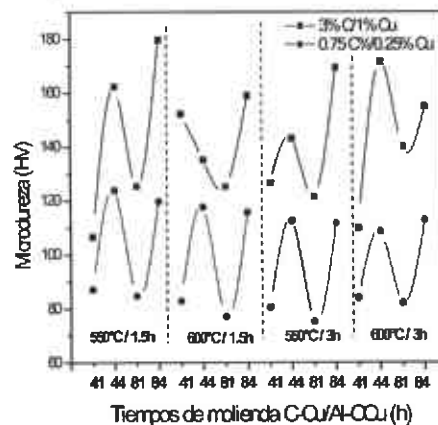
**Tabla XII.** Resultados obtenidos de las pruebas de microdureza

No.	Tiempo de Molienda (hrs.)	Temperatura de Sinterizado (°C)	Tiempo de Sinterizado (hrs.)	Dureza (HV) 3.0/1.0	Dureza (HV) 0.75/0.25
1	4-1	550	1.5	106.53	87.17
2	8-1	550	1.5	125.37	84.77
3	4-4	550	1.5	162.33	123.97
4	8-4	550	1.5	179.60	119.77
5	4-1	600	1.5	152.17	82.93
6	8-1	600	1.5	125.20	77.20
7	4-4	600	1.5	135.17	117.63
8	8-4	600	1.5	159.03	115.80
9	4-1	550	3	126.73	80.73
10	8-1	550	3	121.50	75.43
11	4-4	550	3	143.07	112.73
12	8-4	550	3	169.40	111.97
13	4-1	600	3	110.00	84.30
14	8-1	600	3	140.17	82.47
15	4-4	600	3	171.50	108.83
16	8-4	600	3	154.9	113.03

Un resumen en forma gráfica de los resultados de compresión y dureza se observa en las Figuras 18 y 19.



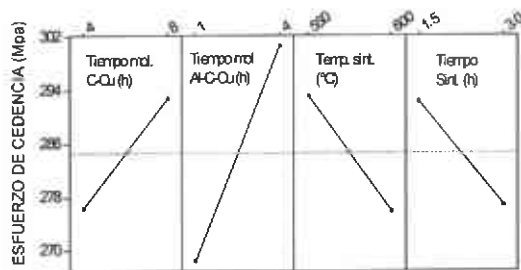
**Figura 18** Esfuerzo de cedencia  $\sigma_y$  en función de la composición y de diferentes condiciones de procesamiento (valores promedio).



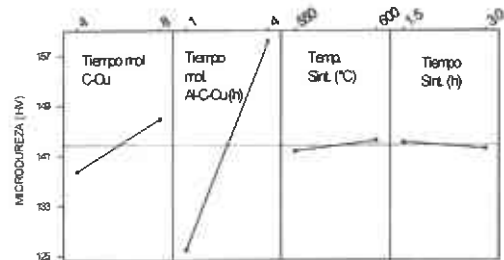
**Figura.19.** Microdureza (HV) en función de la composición y de diferentes condiciones de procesamiento (valores promedio).

Empleando el programa de estadística "Minitab" se obtuvieron los principales efectos (D.C. Montgomery, 2001) de la composición y las condiciones de procesamiento sobre el esfuerzo de cedencia y la microdureza, presentados en las Figuras 20 a la 23. Es importante señalar que las gráficas de los efectos principales son valores tomados de la parte media de la totalidad de los datos con el fin de mostrar una tendencia general de los resultados. En el caso de los valores de

esfuerzo (Figura 20) del compuesto 3.0/1.0, hay un aumento significativo cuando se incrementa el tiempo de molienda en la preparación de la mezcla C-Cu y cuando se incrementa el tiempo de molienda en la fabricación del compuesto Al-C-Cu. Sin embargo el valor del esfuerzo disminuye notablemente al incrementarse el tiempo y la temperatura de sinterización.



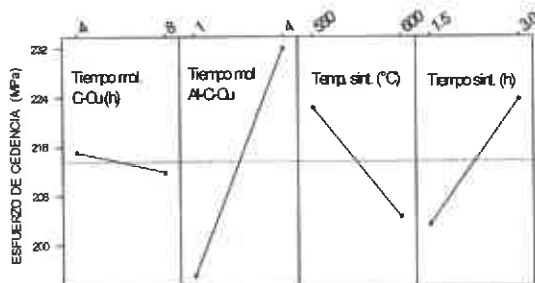
**Figura 20.** Principales efectos de las condiciones de procesamiento sobre el Esfuerzo  $\sigma_y$  (valores promedio) de la composición 3.0/1.0.



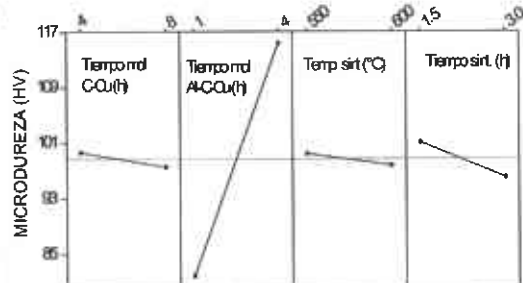
**Figura 21.** Principales efectos de las condiciones de procesamiento sobre la Microdureza (valores promedio) de la composición 3.0/1.0.

En el análisis de la Microdureza (Figura 21) para esta misma composición, se observa un efecto positivo cuando se incrementan los tiempos de molienda de C-Cu y Al-C-Cu, mientras que la temperatura y el tiempo de sinterizado al parecer no tiene una influencia importante en los valores de la microdureza.

Para el caso de la composición 0.75/0.25, se advierte que el esfuerzo es afectado positivamente cuando se incrementa el tiempo de molienda del Al-C-Cu y el tiempo de sinterizado (Figura 22). Sin embargo, una temperatura alta de sinterizado afecta desfavorablemente el valor del esfuerzo. A esta misma composición, pero en el caso de la microdureza (Figura 23), únicamente el tiempo de molienda del Al-C-Cu afecta positivamente esta propiedad mecánica.

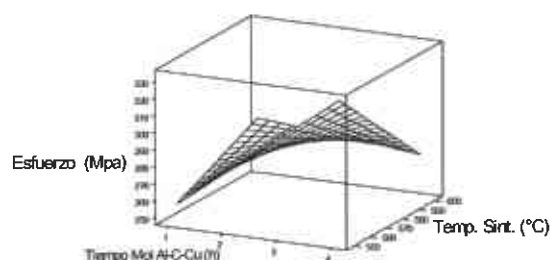


**Figura 22.** Principales efectos de las condiciones de procesamiento sobre el esfuerzo de la composición 0.75/0.25.

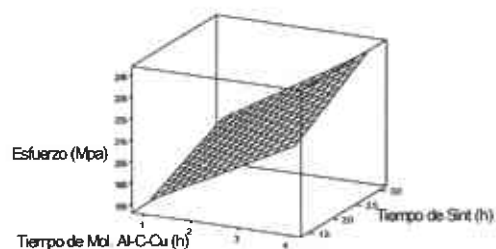


**Figura 23.** Principales efectos de las condiciones de procesamiento sobre la microdureza de la composición 0.75/0.25.

En la superficie de respuesta (D.C. Montgomery, 2001) de la Figura 24 se observa una evidente interacción tiempo-temperatura para compósitos con alto contenido de C, de hecho, cuando se incrementa la temperatura de sinterizado las propiedades mecánicas disminuyen. Sin embargo para compósitos con bajo contenido de C las propiedades mecánicas aumentan al incrementarse la temperatura de sinterizado sin notarse una interacción tiempo-temperatura según se muestra en la Figura 25.



**Figura 24.** Interacción Tiempo de molienda (Al-C-Cu) - Temp. de Sint. para un compósito 3.0/1.0, respecto al esfuerzo  $\sigma_y$ .



**Figura 25.** Interacción Tiempo de molienda (Al-C-Cu) - Temp. de Sint. para un compósito 0.75C/0.25, respecto del esfuerzo  $\sigma_y$ .

Es de esperarse una diferencia entre la tendencia de los valores de resistencia mecánica obtenidos por los ensayos de compresión y microdureza observados en las Figuras 24 y 25. En el ensayo de compresión la resistencia se obtiene del global de las partículas del compacto y depende en gran medida de la unión entre las partículas. En cambio, en las pruebas de microdureza la resistencia se evalúa para una sola partícula del polvo compósito.

En general, los mejores resultados de las pruebas de compresión y de dureza se presentaron a bajas temperaturas de sinterizado y tiempos cortos de sinterización. Los compósitos con alto contenido de C-Cu y tiempos largos de molienda, los cuales presentan el menor tamaño de partícula, se vieron afectados con altas temperaturas y tiempos de sinterizado de acuerdo con las pruebas de compresión (ver Figura 24). Este efecto adverso durante el sinterizado puede deberse a la posibilidad de formación de óxidos durante el sinterizado la cual es mayor entre mayor es el área superficial de los polvos (Randall M. German, 1994).

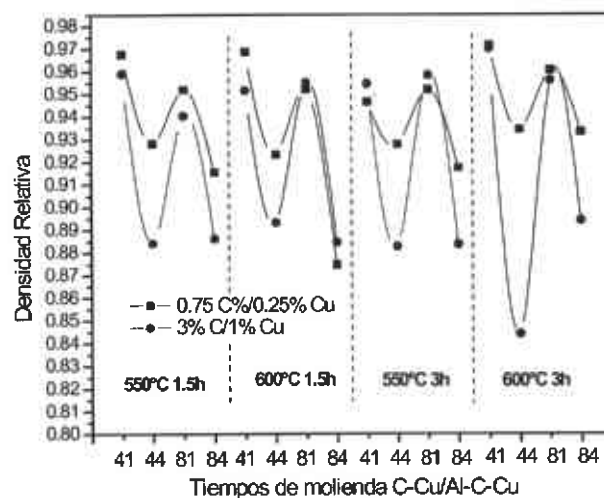
En la Tabla XIII se presentan un resumen de los valores más significativos obtenidos de esfuerzo de cedencia y microdureza de los compósitos con alto y bajo contenido de C. Estos son los resultados de los compósitos sometidos a 1 y 4h de molienda mecánica y sinterizados a 550°C. De acuerdo con la tabla, el incremento del esfuerzo de cedencia para bajos y altos contenidos de C fue de 20 y 27% respectivamente y para el caso de Microdureza de 30 y 34% respectivamente. Debido a esto, las pruebas posteriores se llevaron a cabo incrementando el tiempo de molienda del compósito Al-C-Cu de 1 a 4hrs.

**Tabla XIII.** Efecto de la composición y tiempo de molienda del compósito Al-C-Cu

Condición	Esfuerzo $\sigma_y$ (Mpa)		Microdureza (HV)	
	0.75/0.25	3/1	0.75/0.25	3/1
1 h de molienda	185.22	254.91	87.17	106.53
4 h de molienda	236.66	349.24	123.97	162.33

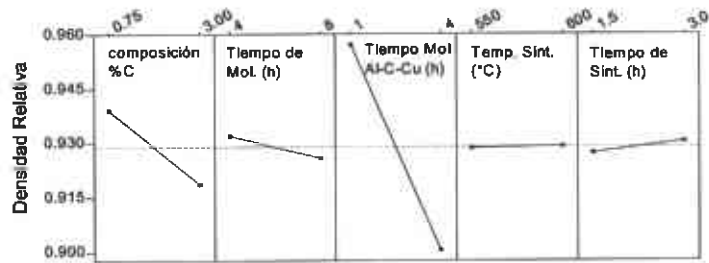
### 2.3. Pruebas de densidad relativa (DR)

En la Figura 26 se indican en forma gráfica los resultados de las mediciones de la DR para diferentes composiciones, tiempos de molienda, tiempos y temperatura de sinterizado.



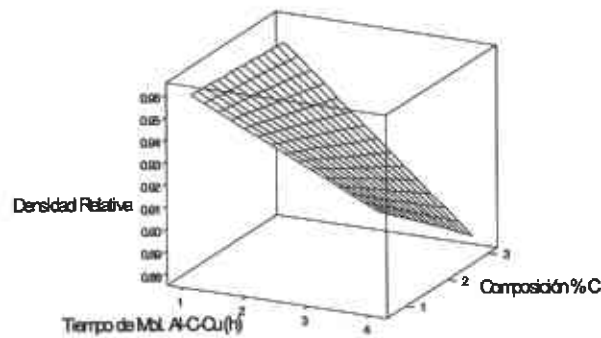
**Figura 26.** Densidad Relativa en función de la composición y de las condiciones de procesamiento.

De los resultados del programa estadístico de Minitab mostrados en la Figura 27 se puede inferir que los factores más importantes que influyeron en la DR (en forma negativa) fueron la composición y el tiempo de molienda. La causa de que la DR se mantuviese sin cambio al incrementar el tiempo y la temperatura de sinterización, pudo deberse a la capa de óxido en las partículas la cual evita el transporte de masa atómica durante el sinterizado.



**Figura 27.** Principales efectos de la composición y las condiciones de procesamiento sobre la Densidad Relativa (valores promedio).

La interacción entre los factores de tiempo de molienda y composición se muestran en la superficie de respuesta de la Figura 28 obtenida del programa Minitab. Como puede apreciarse, la DR disminuye fuertemente para mayores tiempos de molienda y altos contenidos de C-Cu.



**Figura 28.** Interacción Tiempo de molienda (Al-C-Cu) - Composición, respecto a la DR.

Un incremento en la dureza y un menor tamaño de las partículas de los polvos compósitos da como resultado una menor DR de los compactos en verde. Esto ocurre al incrementar el contenido de la mezcla C-Cu y el tiempo de molienda. Entre mayor dureza poseen los polvos compósitos, se requiere una mayor presión para hacer los compactos en verde. Aunado a esto, con un tamaño de partícula menor, los poros son más pequeños y se requiere mayor presión para colapsarlos (Randall, 1994).



### 3. Análisis del efecto de la temperatura

#### 3.1. Experimentación

En esta experimentación se analizaron las propiedades mecánicas y la DR de los compósitos a diferentes temperaturas de sinterizado. Para este análisis se fabricaron compósitos con 0.75 y 3%C y diferentes cantidades de Cu. En la Tabla XIV se presenta la tabla experimental empleada.

**Tabla XIV.** Matriz experimental para la evaluación de los compósitos a diferentes temperaturas

No.	% C	%Cu	Temperatura de Sinterizado (°C).
1	0.75	0	No sinterizado
2	0.75	0.25	
3	0.75	0.5	
4	3	0	
5	3	1	
6	3	2	
7	0.75	0	250
8	0.75	0.25	
9	0.75	0.5	
10	3	0	
11	3	1	
12	3	2	
13	0.75	0	350
14	0.75	0.25	
15	0.75	0.5	
16	3	0	
17	3	1	
18	3	2	
19	0.75	0	450
20	0.75	0.25	
21	0.75	0.5	
22	3	0	
23	3	1	
24	3	2	
25	0.75	0	550
26	0.75	0.25	
27	0.75	0.5	
28	3	0	
29	3	1	
30	3	2	

Para la fabricación del compuesto C-Cu se emplearon las especificaciones establecidas en el punto 1 de la metodología experimental. Para la preparación del compuesto Al-C-Cu se emplearon 4 h de molienda mecánica y en la fabricación de los compactos en verde se empleó una presión de 1250 Mpa. La rampa de calentamiento fue de 5°C/min y la de enfriamiento de 50°C/min.

En la determinación de las propiedades mecánicas de microdureza Vickers, el indentador fue ubicado en el interior de los granos de las muestras llevando a cabo 5 mediciones por muestra. En las pruebas de compresión para la medición del esfuerzo ( $\sigma_y$ ), se empleó una relación de probeta de h: $\phi$  (altura:diámetro) de 0.5 de acuerdo a la norma ASTM E9. Para el caso de las pruebas de compresión no hubo repetibilidad en los ensayos.

### 3.2. Resultados de microdureza

Los resultados de los ensayos de Microdureza se muestran en la Tabla XV.

**Tabla XV.** Microdureza (HV) a diferentes condiciones de sinterizado

Comp.	No Sint.	Desv. Std.	250°C	Desv. Std.	350°C	Desv. Std.	450°C	Desv. Std.	550°C	Desv. Std.
Alp	<b>120.38</b>	1.70	<b>120.92</b>	7.17	<b>114.68</b>	4.63	<b>108.4</b>	5.95	<b>86.80</b>	7.40
75/0	<b>123.1</b>	3.03	<b>119.54</b>	2.56	<b>122.34</b>	2.75	<b>114.86</b>	5.86	<b>111.96</b>	2.79
75/.25	<b>122.98</b>	2.55	<b>130.12</b>	2.47	<b>129.58</b>	6.28	<b>120.52</b>	6.73	<b>112.76</b>	6.24
75/0.5	<b>155.72</b>	1.53	<b>158.64</b>	5.40	<b>164.42</b>	7.65	<b>149.10</b>	4.07	<b>131.22</b>	3.85

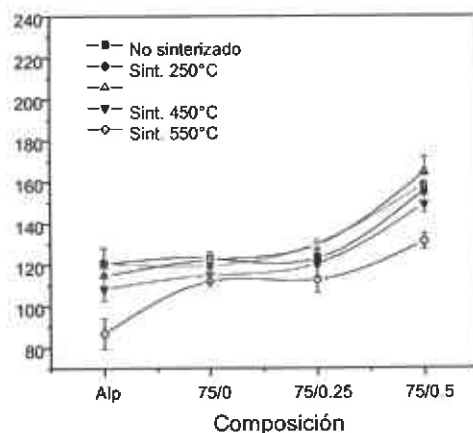
Comp.	No Sint.	Desv. Std.	250°C	Desv. Std.	350°C	Desv. Std.	450°C	Desv. Std.	550°C	Desv. Std.
30/0	<b>133.58</b>	0.76	<b>138.00</b>	3.00	<b>131.74</b>	6.63	<b>129.58</b>	3.60	<b>139.78</b>	5.95
30/1.0	<b>180.16</b>	5.85	<b>191.62</b>	7.07	<b>188.42</b>	8.65	<b>198.72</b>	11.71	<b>187.1</b>	7.85
31/2.0	<b>219.48</b>	3.00	<b>207.32</b>	5.84	<b>200.58</b>	7.03	<b>208.38</b>	9.15	<b>189.8</b>	7.46

En las Figuras 29 y 30 se observa el efecto del contenido de Cu sobre el valor de la microdureza a diferentes temperaturas de sinterizado para compósitos con 0.75% C y 3% C respectivamente. En las se observa claramente que conforme se incrementa el contenido de Cu, se incrementa la dureza de los compósitos para cualquier temperatura de sinterizado. Aquí se observa que con un incremento de 0.5% de Cu en los compósitos con 0.75% C, se alcanzan microdurezas de ~40% más altas respecto del Al puro. Asimismo, con solo un incremento del 1% Cu en los compósitos con 3% C, se alcanzan incrementos de microdureza de hasta un 100%.

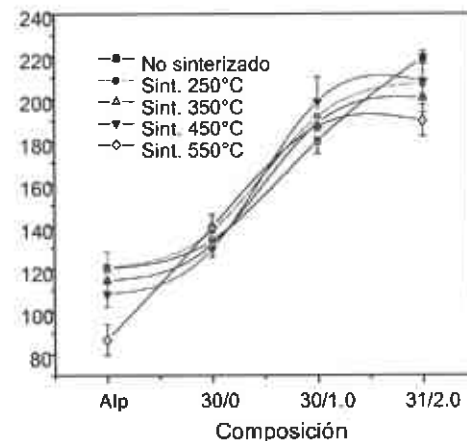
El incremento en las propiedades mecánicas del compuesto durante el AM/MM se debe a varias causas probables:

- Dispersión de partículas de grafito dentro de la matriz de Al (Hipótesis de esta tesis)
- Dispersión de partículas de  $Al_4C_3$  dentro de la matriz de Al, incremento en la densidad de dislocaciones, y reducción en el tamaño de cristalita (Michal Besterzi, et Al., 2002).
- Incorporación de partículas de óxido (de la superficie de los polvos de Al) en la matriz de Al (C. Suryanarayana, 2001).
- Presencia de partículas reforzantes entre las partículas que incrementan la deformación local en la vecindad de las partículas reforzantes (J.B. Fogagnolo, et Al., 2003),
- Solución sólida de átomos de C, O ó Cu en la matriz de Al (J. Gubicza et Al., 2004), entre otros.

Tal como se señaló anteriormente, el efecto del Cu no es evidente en los compósitos sinterizados y sometidos a pruebas de compresión (ver Figura 15). Sin embargo, cuando se realizan pruebas de microdureza, el efecto del Cu es evidente ya que es posible obtener valores de microdureza de las partículas en la condición de molido y a diferentes temperaturas de sinterización.

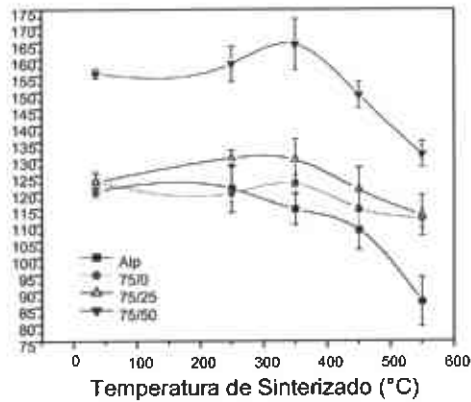


**Figura 29.** Efecto de la temperatura de sinterizado sobre la Microdureza a 0.75% C cte.

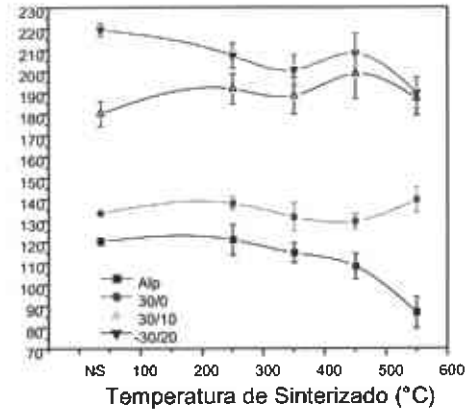


**Figura 30.** Efecto de la temperatura de sinterizado sobre la Microdureza a 3% C cte.

En las Figuras 31 y 32 se muestra el efecto de la temperatura de sinterizado sobre el valor de la microdureza a diferentes contenidos de Cu para los compósitos con 0.75% C y 3% C respectivamente.



**Figura 31.** Efecto de la temperatura de sinterizado sobre la Microdureza a 0.75% C.



**Figura 32.** Microdureza como función de la composición y temperatura de sinterizado para compósitos de 3% C.

En las gráficas es posible notar que para los compósitos con 0.75% C, el valor de la microdureza aumenta ligeramente a una temperatura de alrededor de 350°C para después disminuir. Este pérdida del valor de la dureza a altas temperaturas puede deberse a los fenómenos conocidos como recristalización, restauración y crecimiento de grano (G. Dieter, 1986).

El pequeño aumento del valor de la microdureza para algunos compósitos cuando son sinterizados a temperaturas entre 250 y 350°C puede deberse a varias causas: disminución de las deformaciones internas (la cual es alta en metales nanocristalinos), disminución en la porosidad y posiblemente el cierre de microgrietas (Edelstein y Cammarata, 1998).

A diferencia de los compósitos con bajo contenido de C, los compósitos con 3% C mantienen sus propiedades mecánicas aún a 550°C. Algunas de las causas que evitan la pérdida de las propiedades mecánicas son la presencia de partículas de grafito sin reaccionar dentro de la matriz de Al o a la precipitación de partículas que endurecen el material e inhiben el crecimiento de los granos durante el sinterizado. Estas partículas pueden ser del tipo  $Al_4C_3$  (Bostan, et Al; 2004, C. Suryanarayana, 2001, M. Besterji, 2002),  $Al_3O_2$  (Singer, et Al., 1980), o precipitados del tipo  $Cu_2Al$  (S. Arakawa y T. Hatayama, 2000).

Otro mecanismo que inhibe el crecimiento de grano puede ser el enriquecimiento de las fronteras de grano por soluto (en este caso de átomos de C). Aunado a estos mecanismos, está la posibilidad de la existencia de pequeños poros los cuales impiden el crecimiento (al menos en los primeros estados de la sinterización) fijando el movimiento de las fronteras de granos (Jorg Weissmuller, 1996).

### 3.3 Medición de la Densidad Relativa

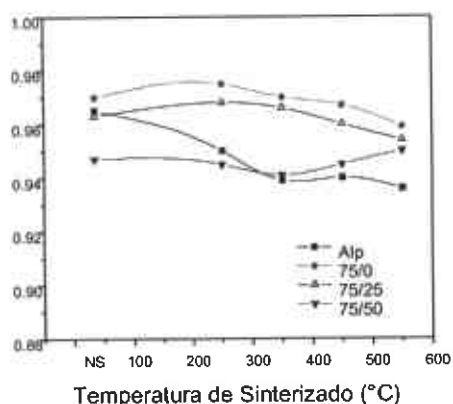
Los valores encontrados de la DR en función de la composición y temperatura de sinterizado se muestran en la Tabla XVI.

**Tabla XVI.** Valores de DR en función de la composición y temperatura de sinterizado

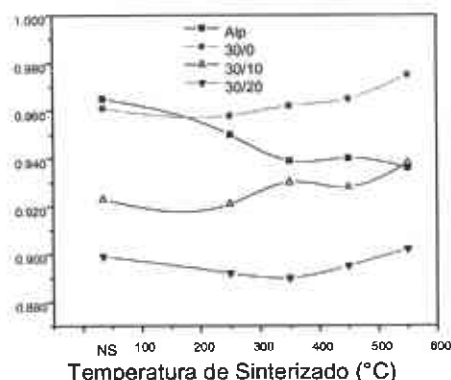
Composición	No sinterizado	250°C	350°C	450°C	550°C
Al puro	<b>0.965</b>	0.950	0.939	0.940	0.936
Al 75/0	<b>0.970</b>	0.975	0.970	0.967	0.959
Al 75/25	<b>0.963</b>	0.968	0.966	0.960	0.954
Al 75/05	<b>0.947</b>	0.945	0.941	0.945	0.950
Al 3/0	<b>0.961</b>	0.958	0.962	0.965	0.975
Al 3/1	<b>0.923</b>	0.921	0.930	0.928	0.938
Al 3/2	<b>0.899</b>	0.892	0.926	0.895	0.902

El efecto de la temperatura a diferentes cantidades de sobre la DR para los compósitos con 0.75 y 3% C se observa en las Figuras 33 y 34.

En las gráficas se aprecia claramente que el valor de la DR no sufre un cambio importante antes y después del proceso de sinterización. Este se debe a que se aplicó una alta presión (1250 Mpa) de compactado a los polvos.

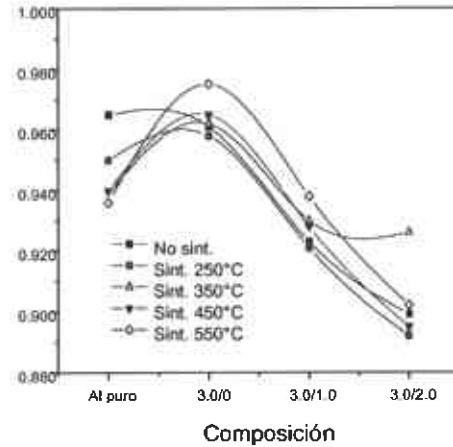
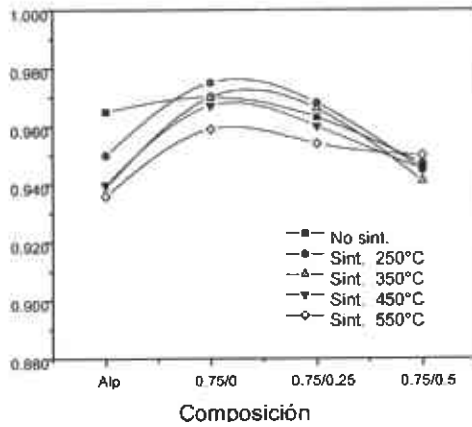


**Figura 33.** Efecto de la composición y temperatura de sinterizado sobre la DR para compósitos con 0.75% C.



**Figura 34.** Efecto de la composición y temperatura de sinterizado sobre la DR para compósitos con 3% C.

En las Figuras 35 y 36 se muestran las gráficas de la DR en función de la composición para 0.75 y 3% C respectivamente.



**Figura 35.** Efecto de la composición y temperatura de sinterizado sobre la DR para compósitos con 0.75%C.

**Figura 36.** Efecto de la composición y temperatura de sinterizado sobre la DR para compósitos con 3%C.

El efecto del Cu puede verse claramente en los valores de la DR mostrados en las en las Figuras 35 y 36. Un incremento en el contenido de Cu hace que se incremente el valor de la microdureza de las partículas y consecuentemente, aumente la dificultad para compactar los polvos (Joao et al.,2003). Esta dificultad durante el compactado en verde se traduce en una disminución de la DR la cual presenta poca variación con el sinterizado.

### 3.4. Resultados de compresión

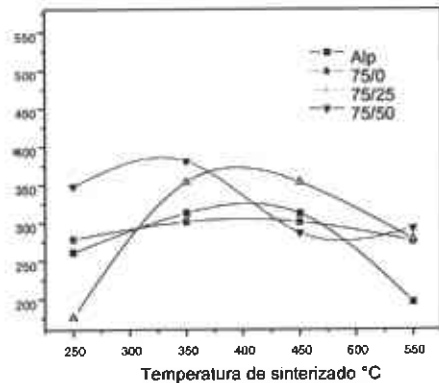
Los resultados de los ensayos de compresión se muestran en la Tabla XVII.

**Tabla XVII.** Resultados de esfuerzo ( $\sigma_y$ )(Mpa) a diferentes condiciones de sinterizado

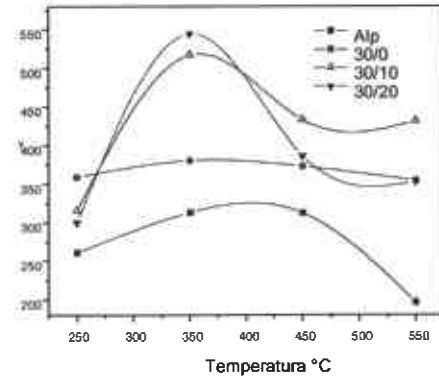
Compósito	250°C	350°C	450°C	550°C
Alp	261,107	312,78	*	196,3
0.75/0	278,9	301,24	*	275,99
0.75/0.25	175,73	353,26	*	278,07
0.75/0.5	347,72	380,39	287,07	292,89
Compósito	250°C	350°C	450°C	550°C
3.0/0	358,72	379,82	372,65	354,14
3.0/1.0	315,69	516,86	432,84	431,14
3.0/2.0	*	544,28	386,25	352,65

\* Resultados no obtenidos

En las Figuras 37 y 38 se presentan gráficamente el efecto de la temperatura de sinterizado y contenido de Cu sobre el esfuerzo ( $\sigma_y$ ) para los compósitos con 0.75% C y 3% C respectivamente.



**Figura 37.** Efecto de la temperatura de sinterizado sobre el  $\sigma_y$  a 0.75% C cte.



**Figura 38.** Efecto de la temperatura de sinterizado sobre el  $\sigma_y$  a 3% C cte.

Las pruebas de compresión revelan el efecto del proceso de sinterización sobre el esfuerzo ( $\sigma_y$ ). Conforme se incrementa la temperatura de sinterizado, aumenta el sinterizado de las partículas y también aumenta el valor del esfuerzo ( $\sigma_y$ ). Debido a la cohesión que existe entre las partículas a temperaturas entre 350 y 400°C, es posible correlacionar los valores del esfuerzo ( $\sigma_y$ ) y microdureza. Sin embargo, para los compósitos con alto contenido de C-Cu, a altas temperaturas de sinterización, el valor del esfuerzo ( $\sigma_y$ ) disminuye drásticamente, lo cual no ocurre en las pruebas de microdureza. Esto imposibilita la correlación entre los valores de esfuerzo y microdureza para este tipo de compósitos.

Para evitar la pérdida del valor del esfuerzo ( $\sigma_y$ ) de los compósitos con alto contenido de C-Cu sinterizados arriba de 450°C se requiere de un mejor control en el proceso de sinterización.

Los valores de esfuerzo y microdureza obtenidos a 350°C y 1.5 h de sinterización pueden ser comparados con valores obtenidos por otros autores. En la Tabla XII se hace una comparación entre valores de esfuerzo ( $\sigma_y$ ) y microdureza de diferentes compósitos obtenidos a diferentes rutas de fabricación.

**Tabla XVIII.** Tabla comparativa de rutas de fabricación y propiedades mecánicas de compósitos.

Autor	Composición.	Tiempo de Molienda (h)	Temp./Tiempo sint. (°C)/(h)	Extrusión	Dureza (HV)	Esf. $\sigma_y$ (Mpa)
A. Santos (2006)	Al-3%C/1%Cu	4	350/1.5	No	185 HV	516
B. Bostan (2004)	Al-2% C	2	550*/30	No	140 HV	
C. Suryanarayana (2002)	Al6061-3% C	70	550	Si		356
Michal Besterci (2000)	Al-1-2%C*	3.5	550/30	Si		450
Haili ARIK (2001)	Al-3%C*	20	700/5	No	190	190
Rong Zhong, Hongtao (2002)	Al- 5.0 % SWNT's	-	350	No	265	
El-Eskandarany (1998)	10% en Vol. de SiC	-	550/1	No	255	-

\* El endurecimiento es por precipitación de  $Al_4C_3$  durante el proceso de sinterización

Es importante señalar que únicamente Suryanarayana empleó grafito como elemento endurecedor, los demás que emplearon C fue para producir (con largos tiempos de sinterización), partículas finas de  $Al_4C_3$  las cuales fungen como reforzantes.

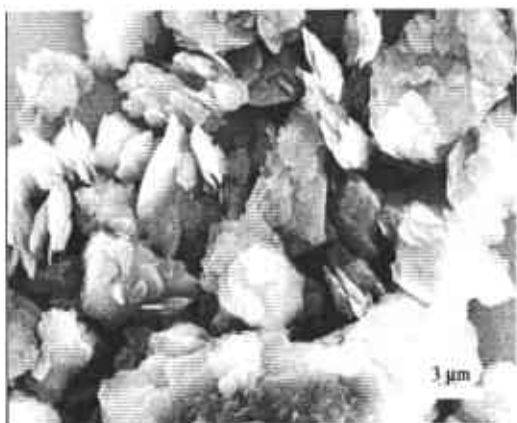
Los valores de esfuerzo ( $\sigma_y$ ) y microdureza de los compósitos Al-3%C/1%Cu sinterizadas a 350°C durante 1.5h, están por encima de los compósitos endurecidos por dispersión de partículas de  $Al_4C_3$  (M. Besterci, et al., 2004, M. besterci, et al. 1997, M. besterci, et al., 2002). Por último, estos valores son comparables (incluso mayores) al esfuerzo ( $\sigma_y$ ), de las aleaciones de aluminio de la serie 2000 (>480 Mpa) y la serie 7000 (500 Mpa), las cuales son las aleaciones comerciales más resistentes empleadas en aviación.



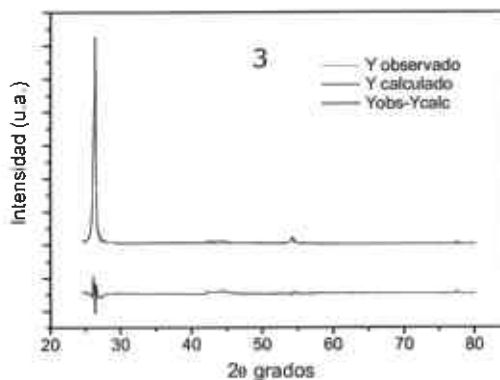
## 4. Microestructura

### 4.1. Análisis de la microestructura de la mezcla C-Cu

La Figura 39 muestra aglomerados de grafito en forma laminar después de 4h de molienda mecánica.

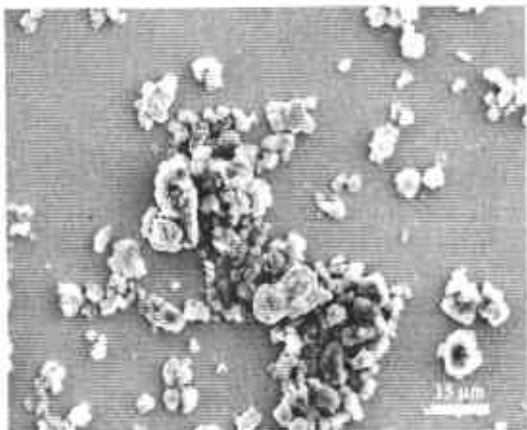


**Figura 39.-** Micrografía del MEB del grafito después de 4 h. de MM

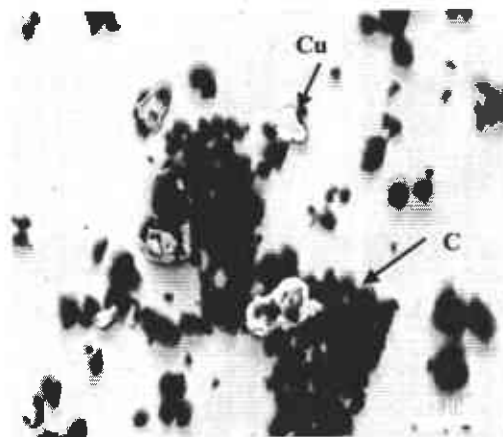


**Figura 40.-** Patrones de difracción del C antes y después de 4 h. de MM.

El grafito sufre delaminación cuando se somete a esfuerzos de corte ya que la unión de átomos entre el plano basal del cristal del grafito es considerablemente más fuerte que la unión entre los planos. Un análisis a través de Rietveld del patrón de difracción de la Figura 40 revela que el tamaño de cristalita es de ~24 nm después de moler el grafito durante 4h. Las micrografías de las Figuras 41 y 42 muestran el estado final después de moler 4 h el polvo de C y Cu. La foto de la Figura 42 proviene de un análisis de composición del MEB, las partículas oscuras corresponden al grafito y las partículas claras al Cu (tal como se indica).

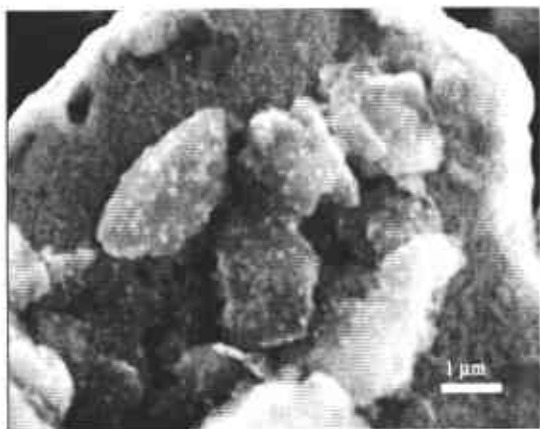


**Figura 41.** Micrografía del MEB del C molido con Cu (75%C-25%Cu) después de 4 h de MM.



**Figura 42.** Micrografía del MEB del C molido con Cu (75%C-25%Cu) después de 4 h de MM (retrodispersados).

En las Figuras 43 y 44 se presentan micrografías de mayor amplificación. En la micrografía aparecen partículas con un tamaño de  $\sim 5 \mu\text{m}$  que al parecer son partículas de Cu envueltas con una película de grafito. Estas partículas están a su vez adheridas a una partícula mayor de Cu. Tal como se observa la distribución del grafito en el cobre no es completamente homogénea.



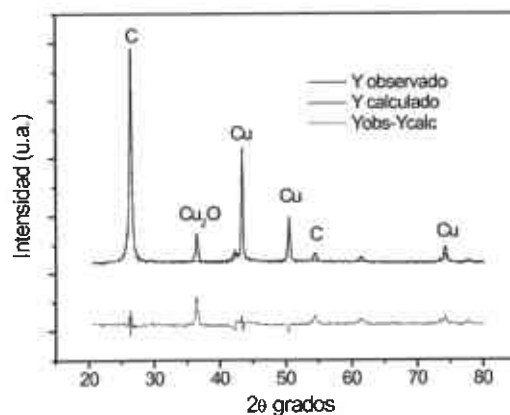
**Figura 43.** Micrografía del MEB del C molido con Cu (75%C-25%Cu) después de 4 h de MM.



**Figura 44.** Micrografía del MEB del C molido con Cu (75%C-25%Cu) después de 4 h de MM (retrodispersados).

En los patrones de difracción de la Figura 45 muestran el efecto de moler polvo de C con polvo de Cu durante 4 h. En los difractogramas se muestran los picos correspondientes al C y Cu junto con la presencia del compuesto  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

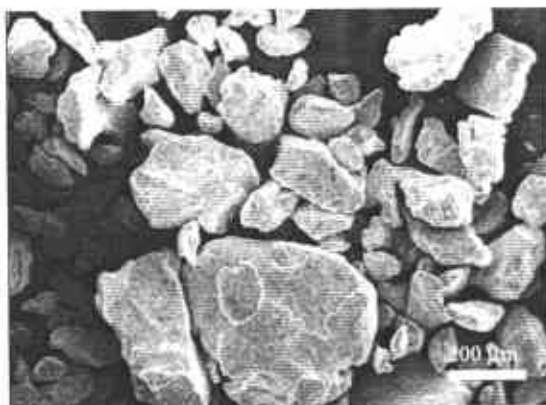
De acuerdo con los análisis de Rietveld, el efecto de moler Cu con grafito durante 4h no es tan importante, ya que el tamaño de cristalita del C pasa de un tamaño de  $\sim 24 \text{ nm}$  para el grafito molido solo, a  $17 \text{ nm}$  para el grafito molido con Cu. El tamaño de la cristalita del Cu es de  $\sim 70 \text{ nm}$ . Algunos autores sugieren el C al molerse con Cu, el C ocupa sitios intersticiales en el centro de la red octaédrica del Cu y que la solubilidad del C en el Cu es hasta del 25% at en 14 h de molienda mecánica (T. Yamane et Al.; 2002 y J. Morales, 1997). Sin embargo, en el análisis del parámetro de red de la estructura cristalina del grafito y del Cu, la diferencia entre los parámetros de red del C y el Cu es menor al 1%, lo cual sugiere que la difusión atómica del C en el Cu es pequeña.



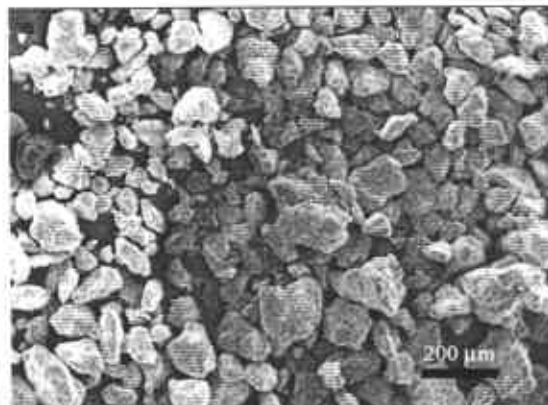
**Figura 45.-** Patrones de difracción de dos composiciones C-Cu (75%C/25%Cu y 60%C/40%Cu) después de 4 h de molienda mecánica.

#### 4.2. Análisis de la microestructura en la condición de molidos.

Las Figuras 46 y 47 muestran el tamaño y morfología de los polvos compósitos de bajo y alto contenido de C obtenidos después de la molienda mecánica. Tal como se observa, al incrementarse el contenido de C-Cu el tamaño de partícula disminuye notablemente.



**Figura 46.-** Micrografía del MEB de un polvo compósito Al-C-Cu (0.75/0.25) después de 4 h. de molienda mecánica.



**Figura 47.-** Micrografía del MEB de un compósito Al-C-Cu (3.0/1.0) después de 4 h. de molienda mecánica.

Algunos autores proponen que el grafito durante la molienda mecánica con polvo de Al pierde su estructura cristalina rápidamente y el C atómico se introduce en sitios intersticiales de la estructura del Al (B. Bostan, et Al., 2004). Otros autores han estudiado compósitos Al6061-3%C y han reportado la presencia del grafito adherido a la superficie de los polvos y grafito segregado incluso después de varias horas de molienda mecánica (H.T. Son, et Al., 2003; y Michal Besterici, et Al., 2002).

En análisis de composición a través de EDS llevados a cabo en los polvos indicaron la presencia de C distribuido en la superficie de los polvos. Inclusive, se encontró que una parte del C no se integra durante la molienda mecánica tal como se revela en las micrografías de las Figuras 48 y 49 de compósitos 3.0/0 y 3.0/1.0 compactados y fracturados. Las partículas oscuras corresponden al grafito.

Este aspecto es de suma importancia ya que el compósitos puede fracturarse fácilmente a través de estos segregados al ser sometidos a esfuerzos de compresión.



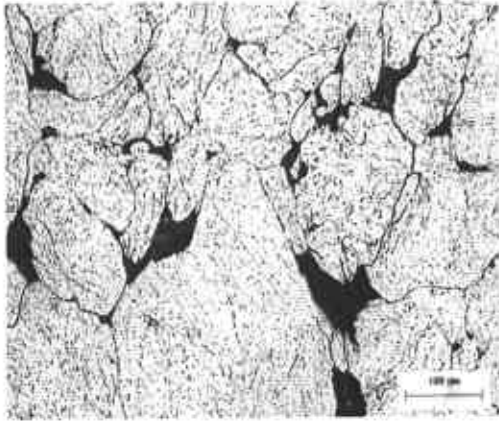
**Figura 48.-** Micrografía del MEB (retrodispersados) de la fractura de un compósito Al-C-Cu (3.0/0) compactados en verde.

**Figura 49.-** Micrografía del MEB (retrodispersados) de la fractura de un compósito Al-C-Cu (3.0/1.0) compactados en verde.

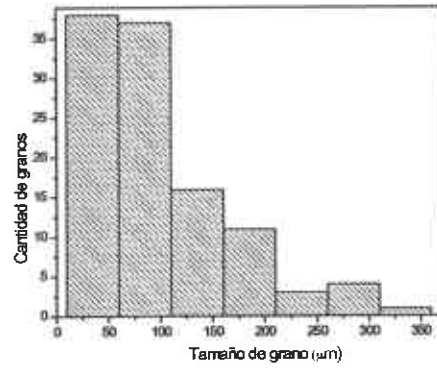
#### 4.3. Determinación del tamaño de partícula

El objeto de esta experimentación fue determinar el tamaño de grano de los compósitos con 0.75 y 3% en peso de C en la condición de molido y compactado. Para determinar la distribución de partículas, se tomaron 5 micrografías en diferentes zonas de la muestra.

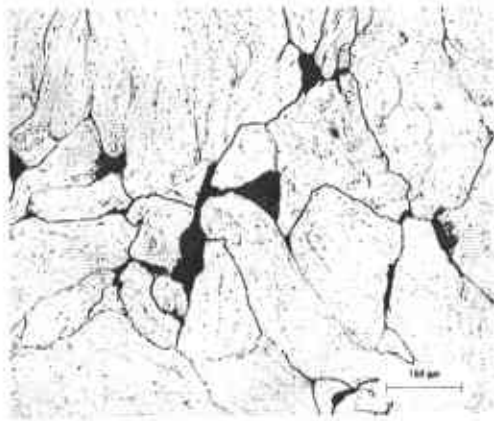
La microestructura y la distribución de partícula de los compósitos se observa en las Figuras de la 50 a 63.



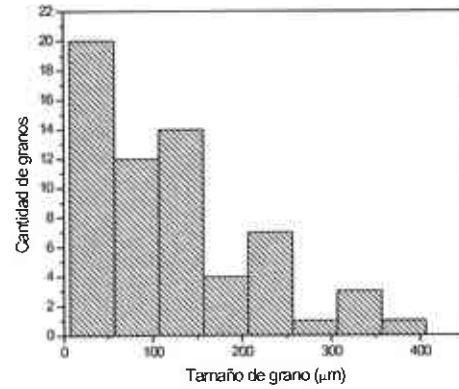
**Figura 50.** Microestructura del Alp obtenida a través microscopía óptica.



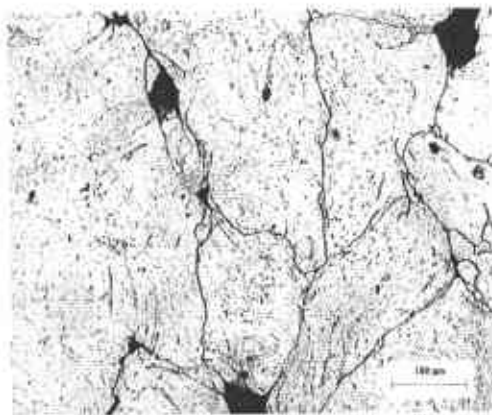
**Figura 51.** Distribución del tamaño de partícula del Alp.



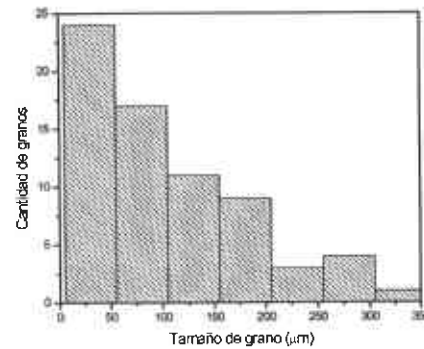
**Figura 52.** Microestructura del compuesto 0.75/0 obtenida a través microscopía óptica.



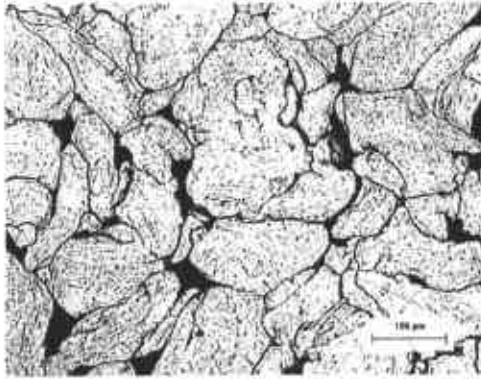
**Figura 53.** Distribución del tamaño de partícula del compuesto 0.75/0.



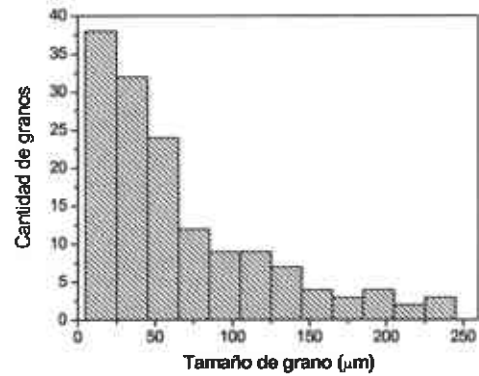
**Figura 54.** Microestructura del compuesto 0.75/0.25 obtenida a través microscopía óptica.



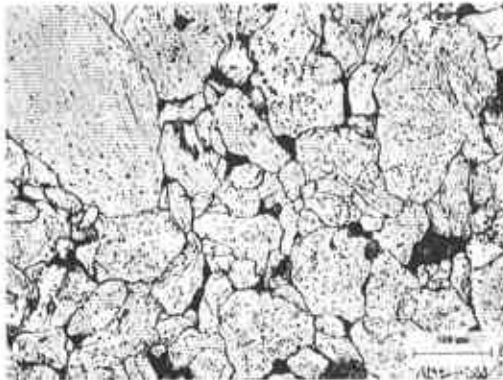
**Figura 55.** Distribución del tamaño de partícula del compuesto 0.75/0.25.



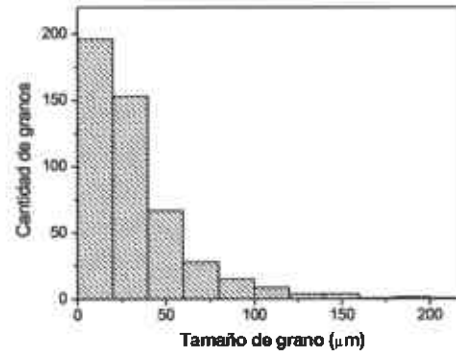
**Figura 56.** Microestructura del compuesto 0.75/0.5 obtenida a través microscopía óptica.



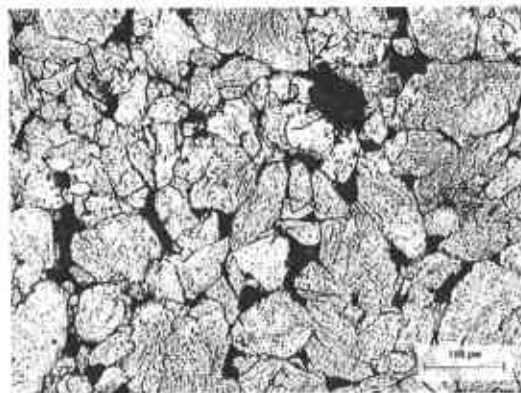
**Figura 57.** Distribución del tamaño de partícula del compuesto 0.75/0.5.



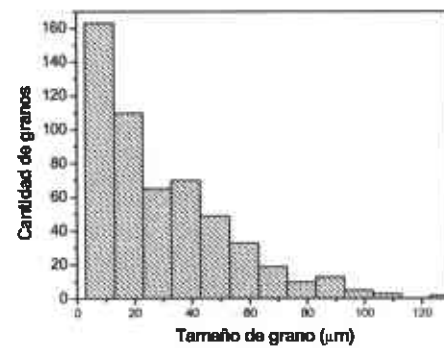
**Figura 58.** Microestructura del compuesto 3.0/0 obtenida a través microscopía óptica.



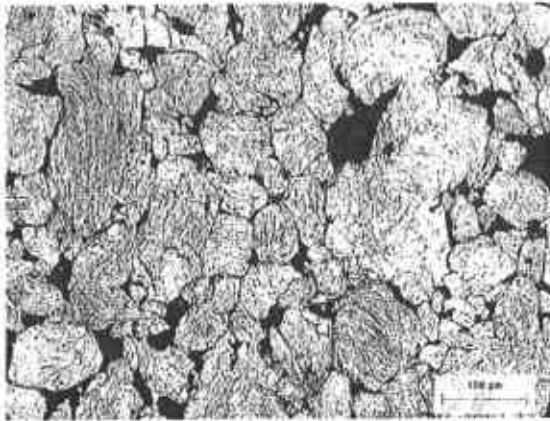
**Figura 59.** Distribución del tamaño de partícula del compuesto 3.0/0.



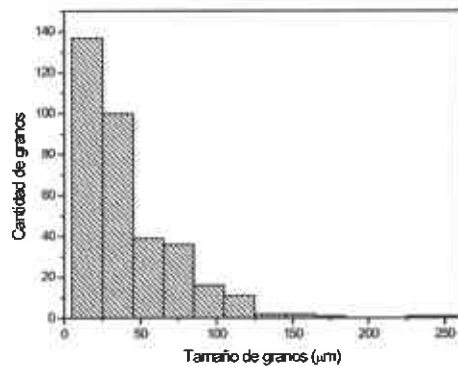
**Figura 60.** Microestructura del compuesto 3.0/1.0 obtenida a través microscopía óptica.



**Figura 61.** Distribución del tamaño de partícula del compuesto 3.0/1.0.

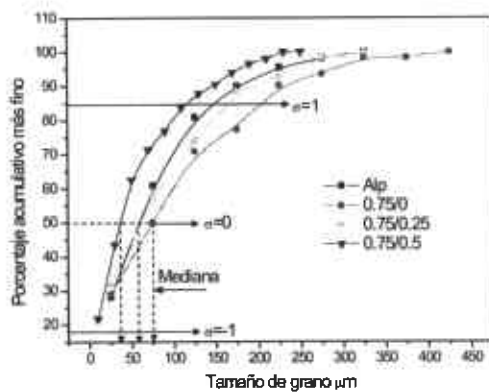


**Figura 62.** Microestructura del compuesto 3.0/2.0 obtenida a través microscopía óptica.

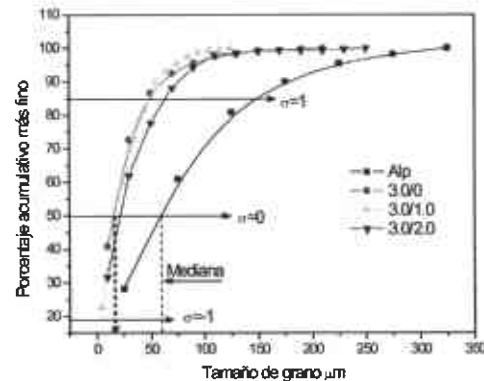


**Figura63.** Distribución del tamaño de partícula del compuesto 3.0/2.0

En las graficas de las Figuras 64 y 65 se presenta el resumen de los datos en forma de distribución de tamaño de partícula acumulativo para los compósitos de 0.75 y 3% de C respectivamente. Para este tipo de gráficas la mediana corresponde al 50% del porcentaje acumulativo y la desviación estándar corresponde al 84 y 16% ( $\pm 1\sigma$ ) tal como se indica en las gráficas.



**Figura 64.** Distribución de tamaño de partícula acumulativo para compósitos con 0.75% C.



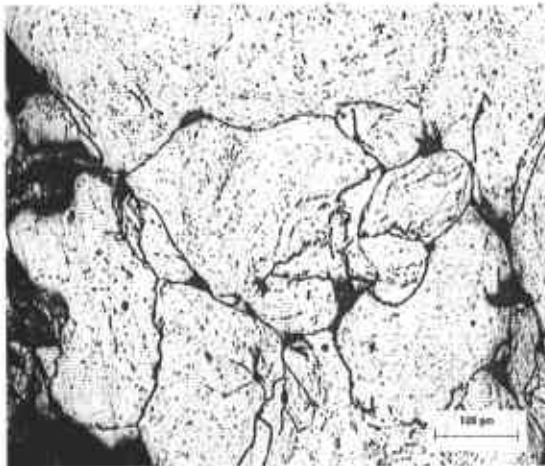
**Figura 65.** Distribución de tamaño de partícula acumulativo para compósitos con 3% C.

Para el caso de los compósitos con 0.75% C, el valor de la mediana aumenta para el compuesto 0.75/0, indicando un incremento en el tamaño de partícula respecto al valor de la mediana del Alp (58  $\mu\text{m}$ ). No obstante, cuando se agrega Cu a los compósitos el tamaño de grano disminuye notablemente, como es el caso del compuesto 0.75/0.5 cuyo valor de la mediana es de  $\sim 37\mu\text{m}$ . Además se observa que hay una disminución de partículas grandes tal como se aprecia en la parte superior de la curva del compuesto 0.75/0.5.

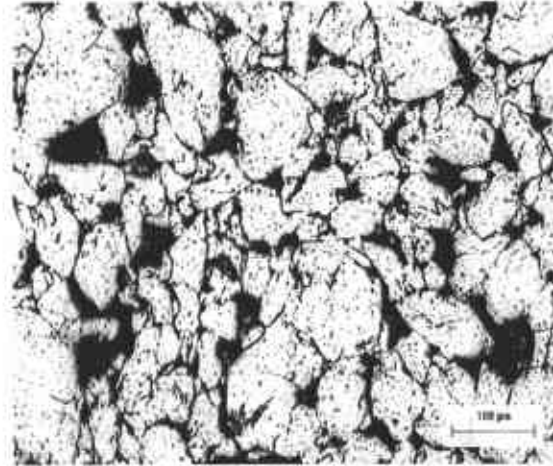
Para los compósitos con alto contenido de C-Cu (3.0/0 y 3.0/1.0) la disminución del tamaño de partícula es evidente (mediana  $\sim 16 \mu\text{m}$ ). La diferencia entre los compósitos 3.0/0 y 3.0/1.0 consiste en que el compósito con contenido de Cu (3.0/1.0), presenta una sustancial reducción de partículas grandes. Para el compósito 3.0/2.0, contrario a lo esperado en el que un incremento en la cantidad de Cu corresponde a una disminución en el tamaño de partícula, se observa que existe un incremento en el tamaño de partícula y un incremento en la cantidad de partículas grandes.

#### 4.4. Microestructura de los compósitos sinterizados

Un análisis microestructural de compósitos de bajo y alto contenido de C después de sinterizar a  $550^\circ\text{C}$  se muestra en las Figuras 66 y 67. En general se observa que aun después del sinterizado, existe una alta cantidad de poros.



**Figura 66.** Micrografía de óptico de la microestructura de un compósito Al-0.75/0.25 sinterizado a  $550^\circ\text{C}$ .



**Figura 67.** Micrografía de óptico de la microestructura de un compósito Al-3.0/1.0 sinterizado a  $550^\circ\text{C}$ .

Existen varias causas que pueden estar afectando el sinterizado de las partículas, algunas pueden ser (Randall M. German, 1994): Gas atrapado en los poros, Un transporte de masa atómica superficial y no volumétrico durante el sinterizado, Los poros se quedan en el interior de los granos durante el sinterizado, etc.

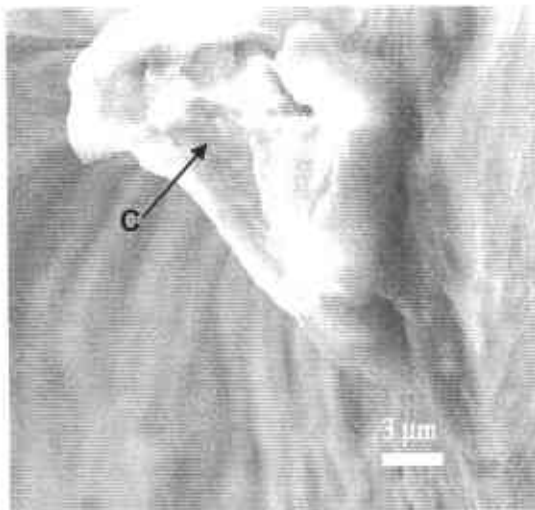
Algunos de estos fenómenos se pueden evitar si se tiene un mejor proceso de sinterización (control de: rampas de ascenso y descenso de la temperatura, tiempo de sinterizado, vacío o llenado de gases inertes, etc.).



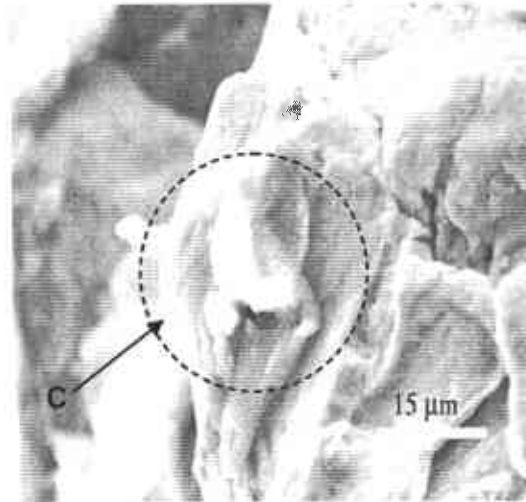


**Figura 68.** Fractura del compuesto Al 3.0/2.0 sinterizado a 350°C.

La Figura 68 muestra la microestructura de un compuesto 3.0/2.0 sinterizado a 350 y fracturado. En la Figuras se muestra como en la línea de fractura se observa la presencia de partículas de C. La eliminación de estas partículas mejoraría la resistencia de los compósitos cuando son sometidos a compresión.



**Figura 69.** Fractura del compuesto Al 0.75/0 sinterizado a 550°C.

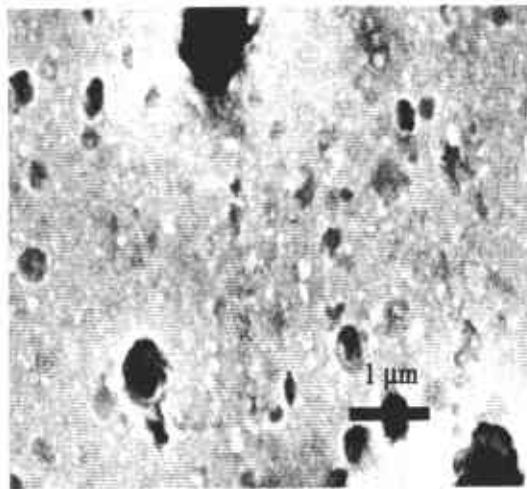


**Figura 70.** Fractura del compuesto Al 0.75/0.5 sinterizado a 550°C.

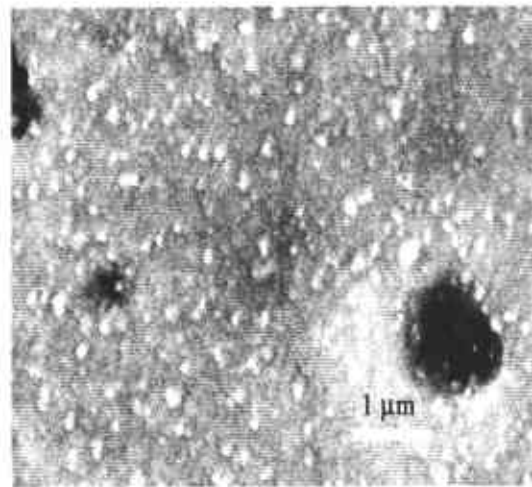
En otras micrografías de MEB (Figuras 69 y 70) se observa la microestructura de las muestras fracturadas de los compósitos 0.75/0 y 0.75/0.5 sinterizadas a 550°C. Las partículas de C aun permanecen después de sinterizar el compósitos a 550°C.

En las micrografías de MEB de las Figuras 71 a 74, se observa la microestructura de Alp y de los compósitos 0.75/0, 3.0/0 y 3.0/1.0

después de sinterizar. En estas micrografías se aprecia que en la mayoría de las cristalitas el tamaño es menor a 100 nm.



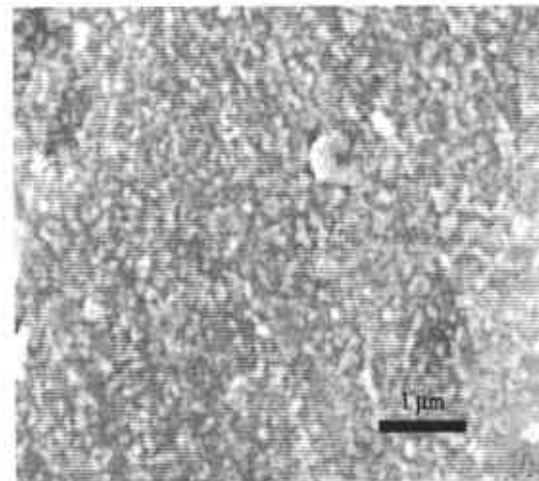
**Figura 71.** Micrografía de MEB de la microestructura de Alp molido 4h y sinterizado a 550°C.



**Figura 72.** Micrografía de MEB de la microestructura de un compuesto Al-0.75/0. Mol. 4 h y sinterizado a 550°C .



**Figura 73.** Micrografía de MEB de la microestructura de un compuesto 3.0/0 sinterizado a 550°C



**Figura 74.** Micrografía de MEB de la microestructura de un compuesto 3.0/1.0 sinterizado a 550°C.

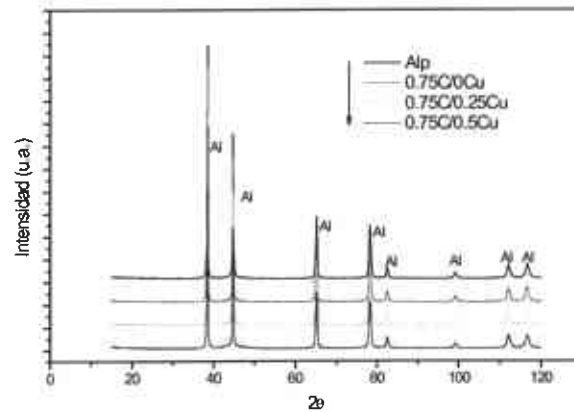
## 5. Caracterización por difracción de rayos X

### 5.1. Experimentación

Se llevaron a cabo análisis de difracción de rayos-X de los compósitos y el Alp en la condición de molido-compactado (M-C) con la finalidad de determinar las fases presentes, el tamaño de cristalitas, la

microdeformación y el parámetro de red. Se empleó el método Rietveld para el análisis del pico de difracción.

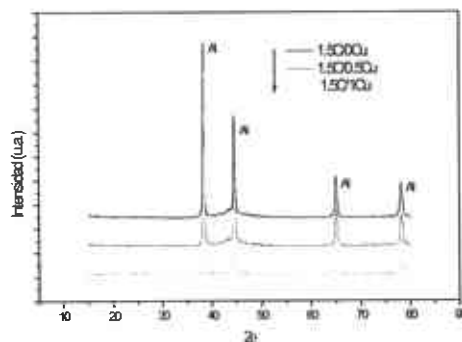
## 5.2. Resultados del análisis de difracción por rayos X



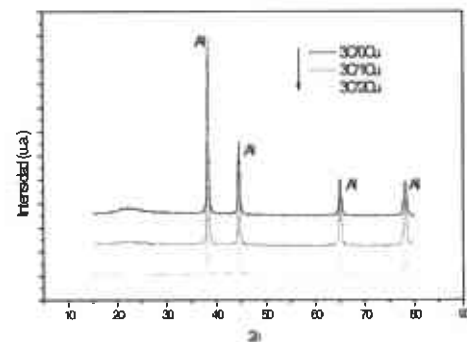
**Figura 75.** Difractogramas del Al p y compósitos con 0.75% C a diferentes contenidos de Cu

Las Figuras 75 a 77 muestran los resultados del análisis de difracción de rayos X de compósitos a diferentes contenidos de C y CU.

Los resultados de DRX de los polvos procesados por MM de los compósitos con 0.75% C mostraron el pico característico del Al puro. Esto indica que no hubo reacción entre el Al y el C durante el proceso de MM. Se ha encontrado que la interacción entre el Al y el C es dependiente de la cantidad de C y la formación de  $Al_4C_3$  ocurre después de 40h de MM (H. Arick and C. Bagci, 2003).



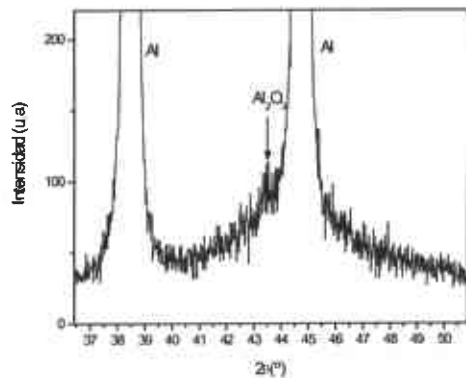
**Figura 76.** Difractogramas del Aluminio y compósitos con 1.5% C a diferentes contenidos de Cu



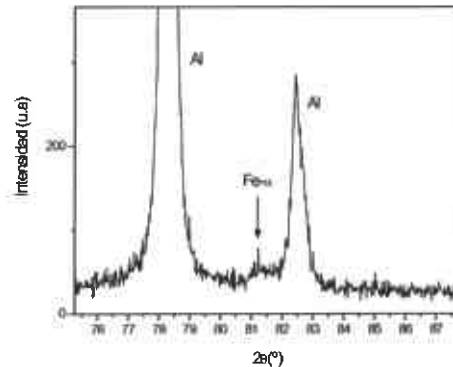
**Figura 77.** Difractogramas del Aluminio y compósitos con 3% C a diferentes contenidos de Cu

A simple vista se puede observar en cada uno de los difractogramas que la principal fase es una solución sólida de Al-C-Cu. Sin embargo un análisis detallado de la muestra Al p muestra la presencia de otros picos

que aparentemente corresponden con  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  y  $\text{Fe-}\alpha$ , tal como se muestra en las Figuras 78 y 79.



**Figura 78.** Diffractograma del Alp M-C mostrando el la presencia de  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{-}\alpha$ .

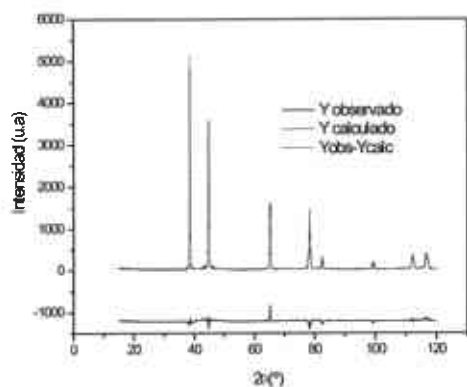


**Figura 79.** Diffractograma del Alp M-C mostrando el la presencia de  $\text{Fe-}\alpha$ .

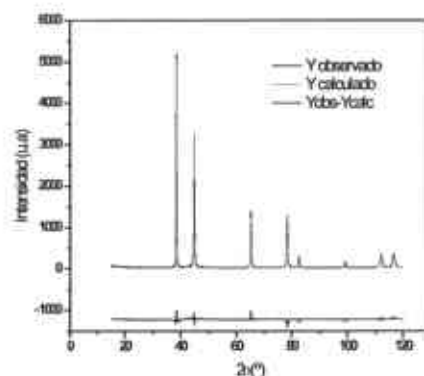
La presencia de la  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{-}\alpha$  se debe a la capa de óxido formada en las partículas de Al y la presencia de  $\text{Fe-}\alpha$ , se debe al medio de molienda empleado. Un resultado similar se observó para el resto de los compósitos, tal como era de esperarse ya que de acuerdo con algunos autores, la cantidad de alumina que se introduce durante el proceso de molienda es de aproximadamente -2 % Vol. (M. Besterçi et. Al., 2004). La cantidad de Fe que se introduce durante la molienda se considera que puede ser menor al 2% y similar para cada compósito ya que el tiempo de molienda fue el mismo para cada caso.

### 5.3 Resultado del análisis de Rietveld

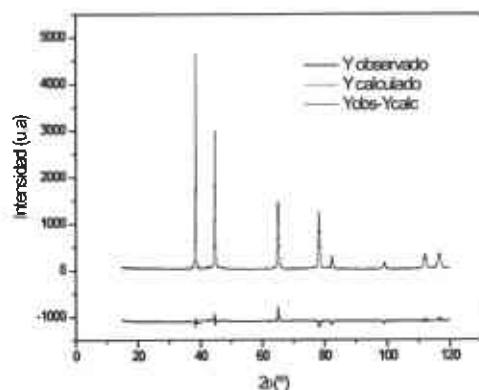
Las Figuras 80 a 83 muestran los resultados del análisis de difracción de rayos X de los compósitos con 0.75/0.5 en la condición de M-C. En cada una de las gráficas de las Figuras 80-83, se incluye la curva observada, la curva calculada (superpuesta) a través del método Rietveld y la diferencia entre la observada y calculada (parte inferior).



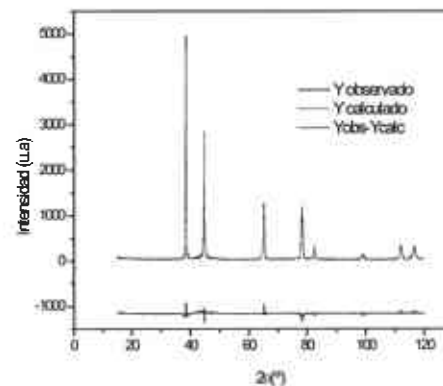
**Figura 80.** Difractograma del Alp M-C mostrando el resultado del refinamiento.



**Figura 81.** Difractograma del compuesto 75/0 M-C, mostrando el resultado del refinamiento



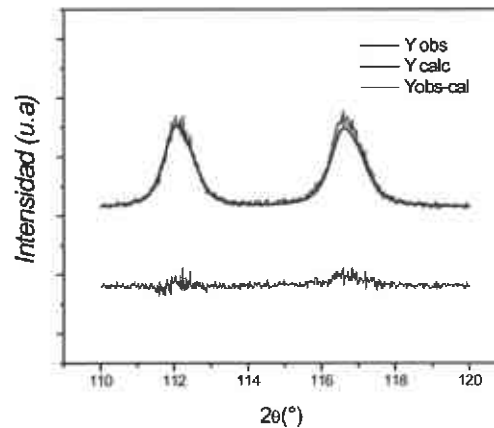
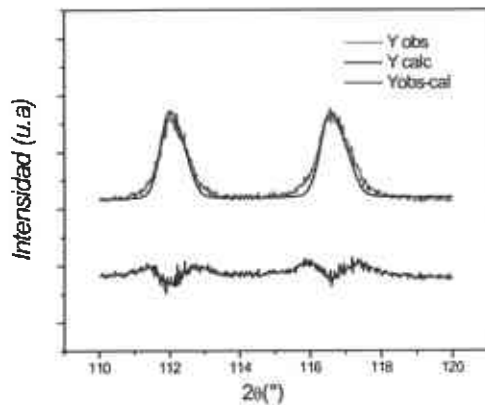
**Figura 82.** Difractograma del compuesto 75/25 M-C mostrando el resultado del refinamiento



**Figura 83.** Difractograma del compuesto 75/50 M-C mostrando el resultado del refinamiento

El ajuste se llevó a cabo considerando dos aspectos: ensanchamiento de los picos debido exclusivamente a tamaño de cristalita y debido a microdeformaciones (además del ensanchamiento instrumental).

Las Figuras 84 y 85 muestran el ajuste de una fracción de la curva al considerar el ensanchamiento del pico debido exclusivamente a tamaño de cristalita y debido a microdeformaciones respectivamente. Como puede verse, al considerar el ajuste debido exclusivamente a tamaño de cristalita, el ajuste de la curva es menos confiable como cuando se considera el ajuste por tamaño de cristalita. El ajuste final de las curvas se llevó a cabo considerando ambos efectos con el fin de obtener un valor cuantitativo



**Figura 84.** Fracción de la curva mostrando el ajuste la curva (sólo cristalita). **Figura85.** Fracción de la curva mostrando el ajuste la curva (sólo microdeformación).

En la Tabla XIX se observan los resultados obtenidos de los análisis Rietveld considerando el ensanchamiento debido a tamaño de cristalita y microdeformaciones.

**Tabla XIX.** Resultado del análisis de los difractogramas de los compósitos y Al puro en la condición de molido.

Composición	Parámetro de red (nm)	Incert.	Tamaño aparente promedio de cristalita (nm)	Microdeformación máxima promedio
Alpc	4.04846	0.00079	66	0.00198
0.75/0c	4.05019	0.00136	66	0.00209
0.75/0.25c	4.05024	0.00141	59	0.00228
0.75/0.5c	4.04995	0.00083	52	0.00236
1.5/0c	4.04691	0.00261	73	0.00302
1.5/0.5c	4.04987	0.00149	55	0.00332
1.5/1.0c	4.04772	0.00093	58	0.00309
3.0/0c	4.04976	0.00164	41	0.00288
3.0/1.0c	4.04862	0.0008	44	0.00246
3.0/2.0c	4.04779	0.00125	87	0.00206

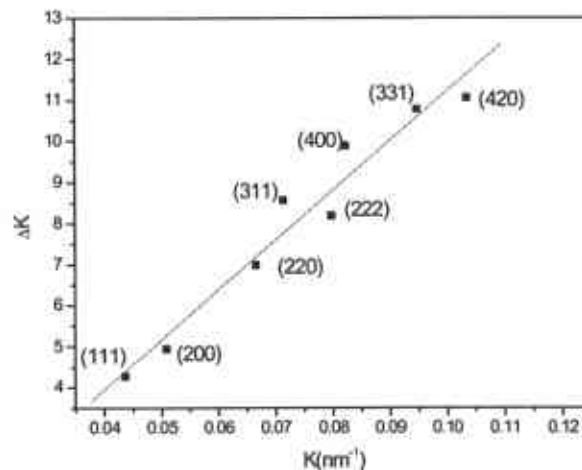
En la columna del parámetro de red se puede apreciar que no existe una diferencia importante ( $< 1\%$ ), entre el valor encontrado para cada uno de los compósitos y el parámetro de red del aluminio puro encontrado en la literatura ( $a = 4.049 \text{ \AA}$ ). Esto puede significar que la cantidad de soluto que se integra al matriz del Al es relativamente baja. El C puede al igual que un ACP inhibir el exceso de soldado en frío entre las partículas debido a una película creada por el grafito la cual incrementa la distancia entre las partículas de polvo y de aquí la dificultad de interdifusión (Li Lu y Man On Lai, 1998y L. Shaw et Al; 2003).

El tamaño de cristalita obtenido por el método Rietveld no corresponde totalmente con el obtenido por microscopía de fuerza atómica tal como se verá mas adelante. Esta falla en el análisis por el método Rietveld puede deberse a que el material es sometido a alta deformación, lo cual genera una alta densidad de dislocaciones.

Debido a esto, se optó por emplear técnicas alternativas de análisis de los picos de difracción de rayos X tal como el programa CMWP.

#### 5.4 Resultado del análisis de Rietveld

Las Figuras 86 muestra los valores de FWHM de los picos de difracción como función del vector de difracción  $K$ . De acuerdo con el método clásico de Williamson-Hall (B.D. Cullity y S.R. Stock, 2001), el intercepto de la curva de ajuste a  $K=0$  proporciona el tamaño de cristalita promedio,  $d$ , y la pendiente corresponde a la distorsión de la red. Sin embargo, debido a la desviación de la correlación lineal (la cual corresponde a la anisotropía de las distorsiones de red), la determinación del tamaño de cristalita y microtensiones no es confiable.



**Figura 86.** Gráfica de Williamson-Hall clásica en función de  $K$  para el Alp

Por tal motivo, se empleó el programa CMWP. Para el uso del programa se establece que la anisotropía en la microtensiones de la red son debidas a la presencia de dislocaciones.

En la Tabla XX se muestra la densidad de dislocaciones,  $\rho$ , la mediana,  $m$ , la varianza  $\sigma$  de la función de distribución de tamaño y el tamaño promedio de cristalita ( $d$ ) obtenidos del programa CMWP.

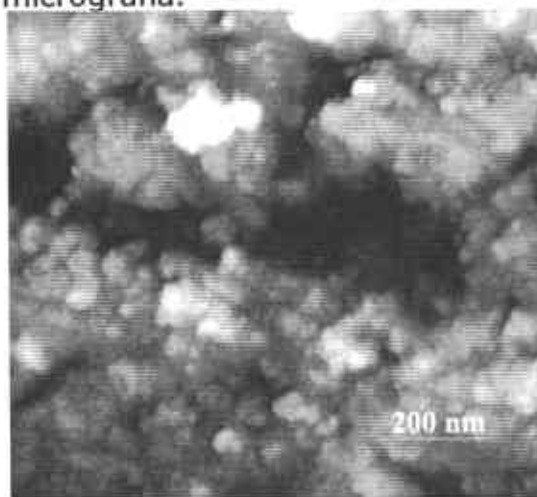
**Tabla XX.** Tabla de resultados del programa CMWP

Composición	$\rho(\times 10^{14} \text{m}^{-2})$	m(nm)	$\sigma$	d (nm)
Alp	7.06	39.746	0.323	42.96
0.75/0	5.25	32.108	0.362	38.16
0.75/0.25	5.97	31.4239	0.366	37.68
0.75/0.5	7.58	13.4398	0.572	31.71
1.5/0	7.18	31.48	0.195	26.98
1.5/0.5	7.35	19.21	0.424	27.06
1.5/1.0	7.06	21.68	0.316	23.06
3.0/0	7.07	25.88	0.251	24.20
3.0/1.0	8.06	19.77	0.426	28.03
3.0/2.0	7.17	29.25	0.582	71.85

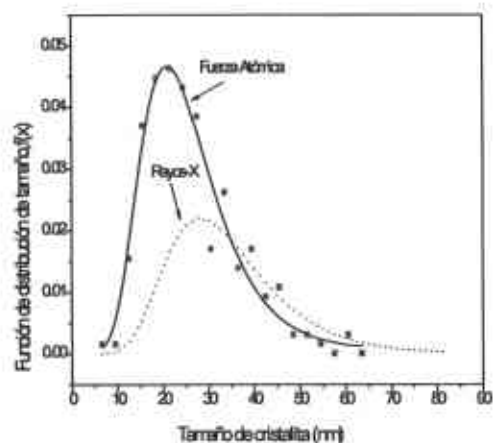
El valor de densidad obtenido es típico en materiales sometidos a molienda durante 3 a 4 h, donde un incremento de la densidad de dislocaciones se refleja en una disminución del tamaño de cristalita (M. Sherif y El-Eskandarany, 2000). Estos valores también son muy cercanos a los valores reportados para el aluminio puro molido 4h por A. Revesz. Aparentemente, los valores de densidad de dislocaciones obtenidos, no presentan una variación importante conforme se incrementa el contenido de C-Cu. Sin embargo, respecto al tamaño de cristalita, se observa que existen diferencias significantes al variarse el contenido de C-Cu. En las secciones siguientes se analizarán en detalle estas variaciones.

## 6. Resultados de Fuerza Atómica

Las Figuras 87 a 96 muestran la microestructura de los compósitos obtenida a través de microscopía de fuerza atómica junto con la distribución lognormal del tamaño de cristalita obtenido de la micrografía.



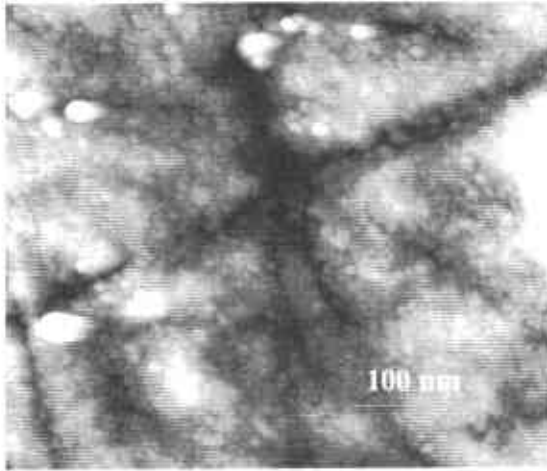
**Figura 87.** Micrografía de fuerza atómica de la muestra Alp.



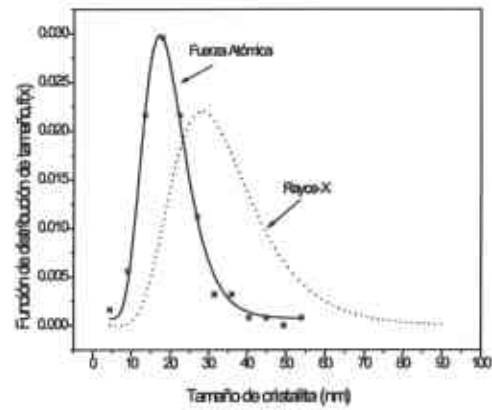
**Figura. 88.** Comparación entre la distribución de tamaño de cristalita de fuerza atómica y rayos X.



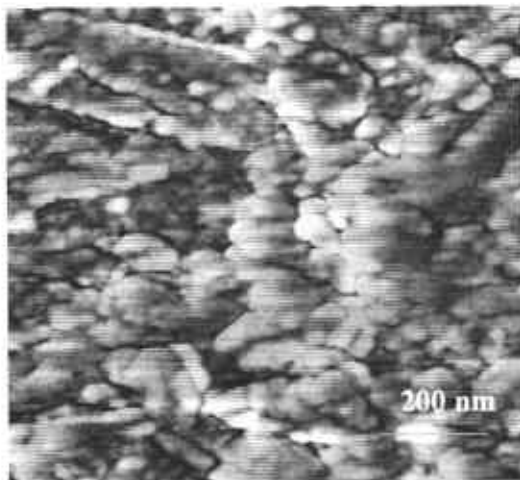
Estos resultados se comparan con la distribución de tamaño de cristalita (empleando los parámetros  $m$  y  $\sigma$  de la Tabla XX) obtenida del programa CMMP para compósitos de bajo contenido de C (0.75%C).



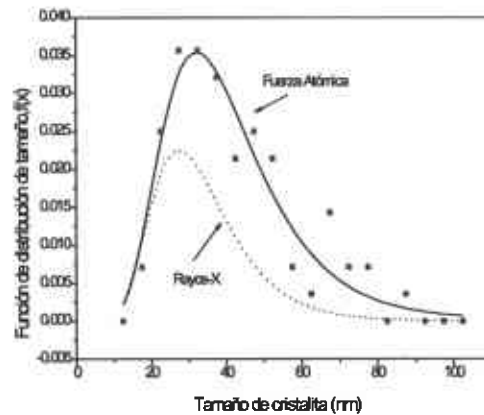
**Figura 89.** Micrografía de fuerza atómica del compuesto 0.75/0.



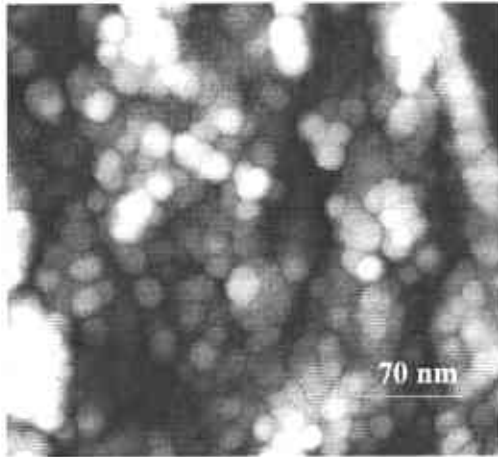
**Figura 90.** Comparación entre la distribución de tamaño de cristalita de fuerza atómica y rayos X.



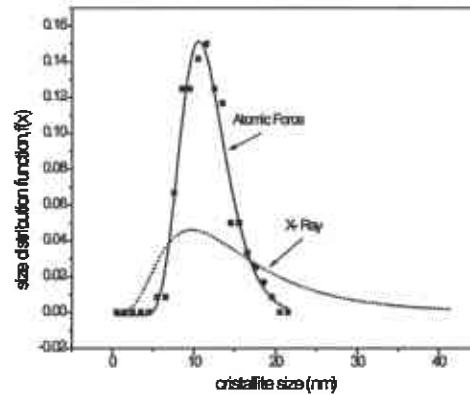
**Figura 91.** Micrografía de fuerza atómica del compuesto 0.75/0.25.



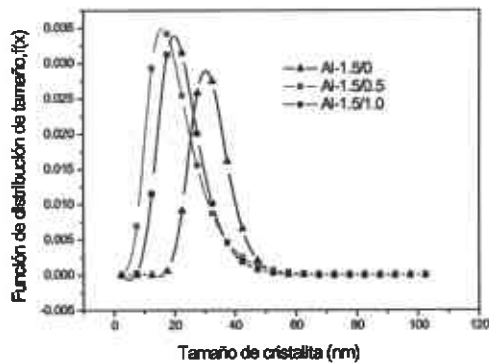
**Figura 92.** Comparación entre la distribución de tamaño de cristalita de fuerza atómica y rayos X.



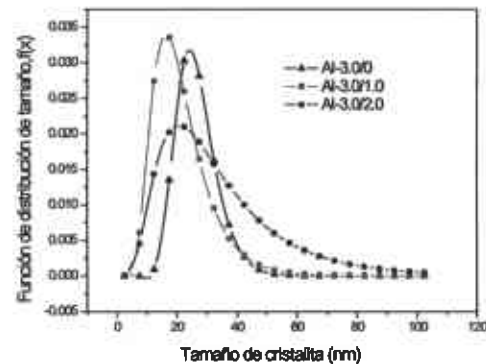
**Figura 93.** Micrografía de fuerza atómica del compuesto 0.75/0.5.



**Figura 94.** Comparación entre la distribución de tamaño de cristalita de fuerza atómica y la distribución lognormal obtenida de Rayos X.



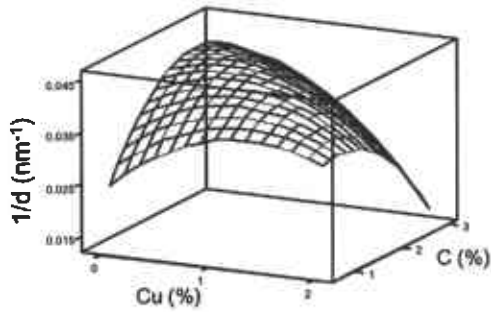
**Figura 95.** Distribución del tamaño de cristalita para los compósitos con 1.5%C.



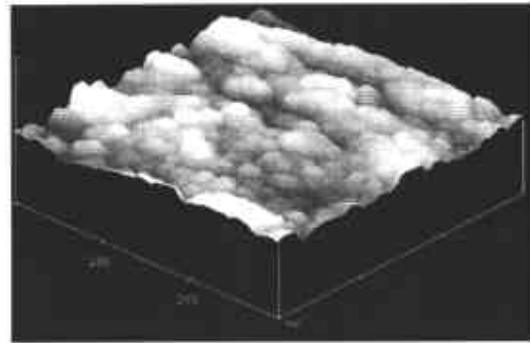
**Figura 96.** Distribución del tamaño de cristalita para los compósitos con 3.0%C.

De acuerdo con las micrografías obtenidas de fuerza atómica los compósitos Al-C de bajo contenido de C (0.75%C) poseen un tamaño de cristalita menor que los compósitos que contienen Cu. Esta tendencia no se observó en el análisis de rayos X para los compósitos con bajo contenido de C-Cu, pero en los compósitos con 3%C, esta tendencia es notable. Este fenómeno se puede observar con mayor claridad en la superficie de respuesta de la Figura 97 donde se grafica  $1/d$  en función de C y Cu. Un incremento en el contenido C-Cu corresponde a un tamaño de cristalita mayor, sin embargo, para los compósitos que no contienen Cu, el tamaño de cristalita es menor en la medida en que se incrementa el contenido de C.

En la Figura. 98 se observa una micrografía de la superficie de un compuesto 0.75/0.5 donde se observa la forma de la cristalita.



**Figura 97.** Superficie de respuesta del tamaño de cristalita ( $1/d$ ) respecto al contenido de Cu y C.

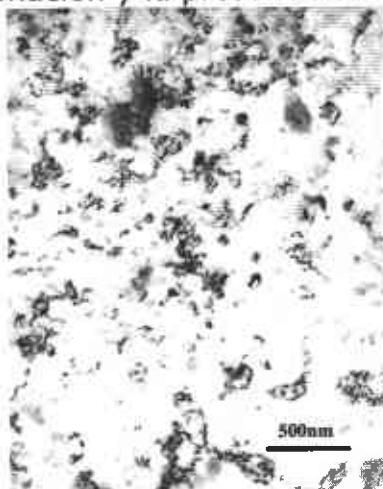


**Figura. 98.** Micrografía de fuerza atómica mostrando la morfología de un compuesto 0.75/0.5.

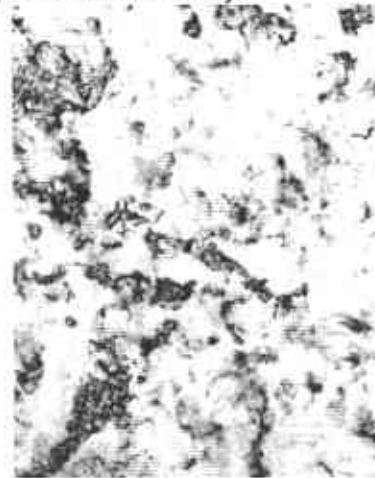
## 7. Análisis a través de MET

### 7.1. Determinación del tamaño de cristalita

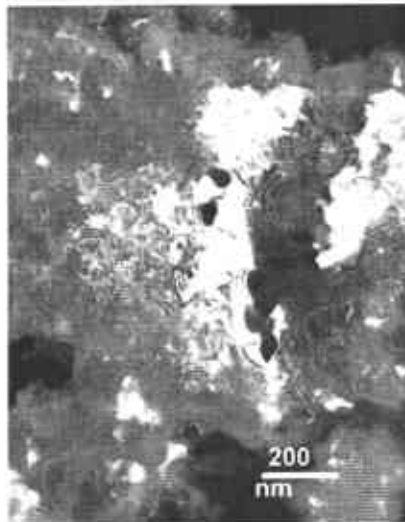
En las Figuras 99 y 100 se muestra la microestructura de un compuesto 0.75/0 donde se revela la presencia de bandas de corte (zonas oscuras de forma irregular) típicas de materiales deformados por MM y que consisten de un arreglo de alta densidad de dislocaciones (A.S. Edelstein y R.C. Cammarata, 1998). En este caso es difícil identificar el tamaño real de cristalita ya que en algunas zonas oscuras debe existir la presencia de cristalitas muy pequeñas con fronteras grano de ángulo bajo. En las Figuras 101 y 102 se muestran las micrografías de campo oscuro de los compuesto 0.75/0.25 en donde se aprecian zonas con alta deformación y la presencia de cristalitas (puntos blancos).



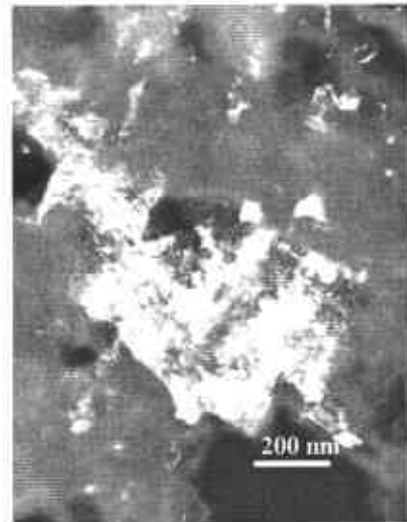
**Figura 99.** Micrografía de MET (campo claro) de un compuesto 0.75/0 MC.



**Figura 100.** Micrografía de MET (campo claro) de un compuesto 0.75/0 MC.

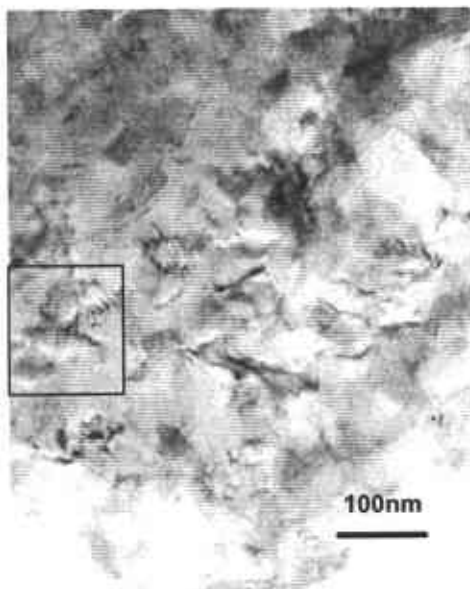


**Figura 101.** Micrografía de MET (campo oscuro) de un compuesto 0,75/0,25.

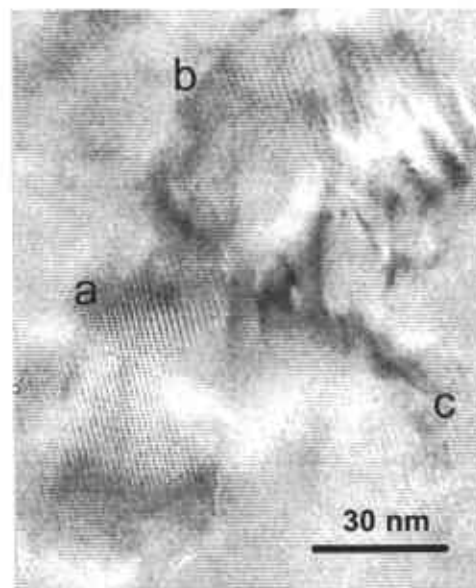


**Figura 102.** Micrografía de MET (campo oscuro) de un compuesto 0,75/0,25.

La Figura 103 muestra una micrografía de MET de alta resolución de la microestructura de un compuesto 0,75/0,5 donde se aprecia una estructura altamente deformada. En la Figura 104 la cual corresponde a una zona de la micrografía anterior (zona del recuadro), se observan franjas de moiré que corresponden a cristalitas orientadas a un ángulo bajo entre ellas. El tamaño de cristalita es de aproximadamente 30-40 nm el cual corresponde con el tamaño de cristalita reportado para estos compósitos.



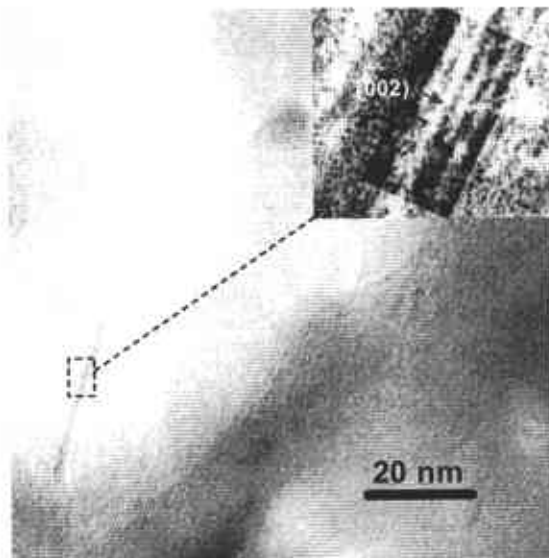
**Figura 103.** Micrografía de MET de un compuesto 0,75/0,5 mostrando el tamaño de cristalita.



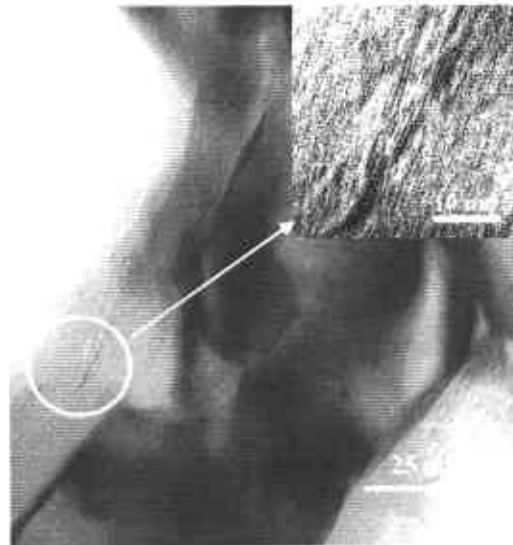
**Figura 104.** Micrografía de MET de un compuesto 75/0,5 mostrando el tamaño y orientación de las cristalitas.

## 7.2 Análisis de partículas

Durante el análisis de MET se observó la presencia de nanopartículas dispersas de grafito en los compósitos 0.75/0.25 molido-compactado. Las Figuras 105 y 106 muestran las nanopartículas presentes en la matriz del Al cuyo tamaño es de  $\sim 20$  nm de longitud y 2-3 nm de espesor. Este tamaño de partícula corresponde con el tamaño de partícula de grafito molido con Cu encontrado en el análisis de difracción de rayos X, el cual fue de  $\sim 17$  nm (ver punto 4 ). Aparentemente la forma de estas partículas es de nanolaminillas (ó nanobelts según el término empleado en inglés) formadas por la delaminación del grafito durante la molienda mecánica. En las figuras se anexa una ampliación en cada micrografía en donde se aprecian los planos (002) del grafito. En las Figuras 107 a 110 se muestra una ampliación de estas nanolaminillas y la distancia promedio encontrada en cada caso. Como puede observarse, el grafito muestra una forma irregular por lo que se hace difícil una medición exacta de la distancia interplanar. Los valores se aproximan a la distancia interplanar del grafito tomada de la ficha cristalográfica JCPDS 41-1487 grafito-2H, cuyo valor corresponde a 3.37 Å y al plano (002)



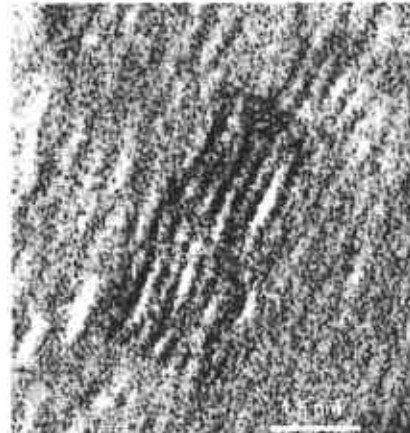
**Figura 105.** Imágen de MET de alta resolución de un compuesto 0.75/0.25 en la condición de molido-compactado.



**Figura 106.** Imágen de MET de alta resolución de un compuesto 0.75/0.25 en la condición de molido-compactado.



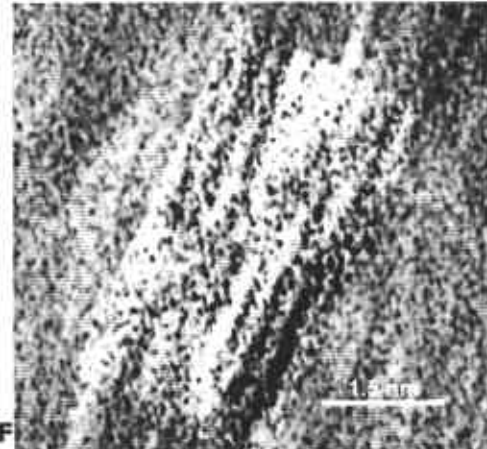
**Figura 107.** Imagen de MET de alta resolución de un compuesto 0.75/0.25 mostrando la nanolaminillas de carbono. Distancia Inter.. aprox.: 3.603 Å.



**Figura** alta resolución de un compuesto 0.75/0.25 mostrando la nanolaminillas de carbono. Distancia Inter. aprox.: 3.751 Å.

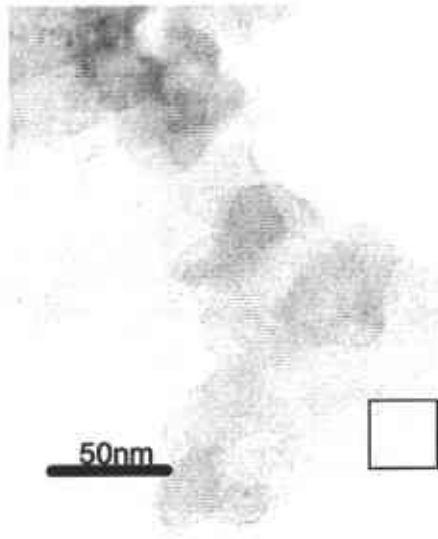


resolución de un compuesto 75/25 mostrando la nanolaminillas de carbono. Distancia Inter.. aprox.: 3.436 Å.

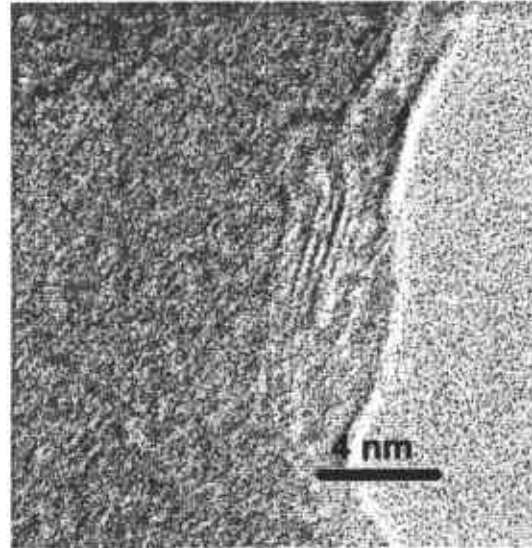


**F** alta resolución de un compuesto 75/25 mostrando la nanolaminillas de carbono. Distancia Inter.. aprox.: 3.1 Å.

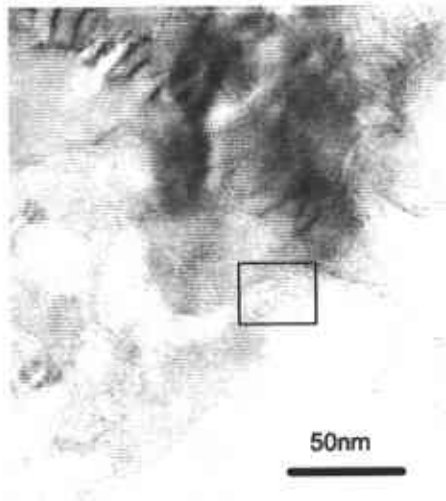
En las Figuras 111 a 116 se muestran las nanopartículas de C presentes en la matriz del Al de un compuesto 0.75/0.5 cuyo tamaño es de ~15 nm de largo por 4-5 nm ancho.



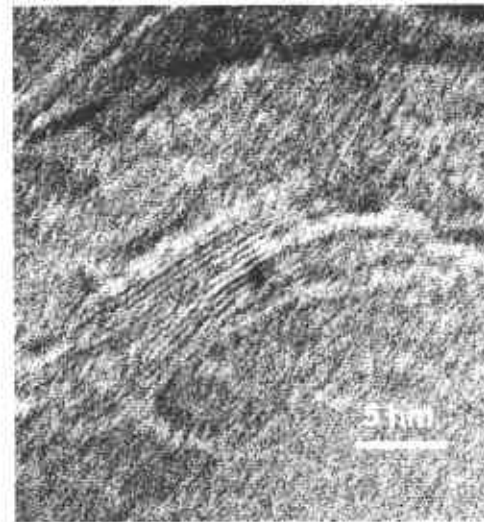
**Figura. 111.** Imagen de MET de alta resolución de un compuesto 0.75/0.5 en la condición de molido-compactado.



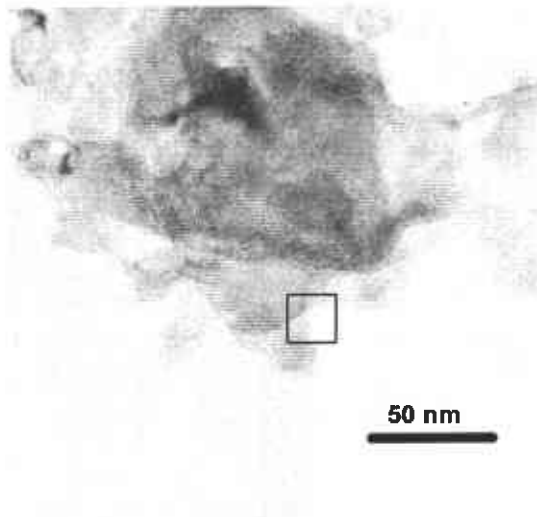
**Figura. 112.** Ampliación de imagen del recuadro de la figura anterior mostrando una nanolaminilla de C.



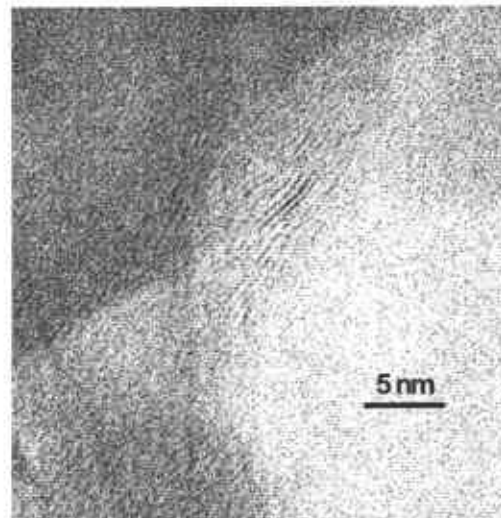
**Figura. 113.** Imágen de MET de alta resolución de un compuesto 0.75/0.50 en la condición de molido-compactado.



**Figura. 114.** Ampliación de imágen del recuadro de la figura anterior mostrando una nanolaminilla de C.



**Figura. 115.** Imagen de MET de alta resolución de un compuesto 0.75/0.5 en la condición de molido-compactado.



**Figura 116.** Ampliación de Imagen del recuadro de la figura anterior mostrando una nanolaminilla de C.

A diferencia del compuesto analizado anteriormente, la cantidad nanolaminillas encontradas en este compuesto fue relativamente mayor.

## 8. Propiedades mecánicas

### 8.1. Determinación del efecto del tamaño de cristalita

Los valores obtenidos de microdureza para cada uno de los compósitos y el Alp se muestran en la Tabla XXI.

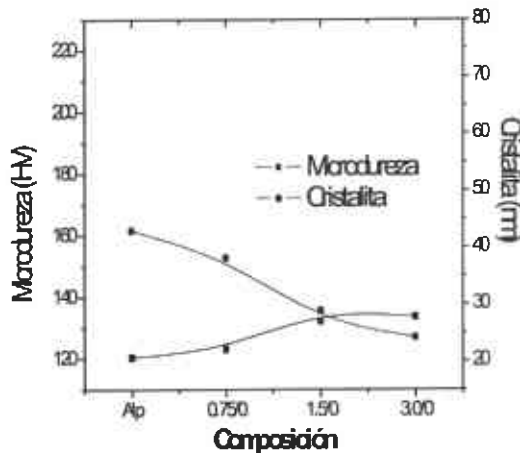
**Tabla XXI.** Valores de Microdureza (HV) de los compósitos Al-C, Al-C-Cu y Alp

Composición	Microdureza (nm)	Desv. Std.
Alp	120.38	7.89
0.75/0	123.1	7.47
0.75/0.25	122.98	6.54
0.75/0.5	155.72	7.80
1.5/0	135.65	7.5
1.5/0.5	179.275	13.18
1.5/1.0	179.57	3.66
3.0/0	133.58	3.0
3.0/1.0	180.16	9.71
3.0/2.0	219.48	15.15

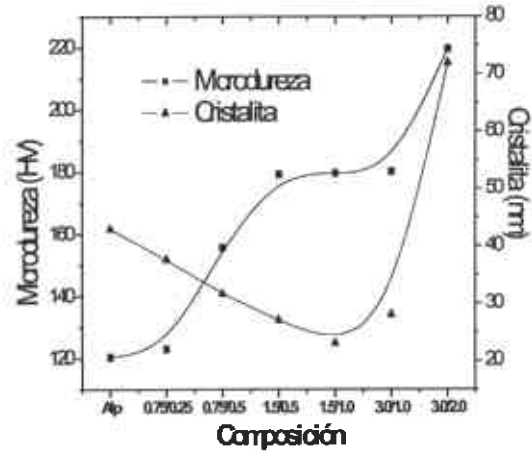
La Figura 117 muestra la variación de la microdureza respecto al C. Tal como se observa, al incrementarse el contenido de C se incrementa el



valor de la microdureza. Este incremento en la dureza está relacionado aparentemente con una disminución del tamaño de cristalita. La Figura 118 muestra la variación de microdureza respecto al contenido de C-Cu. En este caso, el incremento de la microdureza corresponde también con un incremento del contenido de C-Cu, sin embargo no existe una relación directa entre el tamaño de cristalita y la microdureza.



**Figura 117.** Dependencia del tamaño de cristalita sobre la microdureza de los compósitos Al-C.



**Figura 118.** Dependencia del tamaño de cristalitas sobre la microdureza de los compósitos Al-C-Cu.

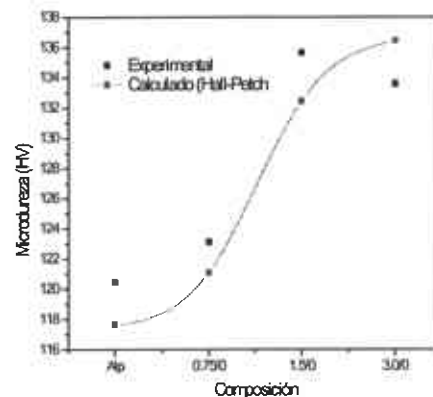
Por tanto, el endurecimiento de los compósitos Al-C-Cu puede ser modelado a través de determinar el efecto del tamaño de cristalita y el efecto de la presencia de partículas finamente dispersas en la matriz del Al. Mientras que, para los compósitos Al-C, el endurecimiento por tamaño de grano puede ser modelado por Hall-Petch como sigue:

$$H = H_0 + \frac{K}{\sqrt{d}} \quad (8)$$

Empleando los resultados del tamaño de cristalita ( $d$ ) de la Tabla XX y la ecuación (8), y a través de un análisis de mínimos cuadrados por el método de Levenberg Marquardt; se determinaron las constantes  $H_0=60.96$  HV y  $K=371.38$  HV\*nm<sup>1/2</sup>. En la Tabla XXII se presentan los resultados obtenidos del ajuste, dureza experimental y teórica. En la Figura 119 expone en forma gráfica la correlación que existe entre los resultados experimentales y teóricos.

**Tabla XXII.** Valores de Dureza experimental y calculada

Composición	Dureza Exp.	Dureza Calculada
Alpc	120.38	117.62
0.75/0c	123.1	121.08
1.5/0c	135.65	132.45
3.0/0c	133.58	136.45



**Figura 119.** Curva experimental y calculada resultada del ajuste, empleando la ecuación de Hall-Petch para compósitos Al-C.

## 8.2. Determinación del efecto de la dispersión de partículas

El efecto del endurecimiento por dispersión de partículas se calcula a partir de la ecuación de Orowan:

$$H_e = \frac{Gb}{l} \quad (9)$$

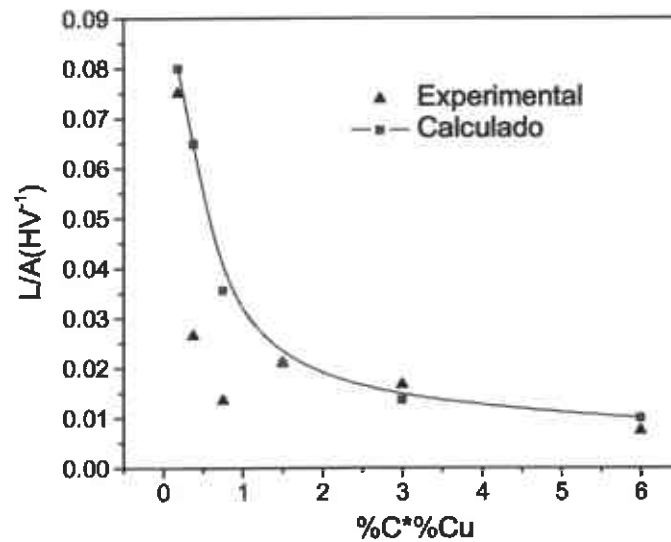
Donde  $H_e$  es la contribución en dureza por dispersión,  $b$ , es vector de Burger,  $l$ , es el espacio entre las partículas y  $G$ , es el modulo de corte. Es importante señalar que no se empleó la ecuación (9) ya que esta se emplea para partículas de forma redonda y por otra parte se desconoce la fracción en volumen,  $f$ , de partículas que se integran en la matriz del Al. Un modelo que relaciona el efecto de cristalita con el efecto de dispersión es el siguiente:

$$H = H_0 + K \cdot d^{-1/2} + \frac{A}{L} \quad (10)$$

donde  $A=Gb$  y  $L = l$

La Figura 120 muestra el comportamiento del efecto del endurecimiento por dispersión ( $L/A$ ) en función del producto  $\%C \cdot \%Cu$ . Para el cálculo de el valor  $L/A$  se emplearon los valores de las constantes calculadas previamente ( $H_0$  y  $K$ ) y el valor del tamaño de cristalita ( $d$ ) para cada

muestra. En este caso se empleó el promedio de la totalidad de los valores experimentales de microdureza (5 por muestra).



**Figura 120.** Valores de L/A en función de la composición para compósitos Al-C-Cu.

De acuerdo con a grafica de la Figura 120, se observa que el valor de L/A puede ser aproximado a una función hiperbólica mediante la siguiente ecuación:

$$L/A = B^{\infty} + \frac{\alpha}{\%Cu \cdot \%C} \quad (11)$$

donde  $B^{\infty}$  es una constante de saturación y  $\alpha$  una constante.

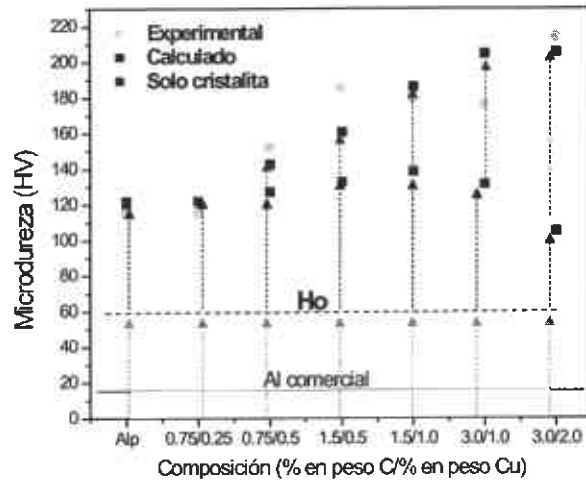
A través de un análisis de mínimos cuadrados por el método de Levenberg Marquardt; se determinaron las constantes  $B^{\infty} = 0.0063 \text{ HV}^{-1}$  y  $\alpha = 0.022 \text{ HV}^{-1}$ .

El modelo final queda como:

$$H_{total} = 60.96 + 2371.38 \times d^{-1/2} + \frac{1}{0.0063 + \frac{0.022}{\%Cu \times \%Cu}} \quad (12)$$

En la Figura 121 se observan las curvas de los valores calculados de la contribución por  $H_0$ , tamaño de cristallita y por dispersión de partícula, incluyendo además, la curva experimental comparada con la obtenida del modelo matemático de los compósitos Al-C-Cu.

Es importante señalar para poder obtener una mejor correlación entre los valores experimentales y teóricos es necesario contar con una mayor cantidad de valores experimentales.



**Figura 121.** Efecto del tamaño de cristalita, efecto de la dispersión de partículas y la correlación entre el resultado del modelo y los datos experimentales.

Como se aprecia en la gráfica, entre mayor es el contenido de C-Cu, menor es el efecto por cristalita (mayor tamaño de cristalita) y más significativo el efecto de endurecimiento por dispersión. Este fenómeno puede deberse al hecho de que al irse integrando partículas reforzantes dentro de los cristalitas, el esfuerzo de cedencia requerido para continuar deformando el cristalita durante el proceso de molienda se incrementa. De esta forma se evita que la partícula se fracture aun más, evitando así, que el tamaño de cristalita continúe disminuyendo (A.S. Edelstein y R.C. Cammarata, 1998).

Por otra parte, de acuerdo al análisis previo de MET, para que las partículas de C de ~20 nm puedan integrarse dentro del cristalita, el tamaño del cristalita debe estar por encima de los 20 nm. Se espera entonces que los compósitos con altos contenidos de C-Cu tengan tamaños de cristalita tales que puedan integrar una mayor cantidad de partículas de grafito. A través de un modelo matemático no es posible determinar el tamaño de partícula, sin embargo es viable determinar el espaciamiento interpartícula empleando la Ec. (9) tal como se muestra enseguida.

### 8.3. Magnitud del espaciamiento interpartícula

En la Tabla XXIII se muestran los resultados de la distancia interpartícula para cada compósito comparada a su vez con el tamaño

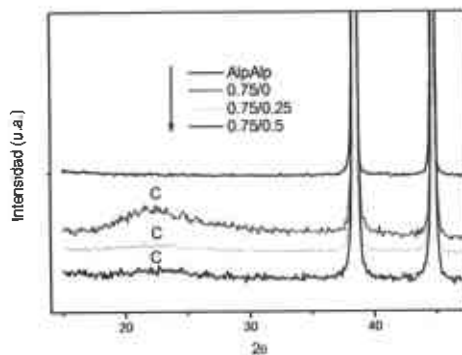
de cristalita para un valor de  $G=26$  Gpa y  $b=0.2863$  nm (G. Ribárik, 2004).

**Tabla XXIII.** Dureza, tamaño de cristalita y distancia interpartícula de los compósitos Al-C-Cu.

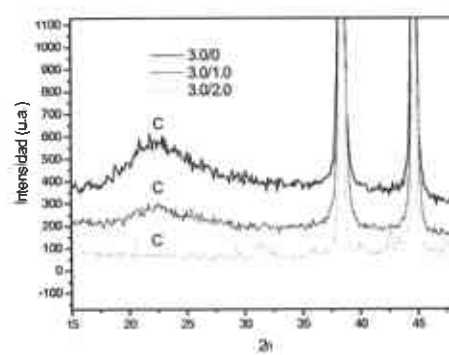
Composición	Dureza (HV)	Tamaño de cristalita(CWMP) (nm)	Distancia promedio interpartícula (L) (nm)
0.75/0.25	122.98	37.68	>> 32
0.75/0.5	155.72	31.71	32.04
1.5/0.5	179.275	27.06	14.37
1.5/1.0	179.57	23.06	18.12
3.0/1.0	180.16	28.03	16.8
3.0/2.0	219.48	71.85	6.78

Tal como se observa, la magnitud del espaciamiento interpartícula calculado está dentro de los valores esperados, ya que un cristalita debe contener al menos 1 partícula en su interior. Para el caso de los compósitos con mejores propiedades mecánicas el espaciamiento interpartícula es relativamente pequeño y el tamaño de cristalita es mayor.

Otro aspecto que puede explicar la disminución de la distancia interpartícula es la disminución del tamaño de partícula reforzante. Esto lo muestran los difractogramas de rayos X de las Figuras 122 y 123. Un incremento en la cantidad de Cu tiende a disminuir o amorfizar al grafito. En las micrografías mostradas previamente de MET, se aprecia también una ligera disminución en el tamaño de las nanopartículas de C cuando se incrementa el contenido de Cu ( de 0.25% a 0.5% Cu) pasando de 20 a 15 nm de largo.



**Figura 122.** Difractogramas de difracción de rayos X para compósitos con 0.75% C y Al.



**Figura 123.** Difractogramas de difracción de rayos X para compósitos con 3% C.

En la Figura 124 se observa la microdureza y la densidad de dislocaciones correspondiente a cada compósito Al-C-Cu. Tal como se esperaba, entre mayor es el endurecimiento mayor es la densidad de

dislocaciones. Sin embargo aun sigue siendo relativamente baja comparada con materiales endurecidos por solución sólida como Al-Mg (J. Gubicza et al.; 2004) procesados por MM. En la Figura 125 se presenta el cambio de parámetro de red y microdureza respecto a la composición de los compósitos. El parámetro de red disminuye conforme se incrementa el contenido C-Cu mientras que la microdureza aumenta. Aparentemente, el incremento en el contenido de Cu hace que exista este cambio en el parámetro de red. El caso más notable está entre los compósitos 1.5/0.5 y 1.5/1.0, el incremento en el contenido de Cu hace que el parámetro de red disminuya notablemente. La disminución del parámetro de red puede deberse a que los átomos de C (por tener un radio atómico menor al del Al) estén ocupando sitios intersticiales dentro de la estructura del Al.

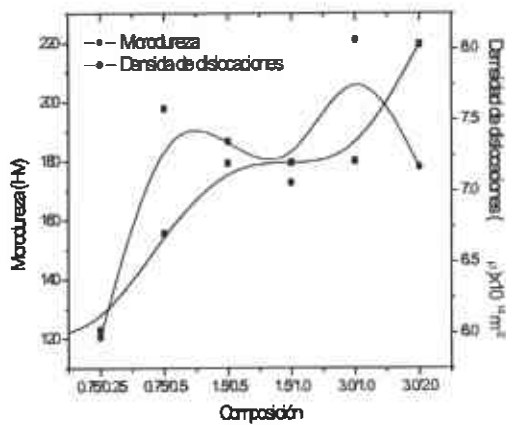


Figura 124. Dependencia de la Microdureza y la Densidad de Dislocaciones ( $\rho$ ) en función de la composición de los compósitos Al-C-Cu.

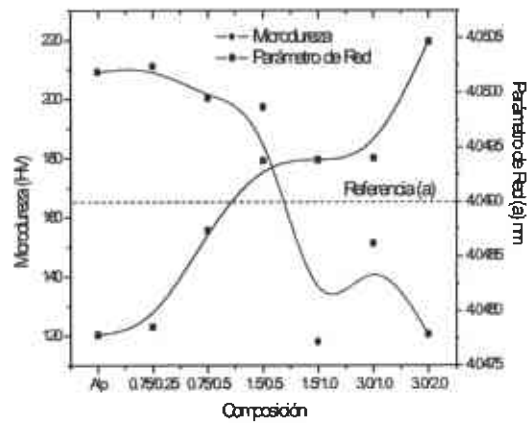


Figura 125. Dependencia de la Microdureza y el Parámetro de Red (a) en función de la composición de los compósitos Al-C.

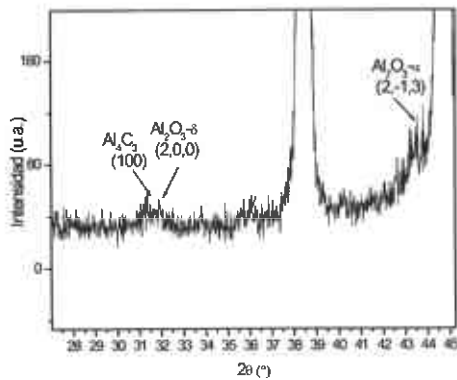
Es evidente por tanto que el incremento en la concentración de Cu promueve la dispersión de C en el Al. El incremento en la densidad de dislocaciones se debe probablemente a la presencia de partículas de C que interactúan con la matriz del Al aumentando la distorsión de la red cerca de las fronteras de grano.

Sin embargo las diferencias obtenidas entre el valor estándar (4.049 Å) y el valor obtenido, sigue siendo relativamente pequeño a los encontrados en los materiales Al-Mg los cuales son endurecidos por solución sólida (G. Ribárik, et al.; 2004 y J. Gubicza, et al.; 2004).

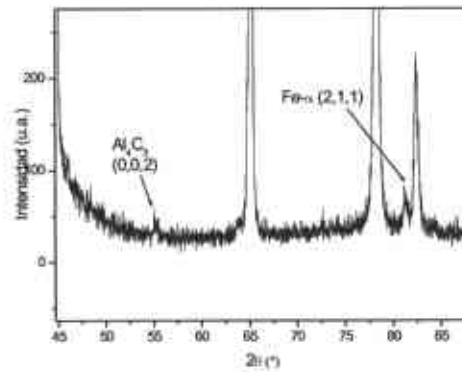
## 9. Análisis de los compósitos después de sinterizar

### 9.1 Resultados del Análisis de Difracción de Rayos X

La presencia de las fases  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  y  $\text{Fe-}\alpha$  encontradas en los compósito en la condición de M-C, también fueron observadas en los compósitos en la condición de sinterizado. Se observa además la presencia de fase metaestable  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\delta$  la cual pudo haberse transformado de la  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ . Aunada a la presencia de estas fases, en las Figuras 126 y 127 se observa la presencia de la fase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  presente en los compósitos 0.75/0. La presencia de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  en este caso, pudo deberse a la alta presión de compactación empleada en los polvos compósitos (1200 Mpa) ya que en compósitos Al-C (3%C) molidos durante 20h y compactados a 600 MPa sugieren que se requieren al menos  $600^\circ\text{C}$  de temperatura de sinterización para la formación de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  (H. Arick and C. Bagci, 2003). Sin embargo, el hecho de que una fase no este presente en los difractogramas de rayos X no quiere decir que no exista, para determinar realmente la formación de nuevas fases es necesario emplear otras técnicas como microscopía de transmisión (C. Suryanarayana, 2001).



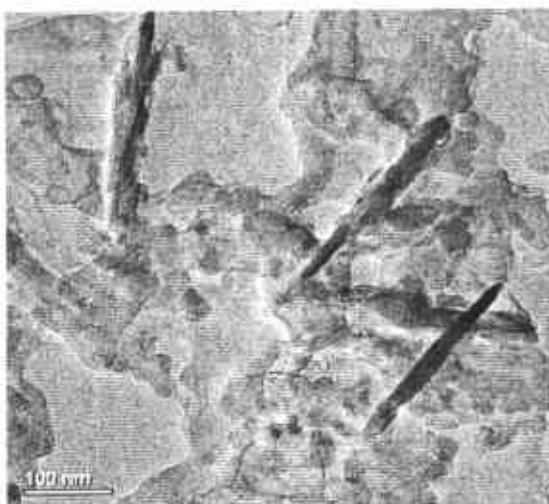
**Figura 126.** Difractograma del 0.75/0 (S) mostrando el la presencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  y  $\text{Al}_4\text{C}_3$ .



**Figura 127.** Difractograma del 0.75/0 (S) mostrando el la presencia de  $\text{Fe-}\alpha$  y  $\text{Al}_4\text{C}_3$ .

### 9.2 Análisis de alta resolución

Un análisis de MET sobre el compósito 0.75/0.25 en la condición sinterizado reveló la presencia de nanofibras presentes en la matriz de Al. Las nanofibras muestran una forma asimétrica, de superficie irregular, y dimensiones de  $\sim 10\text{-}20\text{ nm}$  de espesor y  $\sim 200\text{-}300\text{ nm}$  de longitud (Figuras 128 y 129).

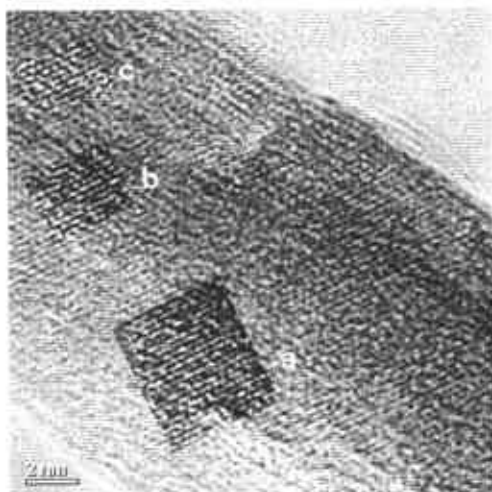


**Figura 128.** Micrografía de MET de un compuesto 0.75/0.25 en la condición de sinterizado donde se muestra la distribución de nanofibras.

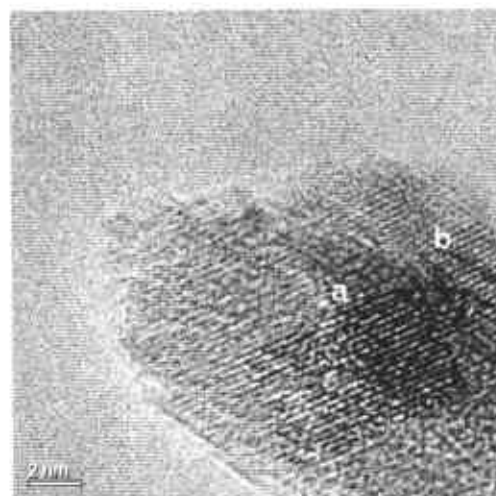


**Figura 129.** Micrografía de MET de un compuesto 0.75/0.25 en la condición de sinterizado donde se muestra la distribución de nanofibras.

Se llevaron a cabo análisis en diferentes zonas de las micrografías de alta resolución del compuesto 0.75/0.25 sinterizado para determinar la composición de las nanofibras. Las micrografías y las distancias interplanares de las zonas se muestran en las Figuras 130 a 134.

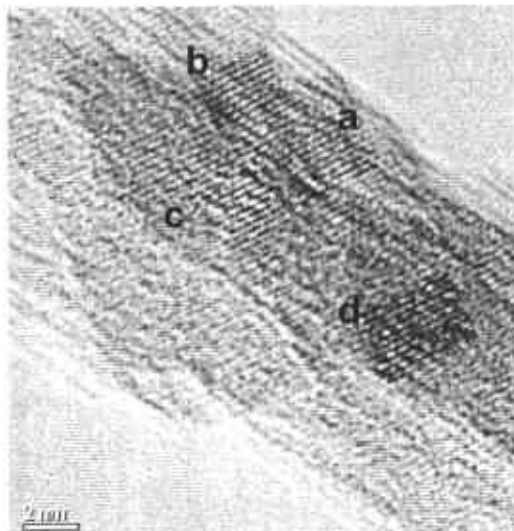


**Figura 130.** Imagen de alta resolución de un compuesto 0.75/0.25 sinterizado. Zonas a = 2.4773, b = 2.471 y c = 2.521 Å

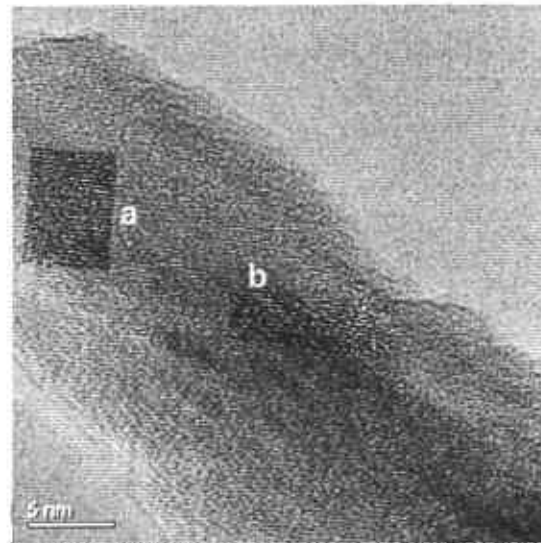


**Figura. 131.** Imagen de alta resolución de un compuesto 0.75/0.25 sinterizado. Zonas a = 2.526, b = 2.449 Å

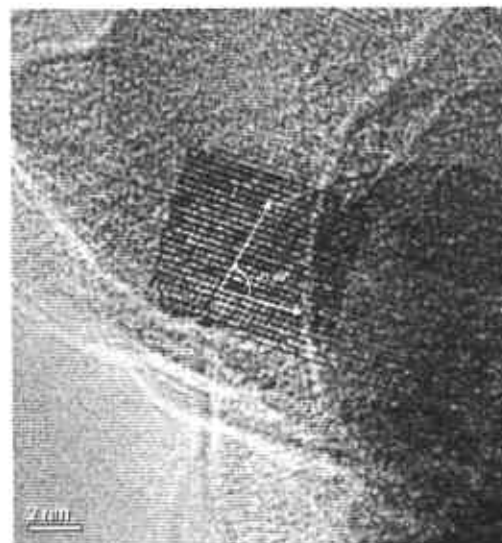




de un compuesto 0.75/0.25 sinterizado. Zonas a = 2.432, b = 2.493, c = 2.467, d = 2.439 Å.



de un compuesto 0.75/0.25 sinterizado. Zonas a = 2.79, b = 2.665 Å.



**Figura 134.** Imagen de alta resolución de un compuesto 0.75/0.25 sinterizado. Zonas 2.438, 2.5643 Å y ángulo = 71.89.

En la Tabla XXIV se presenta un resumen de las distancias interplanares encontradas. Se hace una comparación de las distancias interplanares con las distancias de la  $Al_2O_3-\delta$ . En algunos casos se consideró la distancia promedio entre las zonas determinadas en cada micrografía. Los datos de la  $Al_2O_3-\delta$  se obtuvieron de la ficha JPCDS -1634 (sintetizada de la bohenita a alumina gama a 450°C y de aquí a alumina delta a 750 °C).

**Tabla XXIV.** Tabla comparativa de distancias interplanares para cada zona de las figuras correspondientes.

Figura	Distancias interplanares (Å)	Angulo	Distancia Int. $Al_3O_2-\delta$	Plano $Al_3O_2-\delta$	Angulo entre dos planos $Al_3O_2$ -Delta
Figura 130	a = 2.4773, b=2.471		2.490	(211)	
Figura 130	c = 2.521		2.53	(204)	
Figura. 131	a= 2.526		2.53	(204)	
Figura. 131	b= 2.449		2.45	(212)	
Figura. 132	a = 2.432, d = 2.439		2.45	(212)	
Figura. 132	b = 2.493		2.490	(211)	
Figura. 132	c = 2.467		2.45	(212)	
Figura. 133	a = 2.79		2.79	(116)	
Figura. 133	b = 2.665		2.638	(203)	
Figura 134	2.438	71.89°	2.45	(212)	69°
Figura 134	2.5643		2.57	(117)	

Un análisis en un patrón de difracción (Figura. 135) tomado en una de las nanofibras reveló una distancia interplanar promedio de 4.783 Å, tal distancia podría corresponder con la distancia interplanar 4.731 Å y plano (005) de la  $Al_3O_2-\delta$



Se ha observado además que el grafito encontrado en los compósitos en la condición de molido-compactado pudiera estar relacionado con las nanofibras de alumina de acuerdo al análisis de composición (mapeo) de la Figura. 136. Probablemente las partículas finas de grafito distribuidas en la matriz de Al sirven como sitios de nucleación preferencial donde las nanofibras de alumina crecen. Otra causa es la posibilidad de que el C(s) y el  $O_2(g)$  reaccionen con el Al para formar alumina tal como ha sido reportado por otros investigadores (Rao et al., 2003)

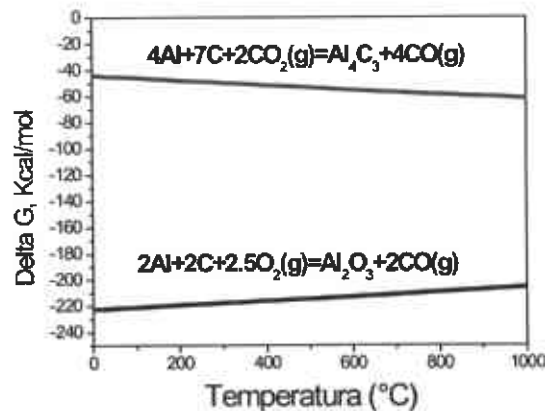


**Figura. 136.-** Micrografía de MET y mapeo de una nanofibra de alumina.

O-K

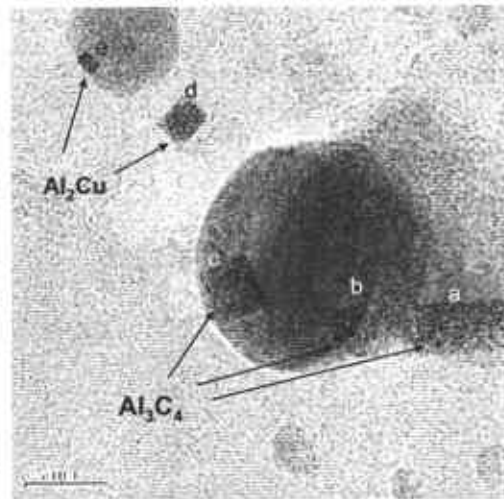
La formación de alumina en presencia de Al, C y O es posible de acuerdo con el análisis termodinámico llevado a cabo empleando el programa *HSC Chemistry*. La Figura 137 muestra que de acuerdo con  $\Delta G$  (energía libre de Gibbs) la formación de alumina es más factible que la formación de carburos.

A pesar de que se necesitan condiciones específicas (contenido y temperatura) para la formación de la alumina del tipo  $\delta$  (metaestable), la formación de fases metaestables por AM/MM es posible como ha sido reportado por otros autores (C. Suryanarayana, 2001)



**Figura 137.** Energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) en la formación de carburos y de alumina a diferentes temperaturas de sinterizado.

Además de las nanofibras de alumina, también se encontraron partículas de  $Al_4C_3$  y  $Al_2Cu$  presentes en la matriz de Al que se formaron durante el sinterizado del compuesto 75/25. La Figura. 138 ilustra las zonas donde se llevaron a cabo las mediciones para la caracterización de las partículas.



**Figura. 138.** Imagen de alta resolución de un compuesto 0.75/0.25 sinterizado mostrando las partículas de  $\text{Al}_2\text{Cu}$  y  $\text{Al}_4\text{C}_3$ .

En las Tabla XXV y XXVI se hace un resumen de las distancias interplanares y ángulos determinadas en cada zona de la Figura 82. Se comparan estas distancias con las distancias interplanares del  $\text{Al}_4\text{C}_3$  y  $\text{Al}_2\text{Cu}$ .

**Tabla XXV.** Tabla comparativa de distancias interplanares para cada zona

Zona	Distancias interplanares (Å)	Angulo entre planos	Distancia Int. $\text{Al}_4\text{C}_3$	Plano $\text{Al}_4\text{C}_3$	Angulo $\text{Al}_4\text{C}_3$
A	2.786	71.05	2.81	(011)	76.96
B	2.0714		2.08	(444)	
C	2.196		2.24	(322)	

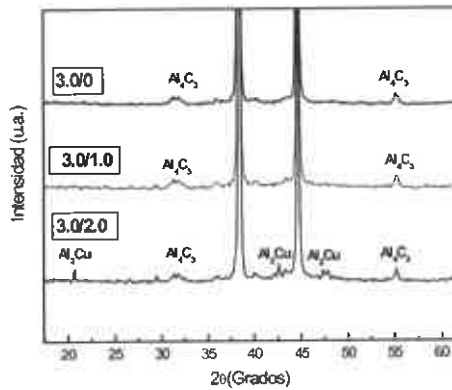
**Tabla XXVI.** Tabla comparativa de distancias interplanares para cada zona

Zona	Distancias interplanares (Å)	Angulo entre planos	Distancia Int. $\text{Al}_2\text{Cu}$	Plano $\text{Al}_2\text{Cu}$	Angulo $\text{Al}_2\text{Cu}$
D	2.33	84	2.371	(211)	83.64
E	2.371		2.371	(211)	
E	1.993		1.90	(202)	

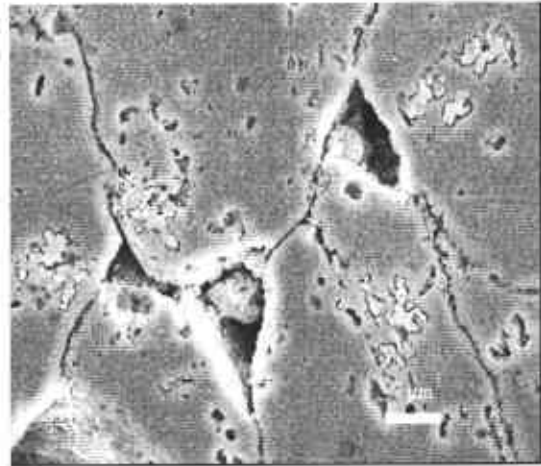
### 9.3 Análisis de los compósitos con alto contenido de C

La Figura. 139 muestra los difractogramas de los compósitos con alto contenido de C (3%C) donde se observa la presencia de  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . En él

compósito con alto contenido de Cu (3.0/2.0) aunada a la presencia de la fase, se observó la fase  $\text{CuAl}_2$ .

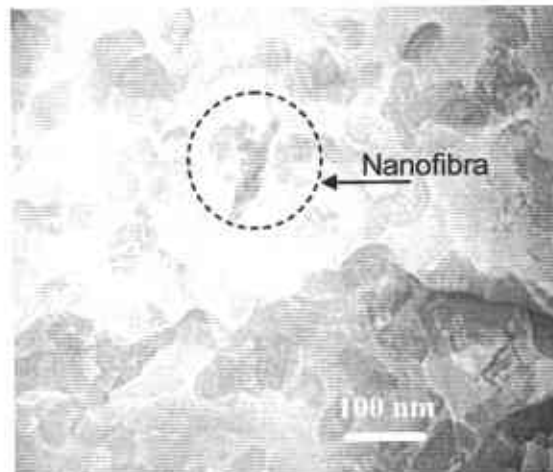


**Figura. 139.** Difractogramas de los compósitos con 3% C a diferentes composiciones (Sinterizados).



**Figura. 140.** Micrografía de MEB de la microestructura de un compósito Al-3.0/2.0 (Sinterizado).

La precipitación de esta fase es fácilmente identificable tal como se observa en la micrografía de MEB en la Figura. 140 donde se aprecian partículas de forma irregular y de un tamaño de 1 a 7  $\mu\text{m}$ . La presencia de la fase  $\text{CuAl}_2$  es posible que se encuentre también en los compósitos con menor cantidad de Cu pero en una proporción menor y de menor tamaño.

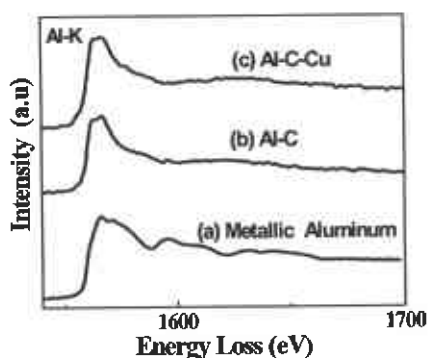


**Figura 141.** Microestructura de un compósito 3.0/1.0 en la condición de sinterizado.

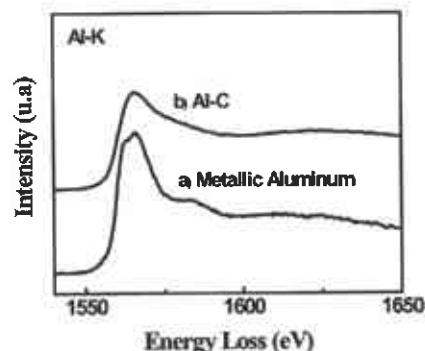
La Figura 141 muestra la microestructura de un compósito 3.0/1.0 sinterizado a 550°C. En esta micrografía se aprecia el tamaño de cristalita (< 100nm) cuyo tamaño corresponden con el encontrado en análisis de MEB (Figura 74). Además, en la micrografía se aprecia la presencia una nanofibra cuya geometría corresponde con las nanofibers de alumina encontradas en los compósitos 0.75/0.25.

## 10. Análisis de EELS

Adicional a la caracterización de alta resolución, se llevaron análisis de EELS para los compósitos de bajo contenido de C (0.75%C). Las Figuras 142 y 143 muestran el borde de ionización del Al-K para el Al metálico Al, Al-C y los compósitos Al-C-Cu en la condición de M-C y sinterizado respectivamente. La Figura 142(b) y (c) presentan cambios respecto al Al metálico Al de la Figura 142(a). Estos cambios son debido a la presencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formada durante la molienda; resultados similares fueron reportados anteriormente [A. Santos et al, 2004] para las muestras de Al- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Se espera que el C presente dos posibilidades de reacción durante la molienda y el proceso de sinterizado, una de estas es una reacción preferencial con la capa oxidada de los polvos de aluminio y la segunda es una reacción con la matriz del Al para recrystalizar  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . El Cu no tiene una influencia relevante sobre el borde de ionización del Al. Por otra parte, la Figura 142(c) muestra que el Cu no tiene una influencia relevante sobre el borde de ionización del Al. Comparando las Figuras 143(a) y 142(a), se encontró que la Figura 143(a) presenta la presencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  la cual no es perceptible en la Figura 142(a), esto significa que el oxígeno y el Al aún reaccionan durante el proceso de sinterizado para cristalizar  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Analizando las Figuras 142(b) y 143(b) fueron encontradas diferencias en el borde de ionización del Al-K de los compósitos Al-C, estas diferencias podrían ser el resultado de cambios en la estructura de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



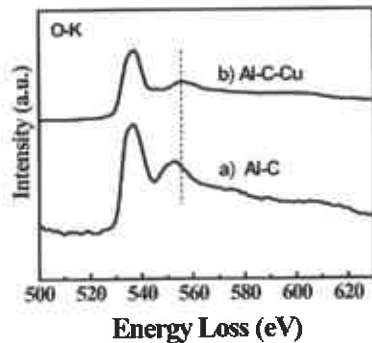
**Figura 142.** Espectro de EELS del borde de ionización Al-K de los compósitos Al-C, Al-C-Cu y el aluminio metálico en la condición de M-C.



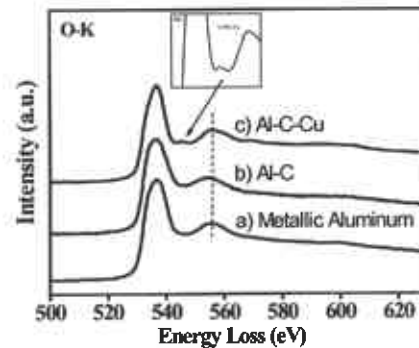
**Figura 143.** Espectro de EELS del borde de ionización Al-K de los compósitos Al-C, Al-C-Cu y el aluminio metálico en la condición de sinterizado.

Análisis de HRTEM llevados a cabo en las nanofibras de alumina en las muestras en la condición de sinterizado revelaron que la alumina es del tipo  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\delta$ . Se asume que la alumina formada durante la molienda es  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  y esta se transforma en la metastable  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\delta$ .

Las Figuras 144 y 145 presentan el borde de ionización O-K de los compósitos 0.75/0 y 0.75/0.25 y el Al metálico producidos en la condición de M-C y sinterizado respectivamente.



**Figura 144.** Espectro de EELS del borde de ionización Al-K de los compósitos Al-C, Al-C-Cu en la condición de M-C.

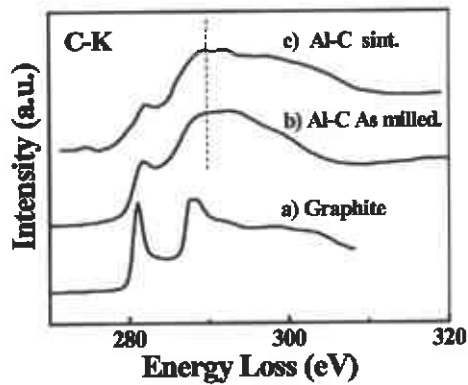


**Figura 145.** EELS spectra from O-K Ionization edges in pure aluminum and in Al-based composites in as-sintered condition.

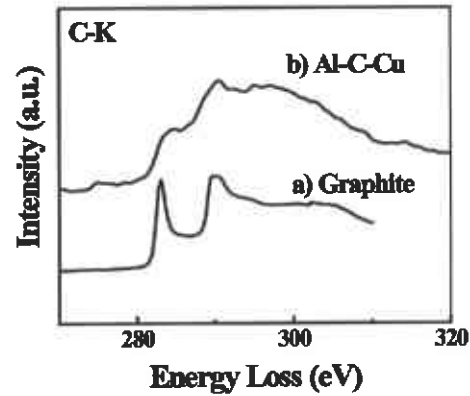
La Figura 144(b) muestra un ligero desplazamiento de alrededor de 4 eV (desde 552 a 556 eV) en el Segundo pico respecto al espectro de EELS del borde de ionización del compósito Al-C de la Figura 144(a). Este comportamiento es probablemente debido a las reacciones entre el O y el Cu para formar CuO durante el proceso de molienda. Sin embargo la fase CuO no se encontró en las observaciones de HRTEM debido a que el tamaño de partículas es muy pequeño o debido a la reducción de CuO por el Al durante el proceso de sinterizado. Después del sinterizado el borde de ionización O-K ionization del Al-C-Cu (Figura 145c) muestra un pequeño pico a 545 eV (ver el recuadro) debido a la presencia de Cu, mientras que el espectro del Al-C (Figura 145b) mantiene la misma morfología después del sinterizado y similar al espectro del Al metálico (Figura 145a).

La Figura 146 muestra un espectro de EELS del borde de ionización C-K del compósito Al-C en la condición de M-C (146b) y en la condición de sinterizado, (Figura 146c), los cuales son comparados con el grafito (Figura 146a) de ([www.cemes.fr/eelsdb](http://www.cemes.fr/eelsdb)).

De la Figura 146 se espera que sea una estructura amorfa C producida por el proceso de intense molienda. Por otra parte, la Figura 146c muestra los cambios en la estructura fina en el Segundo pico (~ 290 eV) sobre el borde de ionización C-K con respecto a la Figura 146b, la cual puede ser atribuido a la cristalización de  $Al_4C_3$  durante el proceso de sinterizado.



**Figura 146.** Espectro de EELS del borde de ionización C-K del compósitos Al-C en la condición de M-C y sinterizado y el grafito como referencia.



**Figura 147.** Espectro de EELS del borde de ionización C-K del compósitos Al-C-Cu en la condición de sinterizado y el grafito como referencia.

La Figura 147 muestra el espectro de EELS del borde de ionización del C-K para el grafito (Figura 147a) y el compuesto Al-C-Cu en la condición de sinterizado (Figura 147b). De la Figura 147b se observa que la estructura del pico tiene una tendencia a restablecer la estructura presente en el grafito (Figura 147a), indicando que la presencia del Cu aparentemente favorece la cristalización del C amorfo en  $Al_4C_3$  carburo o  $Al_2O_3$ -C nanofibra.



## 11. Análisis general de resultados

Durante el proceso de AM el grafito se delamina a tamaños de partícula muy pequeños del orden de  $\sim 25$  nm. Si el grafito se muele junto con el Cu este alcanza tamaños de partícula de  $\sim 17$  nm. Es decir, el Cu hace que el tamaño de partícula disminuya un poco más.

Una vez que se procesan a través de MM los polvos de C ó C-Cu con los polvos de Al, el incremento en la dureza del polvo compósito es evidente. Dado que en los polvos compósitos con y sin contenido de Cu muestran ambos un incremento en la dureza, fue necesario entonces, tratar de determinar el efecto del grafito y el efecto del C-Cu separadamente.

De acuerdo con el modelo matemático, la principal causa del endurecimiento de los polvos compósitos compactados (PCC) con contenido de C es el tamaño de cristalita. Aparentemente, el grafito actúa como agente de control de proceso evitando el exceso de soldado en frío durante la molienda promoviendo así la fractura. Esto conduce a una disminución del tamaño de la partícula del polvo y consecuentemente a una disminución del tamaño de cristalita. Los análisis de microscopía óptica revelaron que el tamaño de partícula para los PCC de Al-C fue menor que para los PCC de Al-C-Cu.

Por otra parte, los PCC que contienen Cu mostraron un endurecimiento más alto, lo que hace suponer que el endurecimiento se debe no solo a un estado nanocristalino sino a la presencia de partículas de grafito dispersas en la matriz del aluminio. De acuerdo con el modelo matemático, una mejor correlación de los datos experimentales se da cuando se suma al efecto por tamaño de cristalita (relación de Hall-Petch) el efecto por dispersión de partículas (relación de Orowan). La distancia interpartícula calculada a través de la relación de Orowan es del orden del tamaño de cristalita observado. Como es de esperarse, los compósitos con menor endurecimiento presentan distancias interpartícula del orden del tamaño de cristalita encontrado en esos compósitos. Sin embargo, los compósitos con mayor dureza muestran una menor distancia interpartícula y un mayor tamaño de cristalita. Es de esperarse entonces que en la medida en que se integran partículas de grafito (reforzantes) dentro de la matriz del Al durante la molienda, el esfuerzo requerido para fracturar a las partículas es mayor. Evitando así, la disminución del tamaño de cristalita. Los compósitos 3.0/10 mostraron la menor distancia interpartícula ( $\sim 7$  nm), y tamaños de cristalita de a  $\sim 70$  nm.

A través del modelo matemático no es posible estimar el tamaño de la partícula reforzante (grafito). Sin embargo, los resultados de los análisis de microscopía electrónica de alta resolución llevados a cabo en los PCC de Al-C-Cu (75/25 y 75/50), reveló la presencia de partículas de grafito del orden de 15 a 20 nm. Este tamaño de partícula corresponde con el reportado por el análisis de rayos X para los polvos compósitos C-Cu que fue de  $\sim 17$  nm.

Los análisis difracción de rayos X también revelaron que existe una baja solución sólida en la fabricación de los Polvos compósitos C-Cu y Al-C-Cu. Este aspecto es importante ya que, contrario a lo reportado por otros autores, gran parte del grafito se integra como partícula y no en forma atómica en sitios intersticiales en la matriz del Al. De esta forma, el efecto de endurecimiento por solución sólida del Cu y el C es despreciable.

Además del análisis de los compósitos en la condición de molido, otra parte de la investigación se llevó a cabo en los compósitos sometidos a diferentes temperaturas de sinterización. Los compósitos de bajo contenido de C mostraron un buen comportamiento hasta  $\sim 350^{\circ}\text{C}$ , para después mostrar una pérdida de la microdureza. Esta pérdida pudo deberse a los fenómenos conocidos de restauración, recristalización y crecimiento de grano. Por otra parte, los compósitos con alto contenido de C mostraron un comportamiento estable con el incremento de la temperatura. Las causas que evitaron la pérdida de microdureza de estos compósitos pueden ser varias: la presencia de partículas de grafito sin reaccionar, precipitación de carburos de aluminio, precipitación de partículas de alumina o de alguna fase AlCu. Los análisis de difracción de rayos X de los compósitos con alto contenido de C mostraron cantidades pequeñas de carburos de aluminio y alumina las cuales pueden ser responsables del endurecimiento del material. Aunado a esto, en las micrografías de MEB de los compósitos sinterizados a  $550^{\circ}\text{C}$  se observa aun un estado del material nanocristalino con tamaños de cristalita de  $\sim 100$  nm. Este estado nanocristalino sumado a la presencia de segundas fases podría estar influyendo para que a temperaturas arriba de  $350^{\circ}\text{C}$ , la dureza de los compósitos se mantenga.

En análisis de alta resolución llevados a cabo en los compósitos con bajo contenido de C y sinterizados a  $550^{\circ}\text{C}$  se muestra la presencia de nanofibras de un tamaño  $\sim 200$  nm. La medición de la distancia interplanar que mostraron las micrografías de alta resolución y el análisis de EELS determinaron que estas nanofibras son de alumina. Aparentemente el tipo de alumina corresponde con alumina del tipo  $\delta$  (metaestable). La formación de fases metaestables por AM/MM es posible como ha sido reportado por otros autores (C. Suryanarayana, 2001).

Este tipo de partículas de alumina no se observó en el aluminio puro procesado bajo las mismas condiciones, lo cual sugiere que el grafito es responsable de la formación y transformación de la alumina. La formación de alumina en presencia de Al, C y O es posible para altos contenidos de C y O, a temperaturas arriba de  $500^{\circ}\text{C}$  de acuerdo con análisis termodinámicos llevados a cabo empleando el programa termoquímico *HSC Chemistry*.

La mayoría de las investigaciones en los sistemas Al-C procesados por AM/MM persiguen endurecer la matriz de Al a través de la formación de una precipitación fina de carburos de aluminio empleando tiempos largos de sinterización (Michal Besterici, 2004). En este proyecto, el objetivo fue

endurecer la matriz del Al a través de la dispersión de partículas finas de C evitando en todo caso la formación de carburos con bajos tiempos de sinterización. Los compósitos con alto contenidos de C-Cu, muestran un endurecimiento que es comparable a los compósitos endurecidos por dispersión de carburos. Incluso, los valores de esfuerzo de cedencia obtenidos por ensayos de compresión de los compósitos sinterizados a 350°C (1h) están por encima del valor de esfuerzo de las aleaciones comerciales de la serie 7000 (la cuales presentan los mejores valores de resistencia mecánica).

## **12. Recomendaciones**

En el análisis de las propiedades mecánicas de los compósitos se observó que existe una discrepancia entre los resultados de microdureza y los resultados de esfuerzo de cedencia, esta discrepancia pudo ser ocasionada por una sinterización no adecuada. Probablemente eliminando la capa de oxido que envuelve a las partículas del compósito y las partículas de segregadas de grafito, se pudieran obtener un mejor sinterizado. Mejorando el proceso de sinterizado, se pueden obtener compósitos que presenten una mejor resistencia a la compresión y valores de esfuerzo de cedencia que puedan ser correlacionados con los valores de microdureza.

Es necesario determinar la temperatura y tiempo óptimo de sinterización mediante el cual se obtengan las mejores propiedades mecánicas, aprovechando el estado nanocristalino y las nanopartículas de grafito dispersas en la matriz del Al aun sin reaccionar.

Determinar la mejor relación de C-Cu y el tiempo adecuado de molienda que permita integrar la mayor cantidad de C en la matriz de Al.

Por último se recomienda hacer un estudio para determinar las mejores condiciones para la formación de nanofibras de alumina.

### 13. Conclusiones:

- La principal causa del reforzamiento de la matriz de Al en los compósitos Al-C-Cu en la condición de molido-compactado es debida principalmente a dos factores: tamaño de cristalita y dispersión de nanopartículas de C.
- La principal causa de endurecimiento de los compósitos Al-C en la condición de molido-compactado es por tamaño de cristalita.
- A través del empleo de las relaciones de Hall-Petch (efecto de cristalita) y Orowan (efecto por dispersión de partículas) fue establecer un modelo matemático que relaciona los resultados experimentales con los del modelo matemático.
- Al parecer el contenido de Cu dentro de la matriz de Al podría estar incrementando la resistencia de la matriz del Al dos sentidos principalmente: incrementando la cantidad de C que se introduce en la matriz del Al y/o disminuyendo el tamaño de las nanopartículas de C (para una cantidad determinada de C).
- Los compósitos de bajo contenido de C-Cu sinterizados a 550°C presentan un estado nanocristalino y precipitación de nanofibras de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\delta$  las cuales contribuyen a mantener la microdureza a altas temperaturas.
- Los compósitos con alto contenido de C-Cu mantienen sus propiedades mecánicas a altas temperaturas debido a su estado nanocristalino y a la posible dispersión de nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\delta$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$  y  $\text{Al}_2\text{Cu}$ .
- Las mejores propiedades mecánicas las presentan los nanocompósitos con altos contenidos de C-Cu sinterizados entre 350 a 400°C.
- Los compósitos con alto contenido de C-Cu (3.0/1.0 y 3.0/2.0) (sinterizados a 350°C/1 h) presentan valores de microdureza y esfuerzo, comparables a algunos compósitos endurecidos por dispersión de partículas de carburo los cuales emplean tiempos de sinterización largos.
- Los valores obtenidos de microdureza y esfuerzo de cedencia están por encima de los valores de las aleaciones comerciales de la serie 7000, la cual presenta las mejores propiedades de resistencia mecánica.

## BIBLIOGRAFÍA

1. A. Borbély, Juliana Dragomir-Cernatescu, Gábor Ribáric and Tamás Ungár. 2002. Computer program ANIZC for calculation of diffraction contrast factors of dislocations in elastically anisotropic cubic, hexagonal and trigonal crystals. *Applied Crystallography*.36,160-162.
2. Rao et al. (2003). *Progress in Solid State Chemistry*. 31:5-147.
3. A. Revesz, J. Lendvai y T. Ungar. (2000). Meeting point Depression and Microstructure in Ball Milled Nanocrystalline Aluminum Powders. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*. 8:326-331.
4. A. Santos Beltrán, I. Estrada-Guel, E. Torres-Moye, W. Antúnez-Flores, I. Barajas-Villaruel and R. Martínez- Sánchez Novel Composites Aluminum-Carbon Nano Tubes. *Congreso de Metalurgia y Materiales, Saltillo, Coahuila. México. Nov 2004.*
5. A. Santos-Beltrán, I. Estrada-M.Miki-Yoshida, J. I. Barajas-and R. Martínez-Sánchez. Microstructural and Mechanical Characterization of Aluminum-Graphite Composites. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*. (Suiza) Mayo 2004.
6. A. Santos-Beltrán, J. I. Barajas- Villaruel, M. Miki-Yoshisa, G. Vázquez- Olivera, L. Bejar-Gómez, I. Estrada-Guel, and R. Martínez-Sánchez. TEM Characterization in Al-C-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites Produced by MA. *Microscopy and Microanalysis 2004 Savannah Georgia, USA Ago. 2004.*
7. A. Santos-Beltrán, V. Gallegos-Orozco, A. Díaz-Díaz, I. Estrada-Guel, M. Miki-Yoshida and R. Martínez- Sánchez. Microstructural Characterization in Al-C-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites Produced by Mechanical Milling. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials (Materials Science Forum)*. (Suiza) Nov. 2004.
8. A. Santos-Beltrán, V. Gallegos-Orozco, I. Estrada-Guel, M. Miki-Yoshida, F. Espinosa-Magaña and R. Martínez- Sánchez. EELS Characterization in Al-C- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites Produced by MA. *Microscopy and Microanalysis 2004 Savannah Georgia, USA 2004.*
9. A.S.Edelstein R.C. Cammarata. (1998). *Formation of Nanostructures by Mechanical Attrition*. Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia. *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. Londres. Pp 99-102.
10. A.S.Edelstein R.C. Cammarata. (1998). *Mechanical Properties*. Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia. *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. Londres. Pp 331.
11. B. Bostan, A. T. Ozdemir and A. Kalkanli. (2004). Microstructure characteristics in Al-C system after mechanical alloying and high temperature treatment. *Powder Metallurgy*. 47:37-42.

12. B.D. Cullity, S.R. Stock. 2001. Structure of Polycrystalline Aggregates. Prentice Hall. Elements of X-Ray Diffraction. Upper Saddle River New Jersey, U.S.A. Pp 385-400.
13. B.D. Cullity, S.R. Stock. 2001. Stress Measurement. Prentice Hall. Elements of X-Ray Diffraction. Upper Saddle River New Jersey, U.S.A. Pp 435-441.
14. C. I. Flores-Zamora, A. Santos-Beltrán, I. Estrada-Guel, M. Miki-Yoshida, F. Paraguay-Delgado, and R. Martínez-Sánchez. Microstructural Characterization of Al-CCu Composites Produced by Mechanical Milling. Materials Science Forum. (Suiza) Nov 2004.
15. C. Moelle, C. Schmidt, K. Muller and H.J. Fecht. (1996). Synthesis, compaction and properties of nanocrystalline Attrited Powder. The Minerals, Metals & Materials.
16. C. Suryanarayana. 2001. Mechanical alloying and milling. Progress in Materials Science 46 (2001).46:157,60,47.
17. D.L Zhang. 2003. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling. Progress in Materials Science.
18. Douglas C. Montgomery (2002). Introduction to Factorial Designs. John Wiley & Sons, Inc. Design and Analysis of Experiments. Arizona State University. Pp 170-171.
19. E. Orowan, Discussion Symp. On International Stress in Metals and Alloys, Monograph and Rept. Series No.5, Publ. Insti. Of Metals, London (1988), 451.
20. G. E. Dieter. 1986. Strengthening Mechanism. McGraw Hill. Materials Science and Engineering. U.S.A. Pp 184-193 y 212-220. 229-236.
21. G. Ribárik, J. Gubicza, T. Ungár. 2004. Correlation Between Strength and Microstructure of Ball Milled Al-Mg Alloys Determined by X-Ray Diffraction. Materials Science. A-387-389: 343-347.
22. G. Ribárik, J. Gubicza, T. Ungár. 2004. Correlation Between Strength and Microstructure of Ball Milled Al-Mg Alloys Determined by X-Ray Diffraction. Materials Science. A-387-389: 343-347.
23. H.T. Son, T.S. Kim, C. Suryanarayana, B.S. Chun. (2003) Homogeneous dispersion of graphite in a 6061 aluminum alloy by ball milling. Materials Science and Engineering. A348: 163-169
24. Halil Arick, Cengiz Bagci (2003). Investigation of Pressing Pressure and Sintering Temperature on The Mechanical Properties of Al-Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> Composite Materials. Turkish J. Eng. Env. Sci. 27: 53-58
25. J. Gubicza, M. Kassem, G. Ribárik, T. Ungár. (2004). The Microstructure of Mechanical Alloyed Al-Mg determined by X-ray diffraction peak profile analysis. Materials Science and Engineering. A372:115-1222.
26. J. Gubicza, N.H. Nam, L. Balogh, R.J. Hellmig, V.V. Stolyarov, Y. Estrin, T. Ungar (2004). Microstructure of Severely Deformed

- Metals Determined by X-ray "Peak profile Analysis. *Journal of Alloys and Compounds*. 378:248-252.
27. J. Gubizca, G. Ribárik, G.R. Goren-Muginstein, A.R. Rosen, T. Ungar (2001). The density and Character of Dislocations in Cubic and Hexagonal Polycrystals Determined by X-Ray Diffraction. *Materials Science and Engineering*. A309-310: 60-63.
  28. J. Morales (1997). Tesis: Producción de Materiales Compuestos Cobre-Grafito por medio de Aleación Mecánica. Instituto Politécnico Nacional. México D.F.
  29. J.B. Fogagnolo, F. Velasco, Elisa M. Ruiz Navas, María H. Robert, Jose M. Torralba. (2003). Effect of Mechanical Alloying on the Morphology, Microstructure and Properties of Aluminium Matrix Composite Powder. *Materials Science and Engineering*. A-355: 50-55.
  30. J.M Torralba, C.E. da Costa, F. Velasco. 2003. P/M aluminum matrix composite: an overview. *Materials Processing Technology*. 133:203-206.
  31. J.S. Benjamin. 1970. *Metall. Trans.* 1: 2943.
  32. J.Y. HUANG. (1999). HRTEM and EELS Studies of Defects Structure and Amorphous-Like Graphite Induced by Ball-Milling. *Acta Mater.* 47: 1801-1808.
  33. Joao B. Fogagnolo, Elisa M. Ruiz-Navas, Maria H. Robert, José M. Torralba (2003). The effects of Mechanical Alloying on the Compressibility of Aluminum Matrix Composite Powder. *Materials Science and Engineering*. A355:50-55.
  34. Joao B. Fogagnolo. Elisa M. Ruiz-Navas, Maria H. Robert, José M. Torralba. (2003). The Effects of Mechanical Alloying on the Compressibility of Aluminum Matrix Composite Powder. *Materials Science and Engineering*. A355: 50-55.
  35. Jorg Weissmuller. (1996). *Nanocrystalline Materials – An Overview*. Synthesis and processing of Nanocrystalline Powder. Pp 3-19.
  36. Li Lu, Man On Lai. 1998. *Experiment Set-Up*. Kluwer Academic Publishers. Formation of New Materials. Mechanical Alloying. Norwell Massachusetts. E.U. Pp 26-29.
  37. Li Lu, Man On Lai. 1998. *The Mechanical Alloying Process*. Kluwer Academic Publishers. Mechanical Alloying. Norwell Massachusetts. E.U. Pp 23-25.
  38. Li Lu, Man On Lai. 1998. *Mechanical Alloying*. Kluwer Academic Publishers. Formation of New Materials . Norwell Massachusetts. E.U. Pp 69-72.
  39. 38. Li Lu, Man On Lai. 1998. *Modeling of Mechanical Alloying*. Kluwer Academic Publishers. Formation of New Materials . Norwell Massachusetts. E.U. Pp 254-260.
  40. M K Surappa, S. adhan. 2003. Aluminium matrix composites: Challenges and Opportunities, 28: 319–334.

41. M. Besterçi, L. Kovac. (2003). Microstructure and Properties of Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites Prepared by Powder Metallurgy. *Materials & Product Technology*. 18:26-51.
42. M. Besterçi, M. Slesar and L. Kovac. (1997). Influence of Strain Rate on Fracture of Dispersion Strengthened Al-Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> Systems. *Scripta Materialia*. 37: 1077-1080.
43. M. Sherif y El-Eskandarany. Fabrication of Nanophase Materials. William Andrew. Mechanical Alloying. Norwich, New York, U.S.A. 1996. Pp 34-39.
44. Ma. I. Flores-Zamora, I. Segura-Cedillo, A. Santos-Beltrán, I. Estrada-Guel, J. I. Barajas-Villaruel and R. Martínez- Sánchez. SEM Characterization in Al-C-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites Produced by Stir Casting. *Microscopy and Microanalysis 2004*. Savannah Georgia, USA Ago.2004.
45. Michal Besterçi C.Y. Barlow, N. Hansen, Y.L. Liu.(2002). Dispersion-strengthened aluminium prepared by mechanical alloying. *Acta Mater*. 50: p. 171.
46. Michal Besterçi, Jozef Ivanb, Ladislav Pesek, Oksana Velgosova, Pavol Hvizdos. (2004). Damage mechanism of Al-12Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. *Materials Letters*. 58: 867- 870.
47. Michal Besterçi, Ladislav Pesek, Pavol Zubko, Pavol Hvizdos. (2005).Mechanical properties of phases in Al-Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> mechanically alloyed material measured by depth sensing indentation technique. EISEVIER.
48. Michal Besterçi, Oksana Velgosova, Ladislav Kova. (2002). Superplastic deformation of Al-Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> composites prepared by powder metallurgy. *Materials Letters*. 54: 124-130.
49. Michal Besterçi. (2005). Preparation, microstructure and properties of Al-Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> system produced by mechanical alloying. EISEVIER.
50. N. J. Petch, *J. Iron Steel Inst.* , Vol 174 (1953),25.
51. R.F. Singer, W.C Oliver y W.D. Nix. (1980). *Metall. Trans*. Vol.
52. Randall M. German. 1994. Introduction to Powder Metallurgy Science. Metal Powder Industries Federation. Powder Metallurgy Science. Princeton, New Jersey. E. U. Pp. 16-25.
53. Randall M. German. 1994. Powder Characterization. Metal Powder Industries Federation. Powder Metallurgy Science. Princeton, New Jersey. E. U. Pp. 51-61
54. Randall M. German. 1994. Shaping and Compaction. Metal Powder Industries Federation. Powder Metallurgy Science. Princeton, New Jersey. E. U. Pp. 225-228.
55. Randall M. German. 1994. Sintering. Metal Powder Industries Federation. Powder Metallurgy Science. Princeton, New Jersey. E. U. Pp. 242.
56. S. Arakawa, T. Hatayama.(2000). Effect of Heterogeneous precipitation on Age-Hardening of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particle Dispersion Al-4mass% Cu Composite Produced By Mechanical Alloying. *Scripta Mater*. 42: 755-760.



57. S. Suresh, A. Mortensen, A. Needleman, Véronique J. Michaud. 1993. Liquid State Processing. S. Suresh, A. Mortensen, A. Needleman. Fundamentals of Metal Matrix Composites. E.U. Pp.3-6.
58. T. Ungar y J. Gubizca. Grain Size-Distribution and Dislocation structure from Diffraction peak profile analysis. Department of General Physics.
59. T. Ungár, J. Gubizca, Borbély, G. Ribárik, J. Appl. Cryst., in prepration. T. Ungar, G. Tichy, Phys. State Sol. (a) 171 (1999) 425.
60. T. Yamane, H. Okubo, N. Oki, K. Hisayuki, M. Konishi, Yinamino, Y. Koizumi, M. Komatsu and J. Kim. (2002). Impact and Static Consolidation of Mechanically-Alloyed Mixture of Copper and Graphite Powders. Radiations Effects and Defects in Solids. 157: 223-231.
61. V. Gallegos-Orozco, A. Santos-Beltrán, I. Estrada-Guel, R. Martínez- Sánchez, F. Espinosa-Magaña. Characterization of Al-based Composites Produced by Mechanical Milling using Electron Energy-Loss Spectroscopy. Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials (Materials Science Forum), (Suiza) Nov. 2004.