

# Síntesis de un compuesto de aleación de aluminio 7075-grafito mediante molienda mecánica y extrusión en caliente.

R. Deaquino Lara<sup>a,b</sup>, I. Estrada Guel<sup>a</sup>, G. Hinojosa Ruiz<sup>c</sup>, R. Flores Campos<sup>a,d</sup>, J.M. Herrera Ramírez<sup>a</sup>, R. Martínez Sánchez<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) y Laboratorio Nacional de Nanotecnología, Miguel de Cervantes No. 120, C.P. 31109, Chihuahua, Chih., México

<sup>b</sup>Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN (CINVESTAV), Unidad Saltillo Carretera Saltillo-Monterrey km 13.5, C.P. 25000, Ramos Arizpe, Coah., México

<sup>c</sup>Instituto Tecnológico de Saltillo (ITS), Blvd. Venustiano Carranza No. 2400, C.P. 25280, Saltillo, Coah., México

<sup>d</sup>Departamento de Ingeniería. Tecnológico de Monterrey Campus Saltillo, Prol. Juan de la Barrera # 1241 Ote. Col. Cumbres, C.P. 25270, Saltillo, Coah., México.

## Resumen

Compósitos basados en la aleación Al 7075 con diferentes concentraciones de partículas de grafito (Al<sub>7075</sub>-GP) fueron sintetizados a partir de polvos elementales mediante un proceso de molienda. Los productos de molienda fueron consolidados mediante sinterización sin presión seguido de extrusión en caliente. Las propiedades mecánicas de las muestras extruidas fueron evaluadas mediante ensayos de tensión y pruebas de microdureza Vickers. Se caracterizó el efecto de la variación del contenido de Zn y grafito en las propiedades mecánicas. Los resultados obtenidos muestran que el esfuerzo de cedencia ( $\sigma_y$ ), esfuerzo máximo ( $\sigma_{max}$ ) y la microdureza, se incrementaron en función del contenido de grafito y del tiempo de molienda.

## Abstract

Aluminum alloy 7075 (Al<sub>7075</sub>) based composites with different concentrations of graphite particles (Al<sub>7075</sub>-GP) were synthesized from elemental powders by a milling process. Milled products were consolidated by pressureless-sintering followed by hot extrusion. The mechanical properties of the extruded specimens were evaluated by tension and Vickers microhardness tests. Variation of Zn and graphite contents and their effect on mechanical properties was characterized. The results obtained show that the yield strength ( $\sigma_y$ ), the maximum strength ( $\sigma_{max}$ ) and the Vickers microhardness ( $\mu\text{HV}$ ) were enhanced as a function of graphite particles content and milling time.

*Palabras clave-. Compósitos base aluminio, Difracción de rayos X, propiedades mecánicas*

## \* **Contacto**

### **M.C. Rogelio Deaquino Lara**

Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), Laboratorio Nacional de Nanotecnología

Miguel de Cervantes No.120, C.P. 31109, Chihuahua, Chih., México.

Tel (844)-438-96-00 e-mail: [rogelio.deaquino@cimav.edu.mx](mailto:rogelio.deaquino@cimav.edu.mx)

## 1. Introducción

Las tendencias actuales de obtener materiales más resistentes y ligeros para aplicaciones estructurales ha motivado al estudio de diferentes materiales y aleaciones, el aluminio debido a su baja densidad y facilidad para maquinarse, ha sido uno de los más empleados. Dentro de las aleaciones de Al, las de la serie 7xxx han recibido especial atención en la industria aeronáutica y automotriz debido a que presentan las más altas resistencias. Estas aleaciones también han sido empleadas en el desarrollo de compósitos de matriz metálica. En estos materiales, mediante el reforzamiento de la matriz dúctil del Al con partículas de segunda fase duras y resistentes como óxidos, carburos, nitruros es posible obtener una mejoría en sus propiedades físicas y mecánicas [1, 2].

La molienda mecánica/ aleado mecánico ha demostrado ser un buen método para introducir partículas de reforzamiento dentro de una matriz metálica, asegurando una buena distribución de estas partículas dentro del material consolidado [3]. Esto se debe a que durante la molienda de alta energía las partículas de polvo son atrapadas entre las bolas que colisionan durante la molienda produciendo a estas partículas alta deformación y fractura. Después de cierto tiempo se llega a un estado de equilibrio, cuando se alcanza un balance entre la velocidad de soldado y la de fractura. En esta etapa cada partícula contiene substancialmente todos los materiales de inicio en la proporción en la que fueron mezclados. Los efectos de aglomeración son menos dentro de los materiales obtenidos por este método, lo cual los convierte en una excelente vía para la elaboración de compósitos de matriz metálica.

Recientemente, algunos investigadores han encontrado que al adicionar grafito como agente reforzante para producir compósitos base Al, la resistencia de mecánica de estos se incrementa [4, 5]. Se ha observado también que estas partículas de grafito son las responsables del mejoramiento de las propiedades, además su adición favorece el refinamiento del tamaño de partícula del polvo durante la molienda y promueve el proceso de aleado mecánico actuando como agente de control de proceso (PCA).

El objetivo en este trabajo fue la caracterización microestructural y mecánica de los compósitos Al<sub>7075</sub>-grafito producidos por dispersión de partículas de grafito mediante molienda mecánica, adicionalmente el contenido de Zn se disminuyó para determinar si la adición de grafito puede compensar esta disminución. El esfuerzo de cedencia y esfuerzo máximo se determinaron mediante un ensayo de tensión, la dureza fue evaluada mediante el método de microdureza Vickers ( $\mu\text{HV}$ ), la densidad de los compósitos se determinó por el método de Arquímedes.

## 2. Procedimiento experimental

Los compósitos fueron fabricados mediante el mezclado simultáneo de polvos de metales puros en porcentajes apropiados para obtener la matriz de aleación de aluminio 7075 y contenidos de grafito específicos. La composición química nominal (% peso) de la aleación fue Zn-5.1, Mg-2.5, Cu-1.6, Cr-0.23, Fe-0.3, Mn-0.20, Al (balance). Se emplearon 3 contenidos de Zn, 5.1, 4.1 y 3.1, así como 4 contenidos de GP, 0.0, 0.5, 1.0 y 1.5, todos en % peso. La pureza de las GP fue de 99.9%, el tamaño promedio de partícula fue de 38.3  $\mu\text{m}$ , donde el 90% de estas partículas tuvo un tamaño menor a 84  $\mu\text{m}$ . Las GP fueron obtenidas a partir de polvo de grafito molido mecánicamente en un molino de alta energía (SPEX-8000) durante 8 h bajo una atmosfera de argón [4-7]. Las combinaciones de polvos fueron mezcladas durante 5 min sin medio de molienda hasta obtener una mezcla homogénea, posteriormente fueron molidas mecánicamente en un molino de alta energía (Simoloyer CM01) durante 5 y 10 h bajo una atmosfera de argón. Mediante el empleo de este método fue posible la formación de la aleación  $\text{Al}_{7075}$  y la dispersión de las partículas de grafito dentro de la matriz de Al simultáneamente, obteniéndose con ello un compósito  $\text{Al}_{7075}$ -GP. El dispositivo y el medio de molienda usados en los experimentos fueron hechos de acero endurecido. Se empleo una relación bolas-polvo de 14, el peso total de la muestra fue de 70 g por cada corrida. Como agente de control de proceso (PCA) se empleo metanol en una cantidad de 3 ml. Después de la molienda los productos fueron consolidados (40 mm de diámetro) a una presión aproximada de 950 MPa mediante la aplicación de una carga uniaxial. Estos fueron posteriormente sinterizados en vacío durante 3 h a 550°C con una rampa de calentamiento de 50 °C/min. Finalmente los productos sinterizados fueron extruidos en caliente a una temperatura de 500°C a una barra de 10 mm de diámetro, usando extrusión indirecta y una relación de extrusión de 16. Adicionalmente, como material de referencia ( $\text{Al}_{7075}$  5Zn0GP-M), se elaboró una muestra en la condición de mezclado (sin molienda) y sin adición de GP, pero preparada por la ruta de consolidación.

Los cambios estructurales de los polvos durante el proceso de molienda fueron determinados mediante difracción de rayos X, para ello, se uso un difractómetro PANalytical X'Pert PRO, con radiación  $K\alpha$  ( $\lambda = 0.15406$  nm) para las mediciones. El tamaño de la cristalita se determino mediante la formula Williamson-Hall [8,9]. Las observaciones de MEB fueron hechas en un microscopio JEOL JSM6510-LV operado a 20 kV.

Las pruebas de tensión se realizaron en muestras tomadas en la dirección longitudinal (dirección de la extrusión), a temperatura ambiente en una MTS 810 máquina de pruebas universal con una celda de carga de 100KN. Las muestras fueron maquinadas de acuerdo al estándar de la norma ASTM B557M. La velocidad de desplazamiento fue de 0.016 mm/s. El esfuerzo de cedencia ( $\sigma_y$ ) se determinó mediante el método offset a 0.2% de deformación.

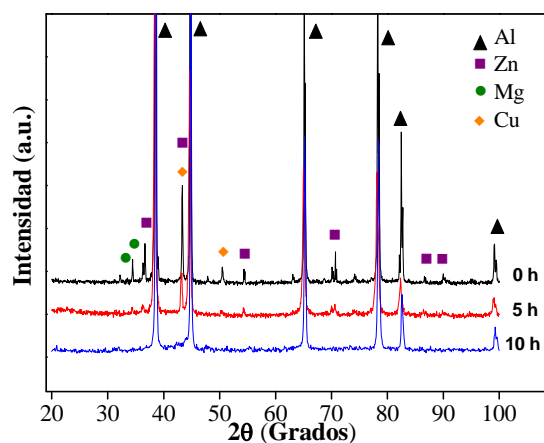
La microdureza Vickers se evaluó en un probador de microdureza Wilson Tukon, usando un tiempo de aplicación de carga de 15 s y una carga máxima de 200 g.

### 3. Resultados

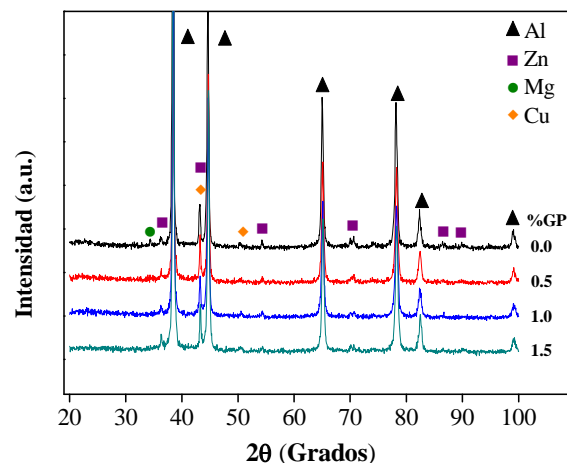
#### 3.1 Difracción de rayos X

La figura 1 muestra los espectros de DRX de los compósitos Al<sub>7075</sub>-GP a diferentes tiempos de molienda. En la muestra en condición de mezclado, además del Al, son claramente visibles los picos correspondientes a los elementos de aleación (Zn, Mg y Cu). Después de 5 horas de molienda, la intensidad de estos picos decrece considerablemente, lo cual sugiere que parte de estos elementos se disolvió en la matriz del Al para formar una solución sólida. Finalmente, después de 10 h de molienda los picos de dichos elementos casi desaparecen y solo se observan los correspondientes al Al, esto es debido a la disolución de los elementos aleantes dentro de la matriz, con esto, la fracción en peso de dichos elementos disminuye, cuando la fracción en peso es muy pequeña, los picos correspondientes tienden a desaparecer. Adicionalmente, la deformación mecánica introducida en los polvos provoca un refinamiento de la cristalita y de las partículas (ej. a 5 h de molienda el tamaño de la cristalita fue reducida de 92 nm en el material de referencia a 43 nm).

Al incrementarse el contenido de GP, en los compósitos con 5 h de molienda, se observa que los picos característicos de los aleantes tienden a disminuir como se muestra en la figura 2, es decir, el grafito actúa como agente de control de proceso promoviendo la disolución de los elementos de aleación y favoreciendo el refinamiento del tamaño de cristal de los productos de molienda tal como se ha reportado previamente [4,5].

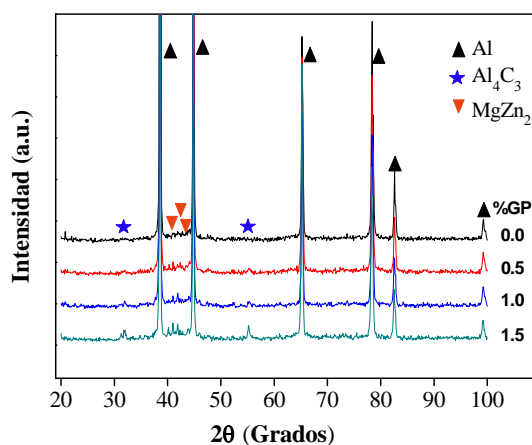


**Figura 1.** Patrones de DRX de mezclas de aleación Al<sub>7075</sub> después de diferentes tiempos de molienda.



**Figura 2.** Patrones de DRX de compósitos Al<sub>7075</sub> 5Zn después de 5 h de molienda, con diferentes contenidos.

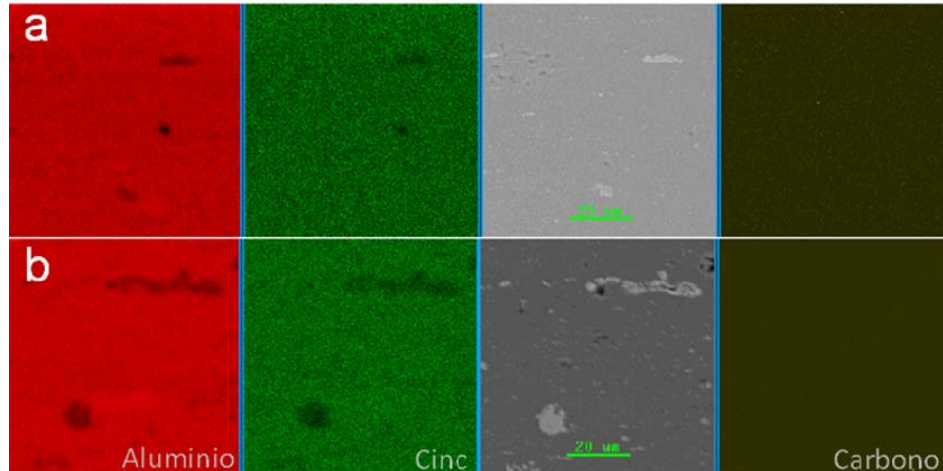
La figura 3 muestra los espectros de DRX de compósitos después de sinterizados y extruidos con ~4 % zinc, de ellos puede deducirse que aunado al tiempo de molienda, la sinterización y extrusión contribuyen a la disolución de los elementos aleantes y a la dispersión de las GP. Por otro lado, en esta figura se puede observar la presencia de la fase de  $MgZn_2$  y del carburo de aluminio ( $Al_4C_3$ ) cuyos picos característicos son más evidentes cuando el contenido de GP se incrementa.



**Figura 3.** Patrones de DRX de compósitos  $Al_{7075}$  4Zn después de 10 h de MM y extrusión en caliente a 550 C. Puede observarse que después de este procesamiento, la adición de GP promueve la precipitación de la fase  $MgZn_2$  y la cristalización del  $Al_4C_3$ .

### 3.2 Distribución de las GP en los compósitos extruidos

La figura 4 muestra un mapeo de contraste composicional (EDS) para unas muestras extruidas con ~5% Zn y contenidos de GP de 1.0 y 1.5% peso respectivamente, como puede verse en esta figura las GP se encuentran uniformemente distribuidas dentro de la matriz de Al y no se observa aglomeración de dichas partículas. En los compósitos de matriz de Al un factor importante en la efectividad de los agentes reforzantes en el endurecimiento, es la distribución homogénea de dichos agentes. Se ha observado que las condiciones de molienda y el empleo de tiempos cortos provocan aglomeración de grafito [10], con el consecuente deterioro de las propiedades.



**Figura 4.** Mapeo de contraste composicional (EDS) en muestras con 5.1 % Zn; y a) 1.0 % y b) 1.5 % GP respectivamente, después de 10 h de molienda y extruidas en caliente.

### 3.3 Propiedades mecánicas

Los resultados completos se muestran en la tabla 1. Al comparar estos con los obtenidos para la muestra de referencia (Al<sub>7075</sub> 5Zn0GP-M), se observa que para 5 h de molienda, las propiedades mecánicas no cambian significativamente con contenidos de GP entre 0.0 y 0.5 % peso. Sin embargo, cuando este contenido se incrementa entre 1.0 y 1.5%, se aprecia un ligero incremento en las propiedades. En contraste, con 10 h de molienda, las propiedades mecánicas de todos los compósitos se mejoraron considerablemente en comparación a la muestra de referencia. Para la muestra Al<sub>7075</sub> 5Zn1.5GP-M con 5 h de molienda, los valores de  $\sigma_y$ ,  $\sigma_{max}$  y  $\mu HV$  fueron 376 MPa, 413 MPa y 113 respectivamente, mientras que para 10 h con la misma muestra, estos fueron de 446 MPa, 520 MPa y 141 respectivamente.

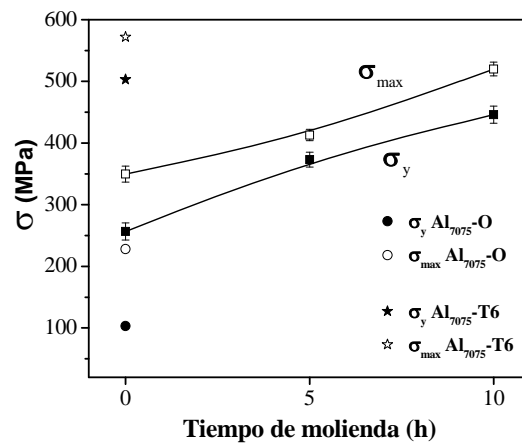
En el proceso de aleado mecánico MA, el tiempo de molienda es uno de los más importantes parámetros [11]. Cuando el tiempo de molienda se incrementa las partículas alcanzan una saturación de dureza debido a la acumulación de energía por deformación, produciendo un material consolidado más duro y resistente después del proceso de extrusión. Adicionalmente, tiempos de molienda largos favorecen la homogénea dispersión de la fase de refuerzo.

Tabla 1. Propiedades mecánicas de los compósitos extruidos en función de la composición y del tiempo de molienda.

Muestra	Tiempo de molienda (h)	$\sigma_y$ (MPa)	Variación (%)	$\sigma_{max}$ (MPa)	Variación (%)	Microdureza Vickers ( $\mu$ HV)	Variación (%)
Al <sub>7075</sub> 5Zn0GP-M	0	256.5	-----	349.5	-----	90.0	-----
Al <sub>7075</sub> 5Zn0.0GP	5	280.0	9.2	368.5	5.4	83.0	-7.8
Al <sub>7075</sub> 5Zn0.5GP	5	265.5	3.5	330.0	-5.6	92.0	2.2
Al <sub>7075</sub> 5Zn1.0GP	5	295.5	15.2	366.0	4.7	97.0	7.8
Al <sub>7075</sub> 5Zn1.5GP	5	376.0	46.6	413.0	18.2	113.0	25.6
Al <sub>7075</sub> 4Zn0.0GP	5	228.0	-11.1	319.0	-8.7	80.0	-11.1
Al <sub>7075</sub> 4Zn0.5GP	5	235.5	-8.2	313.5	-10.3	90.0	0.0
Al <sub>7075</sub> 4Zn1.0GP	5	281.5	9.7	344.0	-1.6	97.7	8.6
Al <sub>7075</sub> 4Zn1.5GP	5	320.0	24.8	386.0	10.4	111.8	24.2
Al <sub>7075</sub> 3Zn0.0GP	5	211.5	-17.5	310.5	-11.2	80.0	-11.1
Al <sub>7075</sub> 3Zn0.5GP	5	275.5	7.4	339.0	-3.0	96.0	6.7
Al <sub>7075</sub> 3Zn1.0GP	5	288.0	12.3	354.0	1.3	101.0	12.2
Al <sub>7075</sub> 3Zn1.5GP	5	302.0	17.7	385.5	10.3	101.5	12.8
Al <sub>7075</sub> 5Zn0.0GP	10	365.0	42.3	437.0	25.0	127.0	41.1
Al <sub>7075</sub> 5Zn0.5GP	10	305.0	18.9	400.0	14.4	100.0	11.1
Al <sub>7075</sub> 5Zn1.0GP	10	382.0	48.9	452.0	29.3	120.0	33.3
Al <sub>7075</sub> 5Zn1.5GP	10	446.0	73.9	520.0	48.8	141.0	56.7
Al <sub>7075</sub> 4Zn0.0GP	10	315.0	22.8	397.0	13.6	115.0	27.8
Al <sub>7075</sub> 4Zn0.5GP	10	360.0	40.4	430.0	23.0	116.0	28.9
Al <sub>7075</sub> 4Zn1.0GP	10	362.0	41.1	426.0	21.9	128.0	42.2
Al <sub>7075</sub> 4Zn1.5GP	10	428.0	66.9	463.0	32.5	139.0	54.4
Al <sub>7075</sub> 3Zn0.0GP	10	305.0	18.9	380.0	8.7	100.0	11.1
Al <sub>7075</sub> 3Zn0.5GP	10	390.0	52.0	460.0	31.6	127.0	41.1
Al <sub>7075</sub> 3Zn1.0GP	10	389.0	51.7	452.0	29.3	126.0	40.0
Al <sub>7075</sub> 3Zn1.5GP	10	451.0	75.8	540.0	54.5	149.0	65.6
Al <sub>7075</sub> -O		96.5	-62.4	221.0	-36.8	-----	-----
Al <sub>7075</sub> -T6	0	503.0	96.1	572.0	63.7	175.0	94.4
Al <sub>7075</sub> -T7		435.0	69.6	505.0	44.5	155.0	72.2

La figura 5 muestra los resultados del esfuerzo de cedencia ( $\sigma_y$ ) y el esfuerzo máximo ( $\sigma_{max}$ ) para la muestra antes mencionada en función del tiempo de molienda. Ambas curvas presentan una pendiente positiva, indicando que las GP tienen un efecto de endurecimiento sobre la matriz de aluminio. Comparando estos resultados con los de la muestra de referencia, el esfuerzo de cedencia se incrementa 46.6% y 73.9% después de 5 y 10 h de molienda respectivamente. Al comparar estos resultados con los datos reportados en la literatura [12] para la aleación Al<sub>7075</sub> en la condición de recocido Al<sub>7075</sub>-O, el  $\sigma_y$  se incrementa 290% y 362% después de 5 y 10 h de molienda respectivamente. El  $\sigma_{max}$  presenta un comportamiento similar. Así mismo, en general todos los compósitos aquí reportados presentan mejores propiedades que la Al<sub>7075</sub>-O. Adicionalmente, puede observarse que las

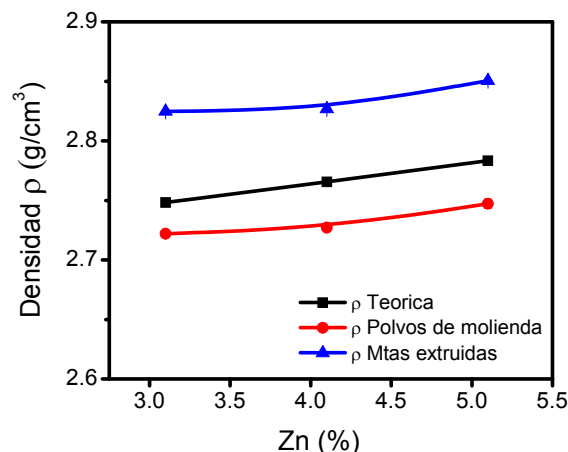
muestras fabricados con 10 h de molienda presentan propiedades mecánicas muy similares, e incluso algunas superiores a los de la aleación Al<sub>7075</sub> en la condición T7.



**Figura 5.** Esfuerzo de cedencia  $\sigma_y$  y esfuerzo máximo  $\sigma_{max}$  de muestras Al<sub>7075</sub> 5Zn1.5GP extruidas en función del tiempo de molienda.

### 3.4 Densidad de los compósitos

La figura 6, muestra la variación de la densidad en g/cm<sup>3</sup>, determinada por el método de Arquímedes en función del contenido de Zn, para productos de molienda (polvos) y para muestras extruidas con el máximo contenido de GP (1.5%), los compósitos con este contenido son los que presentan las mejores propiedades mecánicas. Adicionalmente, se muestra los valores teóricos calculados mediante la regla de las mezclas. En esta figura se observa que conforme el contenido de Zn disminuye la densidad también disminuye para las muestras en ambas condiciones (después de molienda y extruidos), esto tiene un considerable efecto en la relación resistencia/peso de los materiales.

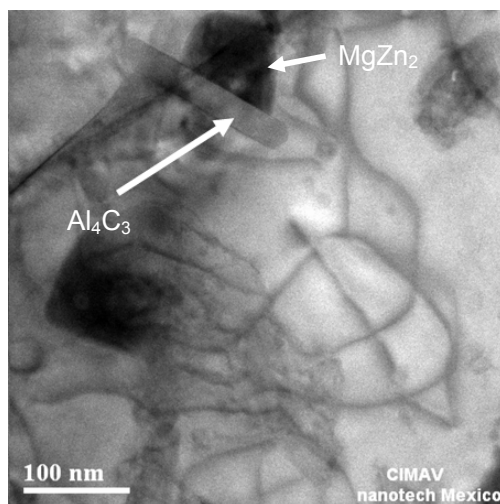


**Figura 6.** Densidad en función del contenido de Zn, para polvos de molienda y para muestras extruidas con un contenido de GP de 1.5 %



#### 4. Discusión de resultados

Para explicar el mejoramiento observado en las propiedades de los compósitos, se han considerado 5 hipótesis: (i) Endurecimiento debido a la presencia de las GP: estas partículas homogéneamente distribuidas, tienden a restringir la deformación de la fase matriz en la vecindad de cada partícula. Es decir, la matriz transfiere a las partículas una parte del esfuerzo aplicado, la cual lleva una fracción de la carga. (ii) Precipitación de la fase  $MgZn_2$ . (iii) Cristalización de  $Al_4C_3$ , durante el procesamiento de los compósitos, sinterización y/o extrusión, se lleva a cabo también la precipitación de la fase  $MgZn_2$ , y la cristalización de  $Al_4C_3$ , señalada con una flecha en la figura 7 (TEM), estos precipitados presentan un efecto de endurecimiento en la matriz de aluminio. (iv) Dispersión de  $Al_2O_3$  durante el proceso de molienda, aunque hasta el momento no se haya encontrado evidencia de estas partículas, este fenómeno no puede descartarse debido a que el Al elemental tiende a formar de manera espontánea una capa frágil de este óxido sobre su superficie, esta capa se fractura durante la molienda y se dispersa dentro de la matriz de aluminio. Todas estas partículas interactúan con las dislocaciones, impidiéndoles su movimiento y provocando endurecimiento del material y, (v) Refinamiento de la cristalita debido al proceso de molienda, esto está asociado al hecho ampliamente conocido de que conforme el tiempo de molienda se incrementa, el tamaño del cristal disminuye provocando endurecimiento.



**Figura 7.** Micrografía de TEM en campo claro del compuesto  $Al_{7075} 5Zn1.0GP$ , las flechas blancas muestran la presencia del  $Al_4C_3$  y de la fase  $MgZn_2$ .

## 5. Conclusiones

Mediante molienda mecánica, se logró sintetizar compósitos de Al<sub>7075</sub>-GP, a partir de polvos elementales puros y partículas de grafito. Las propiedades mecánicas obtenidos en estos materiales ( $\sigma_y$ ,  $\sigma_{max}$ ,  $\mu HV$ ), fueron mayores que los de la aleación Al<sub>7075</sub> en condición de recocido. El Zn es un elemento de suma importancia en las aleaciones Al-Zn, conforme el contenido de este disminuye, las propiedades mecánicas también disminuyen. Las partículas de grafito (GP) pueden contribuir a compensar la disminución del contenido de Zn de los compósitos, con la inherente disminución de su densidad. El mejoramiento observado en las propiedades de las muestras puede atribuirse a diferentes mecanismos de endurecimiento que se encuentran involucrados.

### Fuentes de información

1. B. Prabhu, C. Suryanarayana, L. An, R. Vaidyanathan, Mater. Sci. Eng. A, 425, (2006), pp.192-200.
2. N. Zhao, P. Nash, X. Yang, J. Mater. Proc. Tech., 170, (2005), pp. 586-592.
3. J. B. Fogagnolo, E.M. Ruiz-Navas, M.H. Robert, J. M. Torralba, Scripta Mater., 47, (2002), pp. 243-248.
4. M. I. Flores-Zamora, I. Estrada-Guel, J. González-Hernández, M. Miki-Yoshida, R. Martínez-Sánchez, J. Alloys Comp., 434-435, (2007), pp. 518-521.
5. I. Estrada-Guel, C. Carreño-Gallardo, D. C. Mendoza-Ruiz, M. Miki-Yoshida, E. S. Rocha-Rangel, R. Martínez-Sanchez, J. Alloys Comp., 483, (2009), pp. 173-177.
6. J. B. Fogagnolo, F. Velasco, M. H. Robert, J. M. Torralba, Mater. Sci. Eng. A, 342, (2003), pp. 131-143.
7. E. M. Ruiz-Navas, J. B. Fogagnolo, F. Velasco, J. M. Ruiz-Prieto, L. Froyen. Composites: Part A, 37, (2006), pp. 2114-2120.
8. G. K. Williamson and W. H. Hall, Acta Metallurgica, 1, (1953), pp. 22-31.
9. B. D. Cullity and S. R. Stock, Elements of X-Ray diffraction, Third Edition, 2001.
10. R. George, K. T. Kashyap, R. Rahul, S. Yamdagni, Scripta Mater., 53, (2005), pp. 1159–1163.
11. C. Suryanarayana, Progress in Materials Science, 46, (2001), pp. 1-184.
12. MatWeb-Online Materials Information Resource - [www.matweb.com](http://www.matweb.com) (2009).