

REFORZAMIENTO DE LA ALEACIÓN DE ALUMINIO 2024 MEDIANTE LA DISPERSIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA

C. Carreño-Gallardo^(1,2), I. Estrada-Guel^(1,2), Neri M. A.⁽¹⁾, M. Romero-Romo⁽²⁾, C. López-Meléndez⁽¹⁾ y R. Martínez-Sánchez⁽¹⁾.

(1) Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), Laboratorio Nacional de Nanotecnología-Chihuahua, MÉXICO.

(2) Departamento de Materiales, Universidad Autónoma Metropolitana, MÉXICO.

E.mail: caleb.carreno@cimav.edu.mx

RESUMEN

En este trabajo, se obtuvieron compósitos vía molienda mecánica (MM) de polvos de una aleación de aluminio 2024 reforzada con nanopartículas de plata recubiertas de grafito (NPA_{Gc}) mediante un molino horizontal de alta energía (ZOZ CM01 Simoloyer). Para obtener un producto consolidado, los compósitos se sometieron a una serie de etapas de procesamiento como: compactación, sinterización, extrusión en caliente y finalmente tratados térmicamente por solubilizado y envejecido artificial, la caracterización se llevo mediante ensayos de tensión y microdureza, así como por calorimetría diferencial de barrido (CDB), microscopía electrónica de barrido (MEB) y transmisión (MET). La metodología experimental involucra el estudio de dos factores: factor composición (0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 y 3.0% en peso de refuerzo NPA_{Gc}) y el factor tratamiento térmico (material extruido, solución sólida sobresaturada y envejecido artificial T6). La microdureza de los compósitos se incrementa desde el momento que se adiciona (0.5% en peso) NPA_{Gc} a la matriz de la aleación de aluminio 2024, esta tendencia ocurre hasta llegar a 2.5% de NPA_{Gc}, posteriormente decrece con 3.0% de material reforzante. Gracias al proceso de molienda mecánica se logro obtener una distribución homogénea de las NPA_{Gc} en la matriz de la aleación, a través de microscopía electrónica de transmisión (MET), se encontró evidencia de dislocaciones interactuando con las nanopartículas de plata y los precipitados formados por el tratamiento de envejecido, considerándose estos como mecanismos de endurecimiento de la aleación 2024.

Tópico: T5: Materiales Compuestos.

Palabras clave: Compósitos, molienda mecánica (MM), aleación de aluminio 2024 y nanopartículas de plata (NPA_{Gc}).

1. INTRODUCCIÓN

Parte importante del éxito en el diseño de nuevos materiales, se basa en el conocimiento adecuado de estos, por un lado, se plantea al límite de las propiedades de los mismos debido a las exigencias dadas por la necesidad de incrementar las propiedades mecánicas y por el otro, la disminución del peso. Con el aumento de la actividad aeronáutica, surge la necesidad de desarrollar nuevos materiales capaces de responder a los requerimientos solicitados por dicha industria, por lo que han surgido un sin número de grupos de investigación y desarrollo en ciencia y tecnología, aportando conocimientos que superan los límites de las propiedades de los materiales existentes. En esta investigación se reforzó la aleación de aluminio 2024 con nanopartículas de plata (NPA_{Gc}) preparadas por molienda mecánica (MM).

El aluminio y sus aleaciones tienen un amplio espectro de aplicaciones en diversas áreas de interés tecnológico [1,2] debido a sus propiedades físicas y químicas. La gran utilización de estos materiales los ha situado a la cabeza de los metales no ferrosos en la industria aeronáutica.

En los últimos años se ha incrementado el uso de las aleaciones de aluminio debido a su elevada resistencia específica como a su buen comportamiento frente a la corrosión. De ahí que se encuentren grandes campos de aplicación en la industria aeroespacial, de transporte y militar. Los materiales compuestos de matriz de aluminio están encontrando cada vez un mayor número de aplicaciones. Por ejemplo el sistema Al/SiC, donde el aluminio proporciona ligereza y un excelente comportamiento frente a la corrosión, mientras que el carburo de silicio mejora las propiedades mecánicas aumentando el límite elástico y la dureza, y a

consecuencia de ello, la resistencia frente al desgaste y la erosión [3]. Por este motivo, resulta interesante la posibilidad de utilizarlo como un material estructural.

El proceso de aleado mecánico (AM) / molienda mecánica (MM) fue desarrollado en los años 60 del siglo XX por la compañía INCO (International Nickel Co of USA) con el propósito de producir polvos de aleaciones de base níquel que combinaran dos formas de endurecimiento: refuerzo por dispersión de óxidos y precipitación (Oxide-Dispersion Strengthened, ODS) [4]. Es una técnica de básicamente de procesamiento en estado sólido mediante el cual se pueden producir aleaciones a partir de mezclas de polvos elementales o de polvos prealeados, se realiza en molinos de alta energía [5].

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

2.1 Materia Prima.

Se utilizó como matriz metálica la aleación de aluminio 2024 (Al_{2024}) endurecible por precipitación, perteneciente al grupo Al-Cu-Mg-Si, la tabla 1 muestra la composición química porcentual en peso y como material reforzante se emplearon nanopartículas de plata recubiertas con carbón (NP Ag_C). El porcentaje de adición de material reforzante (NP Ag_C) se muestra en la tabla 2, los valores están expresados en porciento en peso.

Tabla 1. Composición química de la matriz de la aleación de aluminio 2024.

Aleación	Cu	Mg	Fe	Mn	Si	Cr	Al
Al_{2024}	4.004	0.830	0.213	0.673	0.128	0.038	Balance

Tabla 2. Nomenclatura de los compósitos y porcentaje de adición de material reforzante.

Nomenclatura de compósitos	% NP Ag_C
Al_{2024}	0.00
$Al_{2024}-0.5\% NP_{AgC}$	0.50
$Al_{2024}-1.0\% NP_{AgC}$	1.00
$Al_{2024}-1.5\% NP_{AgC}$	1.50
$Al_{2024}-2.0\% NP_{AgC}$	2.00
$Al_{2024}-2.5\% NP_{AgC}$	2.50
$Al_{2024}-3.0\% NP_{AgC}$	3.00

Debido a que no se encontraron polvos metálicos de la aleación de aluminio 2024 en el mercado, se optó por extraer rebaba de una barra de Al_{2024} a través de una fresadora, las virutas obtenidas presentaron un tamaño promedio de 3.00mm, figura 1.



Figura 1. Aleación de aluminio 2024, en barra (a) y rebaba (b).

2. 2. Preparación de los compósitos base Al_{2024} .

Se utilizó el proceso de molienda mecánica para la incorporación de las nanopartículas de plata en la matriz de la aleación de aluminio 2024, la figura 2 muestra el molino de alta energía SIMOLOYER empleado en la

experimentación, equipo que cuenta con un recipiente de acero endurecido, como medio de molienda se utilizaron bolas de acero endurecidas de 3.2mm de diámetro. Cabe mencionar que la preparación de los compósitos, se elaboraron bajo una atmosfera de gas argón para evitar la oxidación durante dicho proceso. Como agente de control de proceso (ACP) se utilizó metanol, el cual tiene una función muy específica, la de evitar que los polvos se aglomeren.

La proporción peso: bola utilizada fue de 20:1, el tiempo de molienda empleado para las corridas experimentales fue de 10h.



Figura 2. Molino de alta energía SIMOLOYER.

2.3 Compactación.

Para la compactación en verde de los polvos obtenidos de la MM, se empleo la compactación uniaxial en frío a 60 toneladas y cargas de polvos de 80g. El diámetro de los compactos en verde fue de 40mm y su altura de ~ 40mm. La figura 3 muestra el proceso de compactación en frío. Se empleo como lubricante del dispositivo de compactación estearato de zinc.

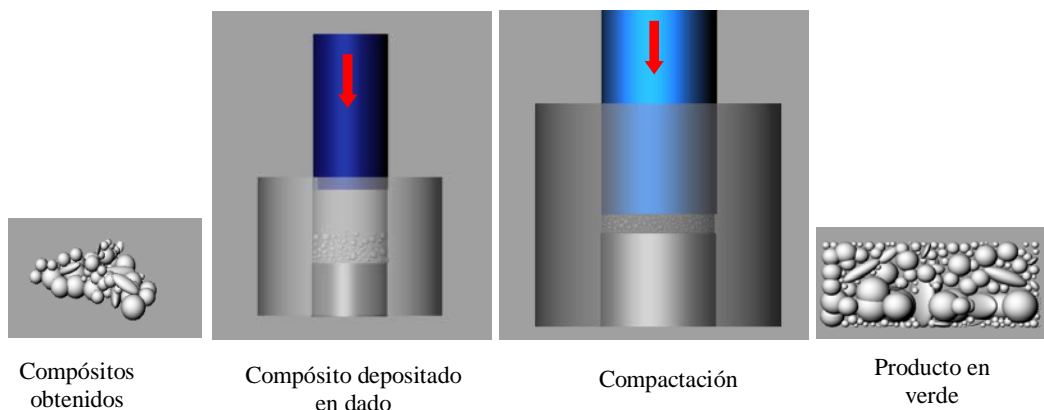


Figura 3. Proceso de compactación uniaxial en frío de los compósitos.

2.4 Sinterización

El ciclo de sinterizado consistió en elevar la temperatura a 250°C y mantenerla por 1h, posteriormente se incrementó la temperatura a 500°C durante 2h, utilizando una rampa de 5°C/min, en atmosfera de argón.

2.5 Extrusión

Para obtener perfiles redondos de 10mm de diámetro y 400mm de longitud, se empleo un dispositivo que genera extrusión indirecta, debido a que requiere menos fuerza ya que no existe fuerza de rozamiento entre el material compactado y la pared del dado. Las condiciones empleadas parra llevar acabo dicho proceso fueron las siguientes: temperatura de extrusión 500°C con sostenimiento de 15min y velocidad de 3mm/s, lubricados con una mezcla de grafito en polvo y aceite SAE y la fuerza aplicada fue 470MPa.

2.6 Tratamiento térmico.

Las probetas destinadas a los ensayos de tensión se sometieron al tratamiento térmico T6, este se realizó calentando las muestras a 495°C, manteniéndolas por 1h, seguida de un temple en agua a temperatura ambiente y seguida de un envejecido a 190°C por 3h.

2.7 Ensayos de Mecánicas (tensión y microdureza).

La caracterización mecánica se llevó a cabo mediante un ensayo de microdureza en escala Vicker, el microdurómetro utilizado fue un Future-Tech Corp modelo FM-7 con una carga de 500 g y un tiempo de 15 s. Para el ensayo de tensión las muestras fueron maquinadas según la norma ASTM B557M para aluminio y magnesio con una longitud de prueba de 30 mm. Se utilizó un desplazamiento constante de cabezal de 2 mm/min a temperatura ambiente. Se usó para tal propósito una máquina universal Instron marca Undeli. El esfuerzo de cedencia (σ_y) fue evaluado al 0.2% de la deformación ($\epsilon = 0.002$), y el esfuerzo máximo (σ_{max}) fue obtenido del valor más alto de la curva σ - ϵ .

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Tamaño aparente de cristal en función del tiempo de molienda.

Previo a definir el tiempo de molienda que se emplearía en las corridas experimentales definitivas, se procedió a realizar la medición del tamaño de cristalita en una muestra de Al₂₀₂₄, variando el tiempo de molienda de 0, 5, 10, 15, 20 y 48h, a través del método de Scherrer se obtuvieron los valores del tamaño de cristalita, en la figura 5, se muestra una tendencia de disminución, a medida que se incrementa el tiempo de molienda, el tamaño de cristalita disminuye, sin embargo, después de 15h de molienda el tamaño de cristalita no sufre cambios.

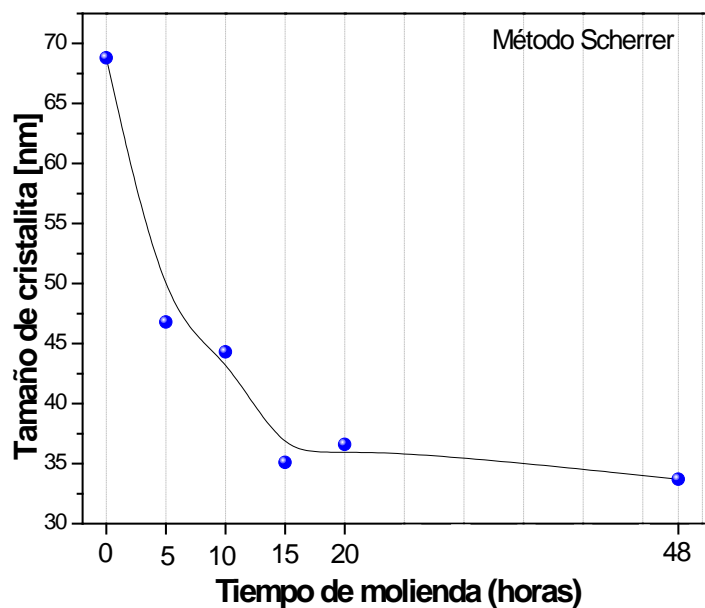


Figura 4. Variación del tamaño de cristalita en función del tiempo de molienda.

3.2 Difracción de rayos X de los compósitos de matriz de aleación de aluminio 2024.

La aleación Al₂₀₂₄, junto con el material reforzante (NPAG_C), se sometieron al proceso de molienda mecánica en distintas concentraciones y a un tiempo constante de molienda de 10h, tal como se muestra en la tabla 2, después de dicho proceso, se obtuvieron compósitos con distinto porcentaje de material reforzante, los cuales fueron analizados por difracción de rayos x, en la figura 5 se aprecia que no existe alteraciones en los picos de los compósitos obtenidos, es decir, no hay un ensanchamiento de los picos, tampoco se observa corrimiento de los mismos por lo que se descarta la formación de nuevos compuestos o fases, atribuibles al material reforzante.

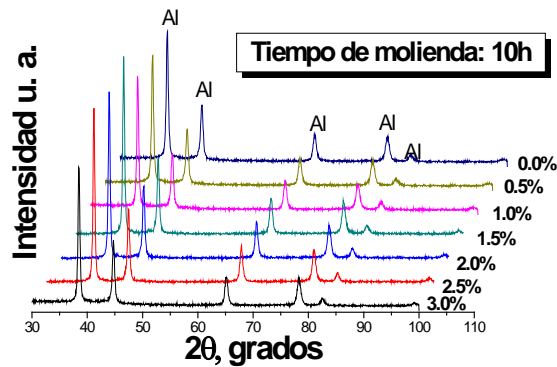


Figura 5. Patrones de difracción de rayos x, de las muestras después de molidas por 10h.

3.3 Caracterización por calorimetría diferencial de barrido (CDB).

A través de calorimetría diferencial de barrido (CDB), se sometieron los diferentes compósitos reforzados, así como la aleación Al_{2024} , procesados por MM, con la finalidad de determinar la estabilidad térmica, es decir la temperatura a la que inicia y termina la fusión, la figura 6, muestra las reacciones endotérmicas ocasionados por la fusión, la aleación Al_{2024} , así como los compósitos de 0.5%NPAGc hasta 2.5% NPAGc inician a fundir a una temperatura promedio de $\sim 622.55^{\circ}C$, sin embargo para el compósito reforzado con 3.0%NPAGc su temperatura de inicio de fusión es de $639.47^{\circ}C$, existiendo una diferencia de $\sim 17^{\circ}C$, significándose esto de que a mayor porcentaje de material reforzante, la temperatura de inicio de fusión se retrocede, algo que no sucede con la temperatura de termino, bajo las mismas características de comparación, la variación es de $\sim 5.67^{\circ}C$,

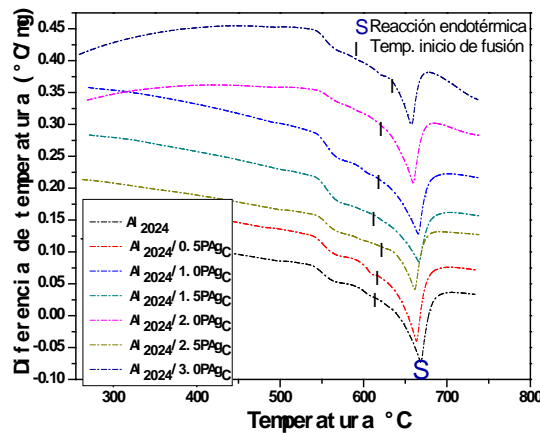


Figura 6. Reacciones endotérmicas de la aleación Al_{2024} y de los compósitos reforzados con los diferentes % de NPAGc.

3.4 Caracterización mecánica- Microdureza HV y Ensayos de Tensión

Se midió los valores de microdureza Vickers a probetas de la aleación Al_{2024} con los diferentes porcentajes de material reforzante en las tres condiciones de procesamiento (extrusión, tratamiento de solubilizado y envejecido) obtenidas por 10 horas de molienda. Los valores de microdureza fueron obtenidos como el promedio aritmético de cinco valores medidos en cada probeta, la figura 7(a, b y c), muestra la variación que presenta la microdureza en función del porcentaje de adición de las nanopartículas de plata como reforzante de la aleación Al_{2024} , la microdureza HV en cada una de las etapas de procesamiento, tiende a incrementarse, mediante la adición de NPAGc. Respecto a la etapa de extrusión, desde el momento que se adiciona un 0.5%

en peso de NPAGc, el valor HV se incrementa conforme se sigue aumentando el porcentaje de material reforzante, la variación de HV no es muy considerable en esta etapa, a diferencia de las etapas de solubilizado y envejecido, en la figura 6c se grafica el valor de HV de una aleación comercial $Al_{2024}-T6$ (142), dicho valor es similar al del compósito $Al_{2024}-0.5\% NPAGc$, sin embargo es superado por los

compósitos que contienen un porcentaje mas alto de material reforzante. Las mediciones de microdureza obtenidas, son un indicador del endurecimiento logrado, tanto por la adición de NPAG_C como por el tratamiento de envejecido, ya que la Al₂₀₂₄ es endurecible por precipitación. Algo similar ocurre en las probetas ensayadas por tensión, la figura 7(d, e y f) muestra el comportamiento del esfuerzo máximo en función del porcentaje de NPAG_C, así como en las tres etapas de procesamiento, en cada una de las etapas el esfuerzo máximo tiende a incrementarse desde el momento que se adiciona material reforzante a la aleación de aluminio Al₂₀₂₄, en la figura 7f, se grafica el valor de la aleación Al₂₀₂₄-T6, al igual que la microdureza, este también que da por debajo de los compósitos reforzados, apreciándose que la aleación Al₂₀₂₄ sin material reforzante supera al de la aleación comercial Al₂₀₂₄-T6, significándose esto que el proceso de molienda mecánica entra como una variable en el endurecimiento de esta aleación.

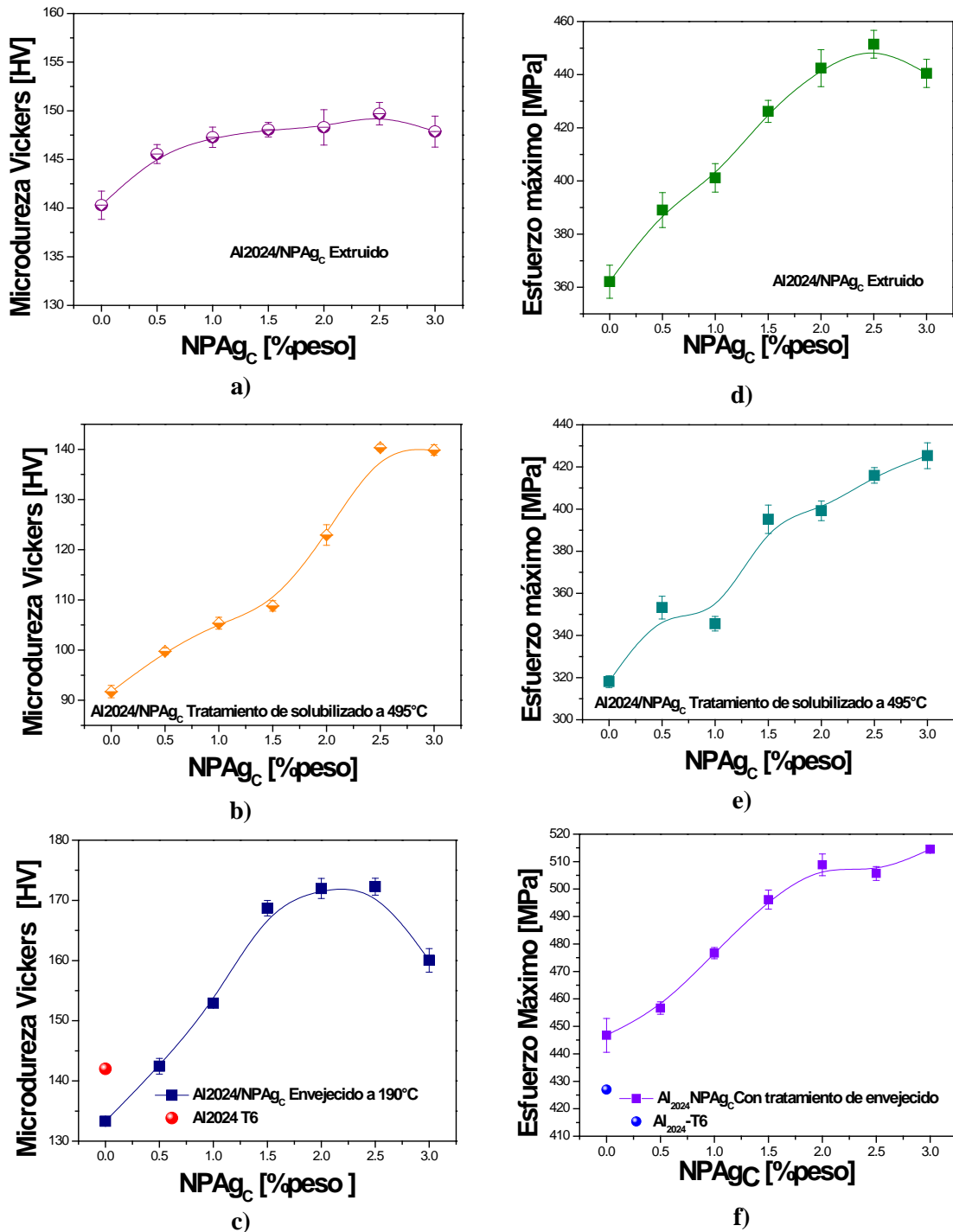


Figura 7. Esfuerzo máximo y microdureza de los compósitos Al₂₀₂₄/NPAG_C comparado con una aleación de aluminio 2024-T6.

3.5 Caracterización por microscopía electrónica de transmisión (MET)

Una excelente distribución de las NPAg_C dentro de la matriz de la aleación Al₂₀₂₄ se encontró en el material extruido, la figura 8 muestra micrografías tomadas por TEM, apreciándose las nanopartículas de plata integras, significándose esto, que a pesar de las distintas etapas de procesamiento como son molienda mecánica, compactación y extrusión, las NPAg_C no sufrieron deformación ni fracturas, por lo que se considera, que las condiciones de procesamiento son las idóneas, además esto se logra por la excelente ductilidad de la aleación Al₂₀₂₄.

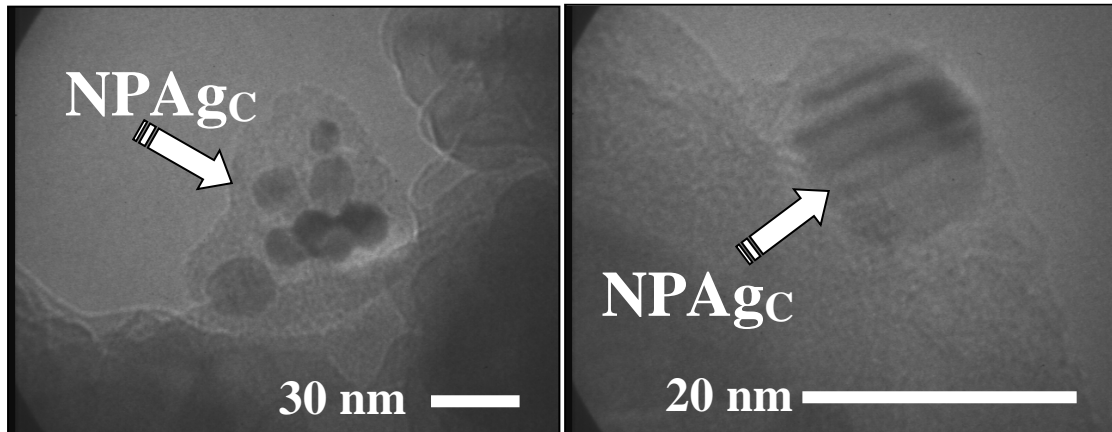


Figura 8. Micrografías de las nanopartículas de plata integras e incorporadas a la matriz de la aleación Al₂₀₂₄.

En la micrografía de la figura 9a, se observan las NPAg_C, interactuando con dislocaciones, de tal manera que genera un mecanismo de endurecimiento, la NPAg_C sirve como obstáculos al movimiento de las dislocaciones, provocando un incremento en las propiedades mecánicas de la aleación en estudio, a mayor densidad de dislocaciones mejores propiedades mecánicas, no se observó el mecanismo de endurecimiento de Orowan, en la figura 9b se aprecian precipitados $\theta'(S')$ interactuando con las NPAg_C, los precipitados tienden a nuclear en las dislocaciones.

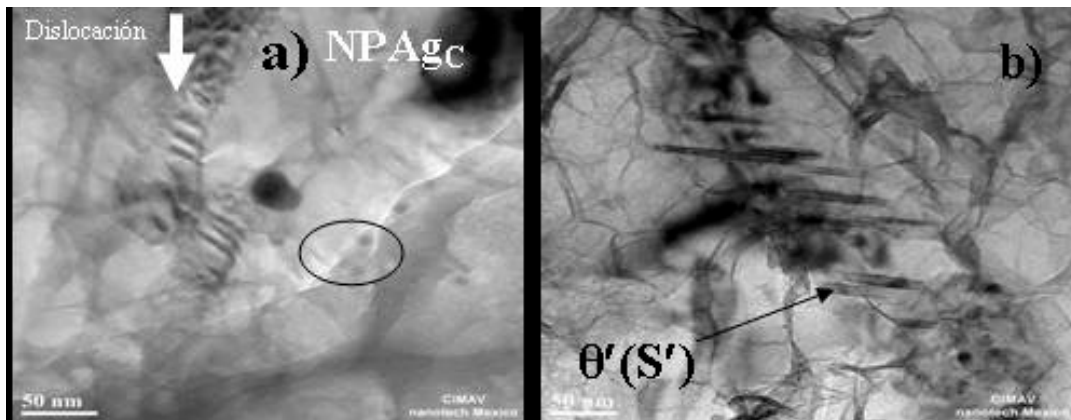


Figura 9. Dislocaciones y precipitados $\theta'(S')$ interactuando con el material reforzante (NPAg_C).

4. CONCLUSIONES

Por medio de la técnica de molienda mecánica se logro incorporar NPAg_C en la matriz de la aleación de aluminio 2024, obteniéndose los compósitos Al₂₀₂₄-0.5% NPAg_C, Al₂₀₂₄-1.0% NPAg_C, Al₂₀₂₄-1.5% NPAg_C, Al₂₀₂₄-2.0% NPAg_C, Al₂₀₂₄-2.5% NPAg_C y Al₂₀₂₄-3.0% NPAg_C, teniendo en cuenta que no se presento contaminación de hierro con esta técnica.

- La molienda mecánica (MM) mejora las características de la matriz, por el alto grado de deformación y endurecimiento por la dispersión de NPAg_C.

- Las condiciones empleadas en los tratamientos térmicos de solubilizado (495°C por 1h) y envejecido (190°C por 2h), fueron las correctas, a través del solubilizado se logro obtener la solución sólida sobresaturada (SSS), es decir los elementos aleantes se distribuyeron de forma homogénea en la matriz, dichos elementos inician la precipitación durante el envejecido, originando fases que provocan la resistencia de la aleación Al₂₀₂₄.
- El compuesto Al₂₀₂₄-2.5% NPAG_C presentó el valor más alto de microdureza (172.28 HV), mientras que la aleación Al₂₀₂₄ sin material reforzante es de 133.3 HV, incrementándose 22.62%. La microdureza de la aleación comercial Al₂₀₂₄-T6 procesada por fundición es de 142HV, quedando por abajo de la obtenida de los compósitos.
- La incorporación de las NPAG_C a la matriz de la aleación Al₂₀₂₄ y la formación de los precipitados $\theta'(S')$, incrementaron el esfuerzo máximo (σ_{max}), en las probetas ensayadas por tensión, el σ_{max} de la aleación Al₂₀₂₄-T6 (427MPa) es menor que el obtenido de la aleación Al₂₀₂₄ molida (446.73MPa), atribuible al proceso de molienda mecánica (MM), el σ_{max} alcanzado fue para el compuesto Al₂₀₂₄-3.0% NPAG_C (514.53MPa).
- El tamaño promedio de las NPAG_C fue de 15nm, esta medición se llevo a través de la técnica de microscopía electrónica de transmisión (MET), misma que se empleo para observar la incorporación de las nanopartículas en la matriz, así también para darse cuenta de que no sufrieron algún tipo deformación o fractura que pudiera ser ocasionado por las distintas etapas de procesamiento, como la molienda mecánica, compactación, extrusión y maquinado.

REFERENCIAS

1. Thompson G.E.; Wood G.C. Corrosion: Aqueous processes and passive films. Treatise on Material Science and Technology, V. 23. Academic Press Ed. 1989; pp 205-255.
2. Twite R.L.; Bierwagen G.P. Progress in Organic Coatings 1998, 33, 91.
3. J.C. Viala, P. Fortier y J. Bouix J. Mater. Sci. 25, pp. 1842-1850 (1990)].
4. Benjamin J. S. "Dispersion Strengthened Superalloy by Mechanical Alloying" Metallurgical Transactions, Vol. pp2493-2951, 1970.
5. Suryanarayana C. "Mechanical Alloying AND Milling" Progress in Material Science, Vol. 46, pp 1-184, 2001.