



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS

---

---

“Síntesis de un compuesto Al7075-G mediante aleado  
mecánico y extrusión en caliente”

Tesis que como Requisito para obtener el Grado de Doctor en Ciencias en Ciencia de  
Materiales presenta

M.C. ROGELIO DEAQUINO LARA

Directores de Tesis

DR. ROBERTO MARTINEZ SANCHEZ

DRA. GLORIA HINOJOSA RUIZ

CHIHUAHUA, CHIH.

FEBRERO DE 2013

## Índice

1	Antecedentes .....	5
1.1	Aleaciones de aluminio .....	5
1.1.1	Aleaciones comerciales de aluminio .....	5
1.1.2	Aleaciones de baja densidad y alto módulo .....	5
1.1.3	Aleaciones de alta temperatura. ....	6
1.2	Materiales compuestos (compósitos).....	6
1.2.1	Generalidades .....	6
1.2.2	Compósitos de matriz metálica. ....	7
1.3	Métodos de fabricación de compósitos de matriz metálica (CMM) .....	8
1.4	Aleado mecánico (AM) .....	8
1.4.1	Generalidades .....	8
1.4.2	Mecanismos de aleación.....	9
1.4.3	Etapas del aleado mecánico.....	9
1.4.4	Evolución del tamaño de partícula durante AM.....	10
1.4.5	Molienda de componentes dúctil-frágil.....	11
1.4.6	Materiales de inicio .....	12
1.4.7	Tipos de molino.....	12
1.4.7.1	Molino agitador SPEX.....	13
1.4.7.2	Molino de bolas planetario.....	13
1.4.7.3	Molino atricionador .....	14
1.4.8	Variables principales del proceso de molienda .....	15
1.4.8.1	Tipo de molino.....	15
1.4.8.2	Contenedor de molienda .....	15
1.4.8.3	Energía de molienda/velocidad.....	16
1.4.8.4	Tiempo de molienda .....	16
1.4.8.5	Medio de molienda (bolas) .....	17
1.4.8.6	Relación bolas-polvo .....	17
1.4.8.7	Nivel de llenado del contenedor .....	17
1.4.8.8	Atmosfera de molienda.....	18
1.4.8.9	Agente de control de proceso.....	18
1.4.8.10	Temperatura de molienda .....	19
1.4.9	Formación de materiales nanocristalinos mediante molienda.....	19
1.5	Consolidación de los polvos de molienda (procesamiento post molienda).....	19
1.5.1	Compactación en frío .....	19
1.5.2	Sinterización en estado sólido.....	21
1.5.3	Estabilidad térmica de los materiales nanoestructurados.....	22
1.5.4	Extrusión .....	23
1.5.4.1	Relación de extrusión .....	24
1.5.4.2	Temperatura de extrusión .....	25
1.5.4.3	Velocidad de extrusión.....	25
1.5.4.4	Esfuerzo de flujo del material.....	25

1.6	Mecanismos de endurecimiento .....	26
1.6.1	Generalidades .....	26
1.6.2	Endurecimiento por deformación.....	26
1.6.3	Endurecimiento por solución sólida.....	26
1.6.4	Endurecimiento por disminución del tamaño de grano.....	27
1.6.5	Endurecimiento por precipitación o envejecimiento.....	28
1.6.6	Endurecimiento por dispersión.....	29
1.7	Técnicas sobresalientes empleadas en la caracterización de los compósitos .....	30
1.7.1	Determinación del tamaño de cristalita en polvos de molienda mediante difracción de rayos X (RDX).....	31
1.7.2	Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	32
1.7.2.1	Principales componentes de un MET .....	32
1.7.2.2	Modos de formación de la imagen mediante MET.....	34
1.7.3	Difracción de electrones retrodispersados (EBSD).....	36
1.7.4	Técnica FIB Lift Out para la preparación de muestras para MET .....	38
2	Hipótesis .....	40
3	Objetivo general.....	40
3.1	Objetivos particulares.....	40
4	Materiales y métodos .....	41
4.1	Materiales de inicio .....	41
4.2	Variables independientes.....	41
4.3	Variables a evaluar.....	41
4.4	Procedimiento experimental.....	42
4.4.1	Molienda mecánica .....	42
4.4.2	Consolidación.....	42
4.4.3	Sinterización.....	42
4.4.4	Extrusión en caliente.....	42
4.5	Técnicas de caracterización.....	42
4.5.1	Microdureza Vickers (HV) .....	42
4.5.2	Pruebas de resistencia a la tensión.....	43
4.5.3	Difracción de Rayos X (DRX).....	43
4.5.4	Microscopía electrónica.....	43
5	Resultados.....	45
5.1	Polvos de molienda.....	45
5.1.1	Proceso de aleación.....	45
5.1.2	Evolución de la morfología de las partículas de polvo durante la molienda .....	46

5.1.3	Determinación del tamaño de cristalita.....	47
5.1.4	Efecto del grafito en el proceso de molienda.....	50
5.1.5	Efecto del contenido de Zn y grafito sobre la densidad de los compósitos .....	51
5.1.6	Microdureza de los compósitos .....	52
5.2	Compósitos extruidos .....	56
5.2.1	Microestructura de los compósitos extruidos .....	56
5.2.2	Evolución del tamaño de grano.....	58
5.2.3	Propiedades mecánicas .....	62
5.2.4	Densidad de los compósitos extruidos.....	66
5.2.5	Evolución de la relación resistencia/densidad .....	67
5.2.6	Mecanismos de endurecimiento involucrados en el proceso.....	68
6	Sumario de conclusiones .....	73
7	Bibliografía.....	74

## RESUMEN

El presente trabajo está enfocado en la fabricación mediante la técnica de aleado mecánico y extrusión en caliente, de compósitos basados en la aleación Al 7075, empleando como fase de refuerzo partículas de grafito (G). Así mismo, el contenido de Zn de esta aleación, principal elemento aleante y responsable del endurecimiento, se disminuyó y ésta disminución fue compensada mediante adiciones de grafito, con el objetivo de obtener un material más ligero y con mejores propiedades. La composición química nominal (% peso) empleada 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% y 4 contenidos de grafito (G), 0.0, 0.5, 1.0 y 1.5, todos en % peso. La molienda se llevó a cabo en un molino atricionador horizontal (ZIMOLOYER), y se utilizaron tres diferentes tiempos de molienda 0, 5 y 10 h.

Los productos de molienda resultantes se analizaron mediante las técnicas de DRx, SEM, MET, y se determinó su densidad. En base a los resultados obtenidos puede apreciarse que el aleado mecánico y la formación del compósito Al7075-G se lleva a cabo completamente a 10 h de molienda. Los compósitos obtenidos presentan una estructura nanoestructurados con un tamaño de cristalita determinado mediante MET, menor a 50 nm. Así mismo se encontró que conforme aumenta el tiempo de molienda y el contenido de grafito, el tamaño de partícula del polvo disminuye y la microdureza aumenta. Por otro lado, se observó también que la densidad disminuye conforme el contenido de Zn decrece.

Después de la molienda los polvos de los compósitos fueron sinterizados y extruidos en caliente, la caracterización después de la extrusión se realizó con las técnicas de DRx, SEM, EBSD, TEM, microdureza y ensayo de tensión. A partir de los resultados obtenidos, se observó que las propiedades mecánicas ( $\sigma_y$ ,  $\sigma_{max}$  y la microdureza), muestran una mejoría conforme aumenta el contenido de grafito y el tiempo de molienda. Dicha mejoría es más notoria en las muestras sintetizadas con 10 h de molienda, en dónde  $\sigma_y$  se incrementa hasta en un 75.8 %, el UTS un 54.5% y la microdureza hasta en un 65.6. Los valores de UTS reportados en estas condiciones, son muy similares a los que reporta la literatura para esta aleación en la condición de envejecido artificial (T73). Adicionalmente, al igual que en los polvos de molienda, la densidad de los compósitos disminuye a medida que el contenido de Zn es menor. Aunado a esto, también la relación UTS/densidad muestra un incremento considerable en función del tiempo de molienda y del contenido de G, lo cual es un claro indicio del beneficio de adicionar a los compósitos G mediante aleado mecánico. Analizando estadísticamente el efecto combinado de la adición de grafito, el tiempo de molienda y el contenido de Zn sobre las propiedades mecánicas, se encontró que éstas son en primera instancia afectadas por el tiempo de molienda, después por el contenido de G y en menor medida por el contenido de Zn.

Por otro lado debido a la alta energía almacenada durante la molienda, se aprecia una recristalización y crecimiento de grano en los compuestos durante la sinterización y extrusión, lo que origina que el tamaño de grano final sea de 4, 1.5 y 1.0  $\mu\text{m}$ , en muestras provenientes de polvos previamente molidos durante 0, 5 y 10 h respectivamente.

Como responsables del incremento en las propiedades mecánicas observado, se proponen 3 mecanismos de endurecimiento presentes: 1) refinamiento del tamaño de grano debido a la molienda, 2) formación de la fase nanométrica  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , producida por la reacción entre el Al y el grafito adicionado, y 3) incremento en la densidad de dislocaciones debido a la disparidad térmica (Thermal mismatch) producida por la diferencia de coeficientes de expansión térmica entre el Al-G.

## 1 Antecedentes

### 1.1 Aleaciones de aluminio

Las aleaciones de aluminio son ampliamente usadas en productos y aplicaciones que están continuamente en contacto en nuestra vida diaria, desde el papel aluminio empleado para empaquetar alimentos, latas de bebidas, hasta los componentes estructurales de los aviones en los que viajamos [1] [2] esto es debido a que estas aleaciones ofrecen una gran combinación de propiedades, combinado con la facilidad con la cual se pueden producir a partir de ellas una gran variedad de formas y figuras. Las aleaciones de aluminio pueden ser clasificadas en tres diferentes clases: 1) aleaciones comerciales, 2) aleaciones de baja densidad y alto módulo y 3) aleaciones de alta temperatura.

#### 1.1.1 Aleaciones comerciales de aluminio

Las aleaciones comerciales pueden ser clasificadas en tres categorías [3]:

a) Aleaciones forjadas tratables térmicamente, tales como Al-Mg-Si (serie 600), Al-Cu-Mg (serie 2000) y Al-Zn-Mg (serie 7000), las cuales requieren de un tratamiento térmico para obtener alta resistencia mediante endurecimiento por precipitación. Estas aleaciones presentan un amplio rango de resistencia y ductilidad y han sido empleadas ampliamente en aplicaciones aeroespaciales y estructurales. Dentro de estas aleaciones, las de la serie 7000 han recibido especial atención en la industria aeroespacial debido a que poseen la más alta resistencia de entre todas las aleaciones de aluminio. La aleación 7075 es la más común de esta serie, posee una buena combinación de resistencia, ductilidad y tenacidad. Como aleantes principales tiene zinc y magnesio que promueven el endurecimiento por precipitación mediante la formación de la fase  $\eta$  ( $Zn_2Mg$ ).

b) Aleaciones forjadas no tratables térmicamente, estas incluyen aluminio-magnesio y aluminio-manganeso, en estas aleaciones el endurecimiento es debido a la formación de una solución sólida y al endurecimiento por deformación, el cual está asociado a la generación de dislocaciones producidas debido a la deformación en frío, la resistencia de estas aleaciones es inferior a la de las tratables térmicamente.

c) Aleaciones para fundición, están basadas principalmente en los sistemas aluminio-silicio y aluminio-cobre. Dentro de éstas, las más importantes son las Al-Si dado que la adición de Si proporciona fluidez a las aleaciones debido a la presencia de gran cantidad de eutéctico aluminio-silicio. Estas aleaciones tienen usualmente un nivel medio de resistencia y ductilidad y son usadas en aplicaciones con componentes geométricas complicadas.

#### 1.1.2 Aleaciones de baja densidad y alto módulo

Dentro de éstas, las aleaciones Al-Li han recibido especial interés. El litio es un elemento de aleación único para el aluminio debido a que reduce la densidad y mejora el módulo de la aleación considerablemente, tiene alta solubilidad en aluminio en estado sólido (4 % peso a 610 °C) y responde al endurecimiento por envejecimiento debido a la precipitación de la fase metaestable  $\delta$

(Al<sub>3</sub>Li). Estas características hacen a estas aleaciones atractivas para aplicaciones en industrias como la aeroespacial.

### 1.1.3 Aleaciones de alta temperatura.

Las aleaciones de aluminio comerciales y las de litio no pueden ser usadas a temperaturas arriba de 150°C, debido al rápido engrosamiento de los precipitados causantes del endurecimiento que provocan la pérdida de las propiedades mecánicas. Las aleaciones base Aluminio-escandio presentan una buena oportunidad para el mejoramiento de las propiedades a temperatura ambiente y a alta temperatura.

## 1.2 Materiales compuestos (compósitos)

### 1.2.1 Generalidades

Un material compuesto o compósito es un material multifase formado por la combinación macroscópica de dos o más materiales distintos en composición y forma; una matriz continua que rodea a las demás fases denominadas fases dispersas o de refuerzo. En un compósito los constituyentes conservan su identidad y propiedades, de tal manera que presentan una interface visible entre ellos. El comportamiento y las propiedades de estos materiales son determinados por tres factores: las propiedades intrínsecas de los constituyentes, la forma y el arreglo estructural de los constituyentes y la interacción entre ellos. Usualmente son clasificados de dos maneras. La primera es en base al tipo de material usado para la matriz fig. 1, de acuerdo a ello, los compósitos se dividen en compósitos de matriz orgánica (CMO), los cuales a su vez se dividen en compósitos de matriz polimérica y de matriz de carbón; compósitos de matriz metálica (CMM) y compósitos de matriz cerámica (CMC). La segunda forma en que son clasificados es referente a la forma del refuerzo fig. 2, de acuerdo a esto, se clasifican en compósitos reforzados por partículas, por cristales simples elongados (whiskers) y por fibras, que pueden ser cortas o continuas [1] [3] [4]. Son de especial interés en el presente trabajo los compósitos de matriz metálica.

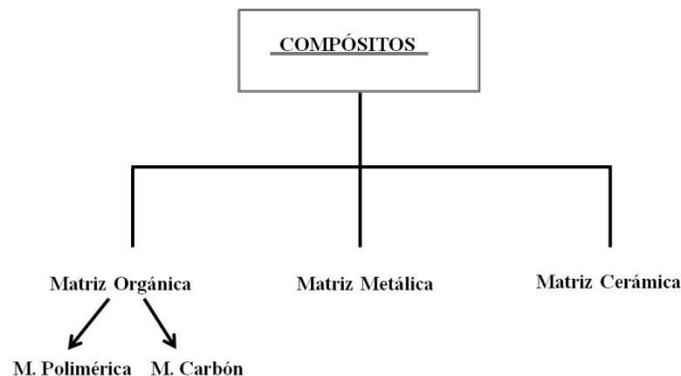


Figura 1. Clasificación de los compósitos en función del tipo de material empleado como matriz

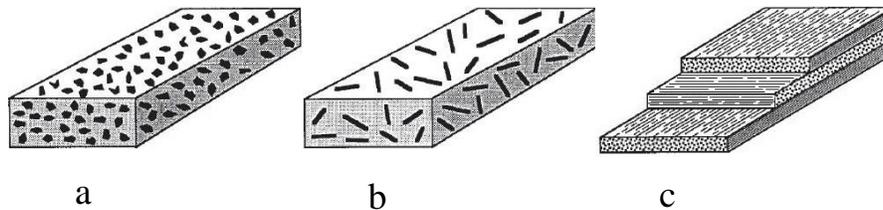


Figura 2. Clasificación de los compósitos de acuerdo a la forma del refuerzo, a) por partículas, b) por cristales simples elongados (whiskers) y c) por fibras.

### 1.2.2 Compósitos de matriz metálica.

Los compósitos de matriz metálica (CMM), son diversas clases de materiales que consisten de una matriz de aleación metálica reforzada con una fase cerámica que puede ser en forma de partículas, fibras cortas y fibras continuas alineadas. El concepto de compósito de matriz metálica está basado en el uso de las mejores características de los dos diferentes materiales, la ductilidad y tenacidad de la matriz metálica y el módulo y la resistencia del refuerzo cerámico de manera adecuada para fabricar un material con propiedades superiores comparadas con los metales sin reforzar. Se ha hecho mayor énfasis en el desarrollo de compósitos ligeros empleando aleaciones de aluminio, magnesio y titanio [3]. Los materiales comúnmente empleados como fase de refuerzo son el carburo de silicio (SiC), alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), nitruro de silicio (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) y grafito (C), estos pueden ser añadidos intrínsecamente o formados internamente por reacción química y pueden ser de forma continua, discontinua o una combinación de ambos. 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 conformado, de tal manera que se puede obtener una amplia gama de propiedades en función del tipo, forma, tamaño y el modo en que esté dispersa la fase reforzante [5].

Por definición un compósito generalmente requiere de una cantidad de fase dispersa (>1% vol.) de un tamaño (>1µm) [4]. En los últimos 10 años, sin embargo ha habido un considerable incremento en los materiales empleados como reforzantes, y han hecho su aparición nuevas partículas como las de escala sub micrométrica (o nanométrica), que son actualmente empleadas en la elaboración de nuevos compósitos [6]. Cuando los tamaños de las fases empleadas en los compósitos son del orden de micras, se habla entonces de microcompósitos, o nanocompósitos cuando el tamaño de las fases es del orden de nanómetros. Estos materiales difieren básicamente de los compósitos tradicionales en los tamaños de sus fases; generalmente más pequeñas; debido a ello exhiben propiedades que a menudo son superiores, y algunas veces completamente nuevas provocadas por el efecto del tamaño pequeño aunado a una interface mayor [7] [8].

Muchos de los trabajos sobre compósitos de matriz metálica se han enfocado en el uso del aluminio y sus aleaciones como matriz, el presente trabajo es uno de ellos, la combinación de peso ligero, resistencia al ambiente, y buenas propiedades mecánicas los han hecho adecuados para emplearse como metal matriz, su punto de fusión es suficientemente alto para satisfacer muchos requerimientos de aplicaciones, pero no tan alto para hacer conveniente el procesamiento de compósitos, así mismo, el aluminio es capaz de acomodar una variedad de agentes de refuerzo [4]

### 1.3 Métodos de fabricación de compósitos de matriz metálica (CMM)

Los métodos de fabricación de CMM pueden dividirse en forma general en dos grandes grupos [9] [10] [11]: 1) Métodos en estado líquido y 2) Métodos en estado sólido.

En estado líquido, virtualmente pueden usarse todos los métodos de fundición empleados en la fabricación de aleaciones sin reforzamiento, estos pueden incluir vaciado por gravedad en moldes de arena, moldes permanentes [12] [13], investimento, así como también métodos de vaciado a presión [14] [15]. Otros métodos de fundición como el reocolado [16] y la infiltración de metal líquido [17] [18] son también comúnmente empleados en la elaboración de compósitos de matriz metálica.

En estado sólido se emplea el proceso de metalurgia de polvos mediante el cual se pueden procesar compósitos reforzados con partículas [19] [20], este proceso incluye 1) mezclado de las partículas y el reforzamiento en forma de polvos, 2) compactación en frío de los polvos mezclados, 3) desgasificación de las preformas y 4) consolidación mediante la aplicación de presión en caliente, las piezas prensadas en caliente, pueden ser posteriormente extruidas, roladas o forjadas. Dentro de la metalurgia de polvos unas de las técnicas que han sido ampliamente usadas en la elaboración de compósitos de matriz metálica son los procesos de aleado y molienda mecánica.

### 1.4 Aleado mecánico (AM)

#### 1.4.1 Generalidades

El aleado mecánico (AM) es una técnica de procesamiento de polvos que permite la producción de materiales homogéneos a partir de mezclas de polvos elementales. Este proceso fue desarrollado por John Benjamín alrededor de 1966 en los laboratorios de la International Nickel Company (INCO) como resultado de una larga investigación para producir superaleaciones base níquel para su aplicación en turbinas de gas [21] [22]. AM es un proceso único en el que una reacción en estado sólido se lleva a cabo entre superficies frescas de polvos de los materiales reactantes a temperatura ambiente. Puede ser usado para producir aleaciones y compuestos que son difíciles o imposibles de obtener mediante técnicas de fusión convencional y vaciado. [23]

Aleado mecánico también es el término genérico para el procesamiento de polvos metálicos en molinos de alta energía. De forma más específica, dependiendo del estado inicial de los polvos y las etapas de procesamiento involucradas, comúnmente se emplean dos diferentes términos para denotar el procesamiento de partículas de polvos en molinos de bolas de alta energía: el aleado mecánico (AM) y la molienda mecánica (MM). El aleado mecánico describe el proceso cuando se muelen mezclas de polvos de diferentes metales, aleaciones o compuestos, por ejemplo, cuando metales puros A y B son molidos juntos para producir una solución sólida (en equilibrio o supersaturada), intermetálicos o una fase amorfa y está involucrada la transferencia de material, lo que permite la obtención una aleación homogénea. El término de molienda mecánica (MM), se emplea para denominar el proceso de molienda de polvos de composición homogénea (a menudo estequiométrica), tales como metales puros, intermetálicos o polvos prealeados, donde la transferencia de material no es requerida para la homogeneización. La ventaja de la molienda mecánica sobre el aleado mecánico es que los polvos ya están aleados y solo es necesaria una reducción en el tamaño de partícula y/o otras transformaciones que necesitan ser inducidas mecánicamente, de tal manera que los tiempos de procesamiento son más cortos.

### 1.4.2 Mecanismos de aleación

El proceso principal que se lleva a cabo durante el aleado mecánico para producir polvos de calidad con microestructura controlada es la repetición de procesos de soldadura, fractura y re soldado de una mezcla de polvos, para ello es fundamental establecer un balance entre la fractura y la soldadura en frío con el fin de que el aleado mecánico se realice con éxito. Durante el proceso de molienda, las bolas o medio de molienda, colisionan constantemente, y en cada colisión una cantidad de polvo es atrapada entre ellas, aproximadamente alrededor de 1000 partículas son atrapadas en cada colisión, figura 3.

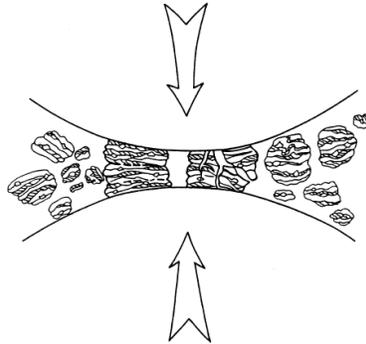


Figura 3. Colisiones bola-polvo-bola de la mezcla de polvos durante el AM

### 1.4.3 Etapas del aleado mecánico

El proceso de AM puede dividirse en 3 etapas:

- I. Etapa inicial, en la etapa inicial del proceso cada partícula de polvo de metal suave es aplanada, y suelda en frío formando capas de los elementos iniciales, esto es referido en la literatura como una estructura laminar, el tamaño de partícula varía significativamente desde unos cuantos micrómetros hasta unos cientos de micrómetros con un gran espaciado entre laminas, en esta etapa pueden también existir partículas sin soldar de la mezcla original, la composición química varía significativamente de una partícula a otra y dentro de ellas, fig. 4a.
- II. Etapa intermedia, en esta etapa la soldadura en frío y la fractura continúan llevándose a cabo promoviendo el refinamiento de la microestructura, las partículas consisten de laminillas complejas, debido al incremento de la cantidad de trabajo en frío, el número de defectos introducidos en el cristal (dislocaciones, vacancias, límites de grano, etc.) se incrementan con el tiempo y facilitan la difusión. Por otro lado, el impacto de las colisiones bola-bola, bola-polvo y bola-pared causan un aumento en la temperatura del polvo lo cual también facilita la difusión. El efecto combinado de todos estos factores provocan que el aleado se lleve a cabo. Si la molienda continua, el refinamiento de la microestructura sigue llevándose a cabo y la dispersión de los elementos de inicio se hace más uniforme, fig. 4b.
- III. Etapa final, en este punto la laminilla se hace más fina y más compleja, fig. 4c y la composición de las partículas se aproxima a la composición de la mezcla de partida. El espaciado laminar es menor a  $1 \mu\text{m}$  y la microdureza de las partículas alcanza un nivel de saturación debido a la acumulación de energía de deformación. Cuando el proceso se ha completado las laminillas no

son observables en el microscopio óptico, un mayor procesamiento no mejorará la distribución de los elementos de la mezcla (aleantes, dispersantes, etc.) y la composición de los polvos individuales son similares a la mezcla de inicio [22]. A esto se le denomina estado estable.

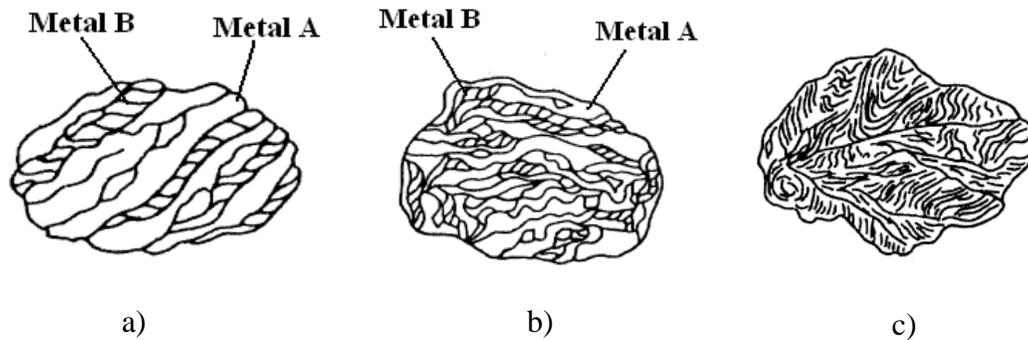


Figura 4. Constitución de las partículas durante el aleado mecánico, a) etapa inicial, b) etapa intermedia y c) etapa final

#### 1.4.4 Evolución del tamaño de partícula durante AM

Cuando se emplean combinaciones de material dúctil-dúctil, o dúctil frágil, las partículas suaves se deforman plásticamente y sueldan en frío, posteriormente sufren endurecimiento por trabajado en frío debido a la fuerza de impacto del medio de molienda, eventualmente éstas partículas endurecidas se fracturan, las nuevas superficies creadas durante la fractura permiten a éstas partículas soldarse en frío provocando un incremento en el tamaño de partícula. En las etapas iniciales del proceso de molienda las partículas son suaves y la tendencia a soldarse con otras y formar partículas grandes es alta, por lo tanto se tiene un amplio rango de tamaño de partícula. Las partículas de compuesto tienen en esta etapa una estructura característica en capas consistente de varias combinaciones de los constituyentes iniciales. Al continuar el proceso la deformación aumenta y las partículas endurecen por trabajado y fracturan por un mecanismo de fatiga y/o por fragmentación de las hojuelas frágiles, los fragmentos generados por este mecanismo pueden continuar reduciendo de tamaño debido a la ausencia de fuerzas de aglomeración fuertes, en esta etapa la tendencia a la fractura predomina sobre el soldado en frío. Debido al continuo impacto de las bolas de molienda, la estructura de las partículas es constantemente refinada, pero el tamaño de partícula es el mismo, consecuentemente el espaciamiento intercapas disminuye y el número de capas en una partícula aumenta. Después de cierto tiempo de molienda se alcanza el estado estable cuando se logra un balance entre la velocidad de soldadura en frío, la cual tiende a incrementar el tamaño promedio de partícula y la velocidad de fractura la cual tiende a disminuir el tamaño promedio de las partículas. Con una tendencia general de llevar tanto a las partículas finas como a las grandes a un tamaño intermedio. La distribución del tamaño de partícula en esta etapa es cerrada debido a que las partículas más grandes son reducidas de tamaño a la misma velocidad que los fragmentos más pequeños crecen mediante aglomeración de partículas pequeñas fig. 5.

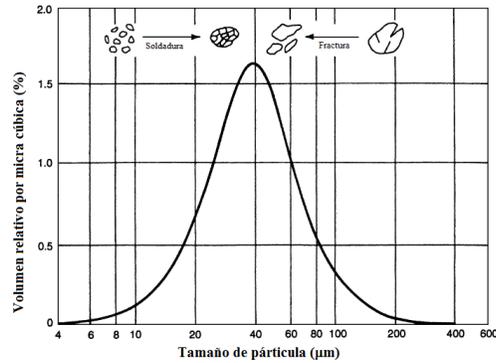


Figura 5. Distribución de tamaño de partícula cerrado en el estado estable

Es evidente que durante AM, se introduce deformación severa a las partículas que se manifiesta por la presencia de una variedad de defectos del cristal tales como dislocaciones, vacancias, fallas de apilamiento y un incremento en el número de límites de grano. La presencia de estos defectos estructurales mejoran la difusividad de los elementos del soluto dentro de la matriz, mientras que la microestructura refinada decrece las distancias de difusión, adicionalmente el ligero aumento de la temperatura durante la molienda también ayuda al proceso de difusión, en consecuencia, el aleado se lleva a cabo entre los elementos constitutivos. El tiempo requerido para obtener una estructura determinada en un sistema será una función del tamaño inicial de partícula, de las características mecánicas de los materiales así como también del equipo usado para la molienda y de los parámetros de operación empleados, sin embargo, en la mayoría de los casos la velocidad de refinamiento de la estructura interna (tamaño de partícula, tamaño de cristalita, espaciamiento laminar, etc.) tiene un comportamiento aproximadamente logarítmico con respecto al tiempo de procesamiento, y por lo tanto, el tamaño de partícula de inicio no es relativamente de importancia; de unos pocos minutos a una hora, el espaciamiento laminar generalmente se vuelve pequeño y el tamaño de cristalita es refinado a tamaños de nanómetros ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$  o  $10 \text{ \AA}$ ), éste es uno de los motivos por el cual el AM ha sido ampliamente utilizado para producir materiales nano cristalinos.

#### 1.4.5 Molienda de componentes dúctil-frágil

En ésta categoría caen las aleaciones endurecidas por dispersión de óxidos (ODS), en donde partículas frágiles de óxido son dispersadas en una matriz dúctil. La evolución microestructural en estos sistemas fue descrita por Benjamin y col [24] [25]. En las etapas iniciales, las partículas de metal dúctil son aplanadas debido a las colisiones bola-polvo-bola mientras que las partículas de óxido frágil o intermetálico se fragmentan/fraccionan, y tienden a ser ocluidas por los constituyentes dúctiles y atrapados dentro de partículas dúctiles, los constituyentes frágiles están estrechamente espaciados a lo largo del espaciamiento interlaminar, fig. 6. Con posterior molienda, las partículas dúctiles endurecen por trabajado y las laminillas se vuelven complejas y se refinan. La composición de las partículas es similar a la composición de la mezcla de polvo inicial. Al continuar la molienda, la laminilla se refina, el espaciamiento interlaminar disminuye, si son insolubles, las partículas frágiles son uniformemente dispersadas en la matriz dúctil, por otro lado, si la fase frágil es soluble,

ocurre el aleado entre ambos componentes y se alcanza la homogeneidad química. Que el aleado se lleve a cabo o no, depende de la solubilidad sólida del componente frágil en la matriz dúctil, si un componente tiene una solubilidad despreciable, es improbable que ocurra el aleado.

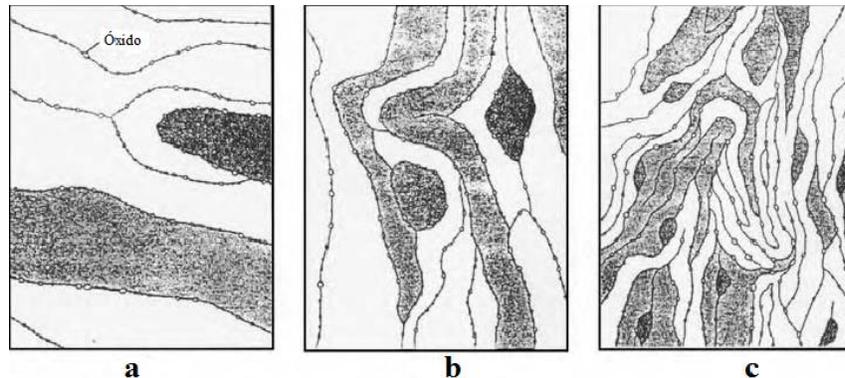


Figura 6. Evolución de la microestructura durante la molienda de mezclas de polvos dúctil-frágil, a) La partícula frágil es atrapada dentro de las partículas soldadas, b) La microestructura se refina y el espaciado entre capas disminuye y c) las partículas frágil

#### 1.4.6 Materiales de inicio

El proceso de aleado mecánico comienza con mezclas de polvos añadidos en las proporciones deseadas, normalmente se trata de polvos puros disponibles comercialmente, con tamaños de partícula en el rango de 1-200  $\mu\text{m}$ , el tamaño no es muy crítico, es suficiente con que sea de un tamaño más pequeño que el de las bolas de molienda, dado que el tamaño de la partícula de polvo decrece exponencialmente con el tiempo y alcanza valores de unas cuantas micras después de unos pocos minutos de molienda. Como material de inicio pueden emplearse metales puros, aleaciones maestras, polvos prealeados y compuestos refractarios. En los inicios del AM, la carga de polvos consistía de al menos 15% volumen de polvo de un metal dúctil, compresible y deformable para que pudiera realizarse el aleado, en la actualidad esto no es necesario y ha sido posible el aleado mecánico de mezclas de metales completamente frágiles [26]. Recientemente han sido molidas mezclas de polvos sólidos con líquidos, en este caso, la fase líquida precipita en aleación con las partículas de polvo, por ejemplo, cobre sólido y mercurio líquido, han sido molidos juntos a temperatura ambiente para producir una solución sólida de Cu-Hg.

#### 1.4.7 Tipos de molino

Para AM/MM existen diferentes tipos de molinos, entre los más comunes se tienen al molino agitador, molino de bolas planetario y molino atricionador. A continuación se da una breve descripción de estos equipos.

#### 1.4.7.1 Molino agitador SPEX

Este tipo de molino es comúnmente usado en laboratorios de investigación, la versión más común consta de una pequeña cámara donde están contenidos la muestra de polvo y las bolas de molienda fig. 7, esta cámara es asegurada correctamente y se agita enérgicamente hacia atrás y hacia adelante varias miles de veces por minuto, este movimiento se combina con movimientos laterales de los extremos de la cámara, de tal manera que ésta parece estar describiendo una figura de 8 o un símbolo de infinito conforme se mueve. Con cada movimiento de la cámara las bolas impactan contra la muestra y los extremos de la cámara moliendo y mezclando los polvos. La cámara se mueve a una velocidad aproximada de 1200 rpm y una amplitud de movimiento de aproximadamente 5 cm provocando que las bolas alcancen altas velocidades (alrededor de 5 m/s), consecuentemente, la fuerza del impacto es alta, por tal motivo este tipo de molinos es considerado de alta energía.



Figura 7. Molino agitador SPEX 800, a) En condición de ensamblado y b) Contenedor de WC y bolas

#### 1.4.7.2 Molino de bolas planetario

Este tipo de molino también es conocido como Pulverisette, fig. 8, en éste molino las cámaras o recipientes de molienda están colocadas sobre una base giratoria en forma de disco y un mecanismo especial las hace girar alrededor de su propio eje, de forma similar al movimiento de los planetas, a esto debe su nombre. La fuerza centrífuga producida por la rotación de los recipientes alrededor de sus ejes y la producida por la rotación de la base actúan sobre el contenido de las cámaras, las cuales contienen las bolas de molienda y el material a moler. Las cámaras de molienda rotan en dirección opuesta al disco soporte, esto provoca que las bolas corran por la pared interna de la cámara, el movimiento de las bolas dentro del recipiente es afectado por un efecto Coriolis debido al movimiento giratorio diferente de éstos con respecto a la base giratoria, la diferencia de velocidades entre las bolas y los recipientes se traduce en una acción combinada de fuerzas de impacto y fricción que libera gran cantidad de energía dinámica, esta interacción de fuerzas es responsable del alto grado de trituración de los molinos de bolas planetarios. La energía de impacto adquirida depende de la velocidad del molino y puede alcanzar cerca de 20 veces la aceleración de la tierra, a medida

que la velocidad disminuye, las bolas de molienda pierden energía de impacto, cuando esta es suficientemente baja no hay molienda solo ocurre un mezclado en la muestra. Aunque la velocidad lineal de las bolas en este tipo de molino es más alta que en el molino SPEX, la frecuencia de impacto es mucho menor que en el SPEX, y por lo tanto puede ser considerado como molino de baja energía.



Figura 8. Molino planetario P-5

#### 1.4.7.3 Molino atricionador

Éste tipo de molinos consiste de un contenedor vertical y un eje central provisto de una serie de impulsores, un motor hace rotar los impulsores a una velocidad superior a 250 rpm y agita el medio de molienda (bolas de acero) dentro del contenedor, debido a la agitación se generan colisiones entre el medio de molienda, las paredes del contenedor y la carga de polvo [27], esta agitación ocasiona que las partículas de polvo están sujetas a diferentes fuerzas como impacto, rotación y de corte que causan una reducción del tamaño de partícula del polvo. La velocidad del medio de molienda en el atricionador es mucho menor (aproximadamente 0.5 m/s) que en un molino planetario o en el SPEX, por lo tanto la energía de molienda es baja. El contenedor puede ser de acero inoxidable, o acero inoxidable recubierto con alumina, carburo de silicio, nitruro de silicio, zirconia etc. También existe una gran variedad de medios de molienda que pueden ser de vidrio, piedra, cerámicos, carburo y nitruro de silicio, alumina, zirconia, acero inoxidable, acero al carbono, carburo de tungsteno etc. Y existen en diferentes tamaños y capacidades. Para su operación simplemente se adicionan todos los polvos elementales, óxidos etc. dentro del contenedor estacionario junto con el medio de molienda, y son agitados mediante los brazos del eje durante un tiempo determinado. El molino atricionador de la marca Union Process (USA) es vertical, mientras que el modelo de marca alemana Zoz (Simoloyer) es horizontal fig. 9, las principales características de este molino son: Puede ser operado, cargado y descargado bajo vacío o en atmósfera inerte, no tiene zonas muertas y no tiene el efecto negativo de la gravedad, en algunos modelos, es posible trabajarlo a alta temperatura, normalmente es operado mediante un software y permite la medición de los parámetros de trabajo, control y el historial, es escalable con cámaras de procesamiento de capacidades que van desde 0.5 a 900 litros y puede ser operado en batch, semicontinuo y en modo auto-batch.

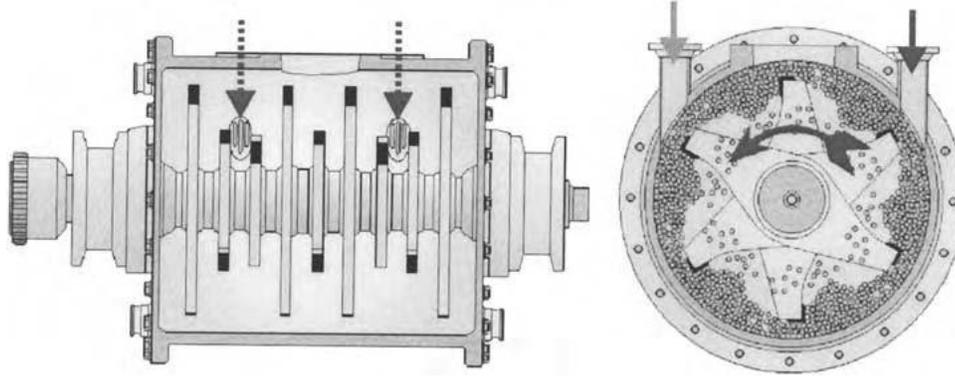


Figura 9. Esquema del funcionamiento de un molino atricionador horizontal (Zoz)

#### 1.4.8 Variables principales del proceso de molienda

Es bien sabido que las propiedades finales de los productos de molienda, tales como la distribución de tamaño de partícula, grado de desorden o amorfización y la estequiometría final, dependen de las condiciones de la molienda, de tal manera que la obtención de un buen producto final requiere del control y monitoreo de estas condiciones. Las principales variables del AM pueden enlistarse de la siguiente manera:

##### 1.4.8.1 Tipo de molino

Como se mencionó anteriormente, existen varios tipos de molinos para AM/MM, los cuales difieren en su capacidad, velocidad de operación y capacidad de control de operación mediante la variación de temperatura y el grado de minimización de la contaminación de los polvos. La elección de un molino en específico está en función del tipo y cantidad de polvo a moler, así como de la constitución final requerida. Se ha mostrado que el grado de contaminación, la cantidad de fase amorfa formada, la temperatura de cristalización y la energía de activación están en función del tipo de molino empleado. El molino agitador SPEX en general es usado para propósitos de exploración y detección de aleaciones, el molino de bolas planetario o atricionador es usado para producir grandes cantidades de polvo de molienda.

##### 1.4.8.2 Contenedor de molienda

Debido a los impactos del medio de molienda (bolas) sobre las paredes internas del contenedor algo de material puede ser desprendido e incorporado al polvo de molienda. Si el material del contenedor es diferente al polvo de molienda, los desprendimientos pueden contaminarlo y/o alterar la composición química, por tal motivo, el material usado para el contenedor es de importancia, existen disponibles contenedores en materiales tales como acero endurecido, acero al cromo endurecido,

acero inoxidable, aceros WC-Co, WC. La forma del contenedor también es importante, especialmente el diseño interno, un diseño apropiado ayuda a evitar la formación de zonas muertas, áreas donde el polvo no es molido debido a que el medio de molienda no llega ahí y afecta el proceso de molienda

#### 1.4.8.3 Energía de molienda/velocidad

La energía cinética del medio de molienda puede expresarse como  $E = \frac{1}{2} mv^2$ , donde  $m$  es la masa y  $v$  es la velocidad relativa del medio de molienda, esta energía es transferida al polvo durante la molienda, por tanto a medida que el molino gire más rápidamente mayor será la energía suministrada a los polvos, de tal manera que a altas velocidades relativas, la energía suministrada a los polvos es alta, existen sin embargo, ciertas limitaciones dependiendo del diseño del molino para la máxima velocidad que puede ser empleada. Para un molino convencional, por ejemplo, arriba de cierta velocidad crítica, las bolas se adhieren a la pared interior del contenedor y no caen, por tanto, no ejercen ninguna fuerza de impacto sobre los polvos, de tal manera que la velocidad máxima empleada debe estar justo por debajo de este valor crítico para que produzcan la máxima energía de colisión. Otra limitación es que a altas velocidades, la temperatura del contenedor puede elevarse, esto puede ser en algunos casos una ventaja, por ejemplo cuando la difusión es necesaria para la homogeneización y/o la aleación de los polvos, más sin embargo en otros casos puede ser una desventaja debido que un incremento de la temperatura acelera los procesos de transformación, y puede dar como resultado la descomposición de soluciones sólidas supersaturadas u otras fases metaestables formadas durante la molienda. Finalmente, el uso de altas velocidades ocasiona un excesivo desgaste del medio de molienda y del contenedor, y puede ocasionar un incrementar en la contaminación de los polvos.

Para describir los cambios de fase que tienen lugar durante la molienda, puede usarse el término de intensidad de molienda en lugar de velocidad de molienda o energía de molienda, y se ha definido como una función de BPR ( $= M_b/M_p$ ) [28], y la velocidad y frecuencia de las bolas como:

$$I = \frac{M_b V_{max} f}{M_p}$$

donde  $M_b$  es la masa de bolas,  $V_{max}$  es la máxima velocidad de las bolas,  $f$  es la frecuencia de impacto y  $M_p$  es la masa de polvos en el contenedor, de tal manera que la intensidad de molienda aumenta rápidamente con la frecuencia de impacto, velocidad y la masa de las bolas.

#### 1.4.8.4 Tiempo de molienda

Uno de los parámetros más importantes en la molienda de polvos es el tiempo en que ésta se lleva a cabo. Normalmente se elige un tiempo determinado que permita alcanzar el estado estable. El tiempo requerido para alcanzar éste estado varía en función del tipo de molino usado, la configuración, intensidad de molienda, BPR y la temperatura de molienda. La combinación de éstas variables y los materiales con los que se desee trabajar determinarán el tiempo óptimo de molienda, sin embargo, algo que debe tenerse en cuenta es que el nivel de contaminación se incrementa y se forman algunas fases indeseables cuando los polvos son molidos por tiempos mucho más largos de lo requerido, especialmente en materiales reactivos como el titanio y zirconio.

#### 1.4.8.5 Medio de molienda (bolas)

Los materiales más comúnmente empleados como medio de molienda son el acero endurecido, acero grado herramienta, acero al cromo endurecido, acero templado, acero inoxidable, acero WC-Co. Sin embargo, también son empleados algunos materiales especiales como el cobre, titanio, zirconio ( $ZrO_2$ ), ágata etc. Es deseable, cuando esto sea posible que el contenedor de molienda y las bolas estén hechos del mismo material que el material a ser molido para evitar la contaminación de los polvos.

A mayor densidad, mayor energía cinética adquieren y mayor energía puede ser transferida a los polvos, por tal motivo el WC que posee una mayor densidad ( $14.95 \text{ g/cm}^3$ ) es más frecuentemente empleado en la elaboración de medios de molienda que el acero. El tamaño de las bolas también afecta la eficiencia de la molienda, se ha reportado que la constitución final de los polvos depende del tamaño del medio de molienda utilizado. Existen medios de molienda de tamaños que van desde los 25 hasta los 5mm. De manera general se emplean tamaños grandes (12-15 mm) y de alta densidad capaces de generar alta energía de impacto. Normalmente se usan medios de molienda de un solo tamaño, sin embargo, se han realizado algunos experimentos empleando diferentes tamaños de bolas en un mismo experimento y se ha predicho que las energías de colisión más altas pueden ser obtenidas usando a la vez bolas de diferentes diámetros, esto muy probablemente debido a la interferencia entre ellas.

#### 1.4.8.6 Relación bolas-polvo

La relación en peso de bolas-polvo suministrada para la molienda, también conocida como relación de carga, es una importante variable. Los valores más comúnmente utilizados son de 10:1, en molinos de alta energía y de pequeña capacidad como el SPEX, los valores de BPR empleados están en el rango de 4:1 hasta 30:1, mientras que en molinos de mayor capacidad y baja energía como el atricionador o Simoloyer se emplean relaciones de 50:1 y ocasionalmente de 100:1. Las variaciones en el valor de BPR pueden obtenerse al incrementarse el número de bolas (peso) o disminuyendo el peso del polvo. Para una misma cantidad de bolas, el valor de la relación puede incrementarse al aumentar el diámetro de éstas o al utilizar materiales de mayor densidad como el WC en lugar de acero. El valor de BPR tiene un considerable efecto sobre el tiempo de molienda requerido para obtener una determinada fase, como regla general mayores valores de BPR menor tiempo requerido. A un alto BPR debido a un incremento en la proporción en peso de las bolas, el camino libre promedio de las bolas de molienda decrece y el número de colisiones por unidad de tiempo se incrementa, consecuentemente, se transfiere mayor energía a los polvos dando como resultado un aleado y un refinamiento del tamaño de cristalita más rápido, pero la cantidad de polvo sintetizado es menor, viceversa a bajos BPR se incrementa la cantidad de polvo sintetizado pero el tiempo requerido para alcanzar el mismo tamaño de cristalita es mayor. De manera general mayor BPR el proceso de aleado mecánico es mayor, sin embargo, procesos muy rápidos también pueden introducir altos niveles de contaminación a los polvos lo cual debe minimizarse al máximo.

#### 1.4.8.7 Nivel de llenado del contenedor

Es necesario que exista suficiente espacio para que las bolas y el polvo se muevan libremente dentro del contenedor y de esta manera puedan producirse los impactos responsables del aleado mecánico

entre las partículas. Si la cantidad de polvo y bolas es muy pequeña, la producción es muy baja, por el contrario, si es muy grande no habrá espacio para que las bolas se muevan y la energía de impacto es muy baja, consecuentemente el aleado no se llevará a cabo o tomará mayor tiempo de lo normal. De manera general cerca del 50% o poco más del espacio del contenedor debe estar vacío

#### 1.4.8.8 Atmosfera de molienda

El principal efecto de la atmosfera de molienda está relacionado con el tipo y el grado de contaminación de los polvos de molienda, por tal motivo, los procesos de molienda mecánica son normalmente realizados evacuando el contenedor (al vacío) o llenándolo con un gas inerte como argón o helio (atmosfera inerte) para prevenir o minimizar la contaminación. La carga y descarga del contenedor normalmente se realiza dentro de una caja de guantes al vacío o con atmosfera controlada. El argón de alta pureza es el gas más comúnmente empleado como atmosfera de molienda para prevenir la oxidación y/o contaminación de los polvos.

Para propósitos específicos han sido empleadas otros tipos de atmosferas durante la molienda, nitrógeno o amoniaco se han utilizado para producir nitruros, el hidrogeno ha sido empleado para producir hidruros, por otro lado, la presencia de aire en el contenedor ha demostrado que produce óxidos y nitruros en los polvos, especialmente si los polvos son reactivos. De esta manera, además de la contaminación de los polvos, la atmosfera de molienda influye en la cinética de aleación, el comportamiento de la transformación y la naturaleza de la fase del producto.

#### 1.4.8.9 Agente de control de proceso

Para que el aleado mecánico se lleve a cabo, debe haber un equilibrio entre el soldado en frio y la fractura de las partículas de polvo; cuando las partículas de polvo son dúctiles, algunas veces tienden a soldarse unas con otras de forma excesiva debido a la severa deformación plástica, en esos casos es agregado a la mezcla de polvos un agente de control de proceso (APC), también referido como lubricante o surfactante durante la molienda para reducir el excesivo soldado en frio. Este APC puede ser sólido, líquido o gaseoso. En su mayoría son compuestos orgánicos, los cuales actúan como surfactantes reduciendo la tensión superficial. En la práctica se han utilizados una amplia variedad de APCs en cantidades del orden del 1-5% peso del total de la carga de polvos. Los más comúnmente usados son el ácido esteárico, hexano, metanol y el etanol. Muchos de los compuestos empleados como APCs tienen bajos puntos de fusión y ebullición, consecuentemente pueden fundirse o evaporarse debido al incremento de la temperatura durante la molienda. La cantidad de APC usado y el tipo de polvo molido determinan el tamaño final, forma y pureza de las partículas de polvos obtenidos.

No existe un agente de control universal, la elección de uno depende de la naturaleza y la pureza deseada del producto final. Una manera de determinar la efectividad es obteniendo el rendimiento de los polvos después de la molienda, si el rendimiento es alto, el agente de control es efectivo, si el rendimiento es bajo, la cantidad empleada no es suficiente o no es el APC correcto. La cantidad a emplearse está en función de las características de la soldadura en frio de las partículas, su estabilidad térmica y química y de la cantidad de polvo y medio de molienda usado.

#### 1.4.8.10 Temperatura de molienda

Debido a que los procesos de difusión se encuentran presentes en la formación de fases de aleación, independientemente de si el producto final es una solución sólida, intermetálico, nanoestructurado o una fase amorfa, es de esperarse que la temperatura de molienda pueda tener un efecto significativo en cualquier sistema de aleación, por tanto también es una variable de suma importancia y afecta a fenómenos como la solubilidad en estado sólido, y la formación de fases amorfas.

#### 1.4.9 Formación de materiales nanocristalinos mediante molienda

El término “materiales nanocristalinos” (mejor conocido como materiales nanoestructurados) es empleado para referirse a aquellos materiales que tienen un tamaño de grano típicamente dentro del rango de ~1 a 100nm en al menos una dimensión.

Entre las diferentes opciones para la preparación de materiales nanocristalinos, el aleado mecánico ha sido considerado la herramienta más poderosa para la fabricación de estos materiales debido a su simplicidad, equipo relativamente barato y la posibilidad de producir grandes cantidades que pueden ser escaladas hasta a varias toneladas. El mecanismo para la formación de nanocristales mediante molienda puede resumirse de la siguiente manera [22] [23]:

Inicialmente, la deformación es localizada en áreas estrechas (bandas de corte) con alta densidad de dislocaciones delineando áreas con menor cantidad de dislocaciones (celdas). Al alcanzarse un nivel de deformación ocurre una aniquilación y reacomodo de las dislocaciones en los límites de celda (zonas altamente deformadas) formando límites de grano de bajo ángulo y desintegrando el cristal en subgranos, los subgranos formados tienen dimensiones a menudo entre 20 y 30 nm, con mayor procesamiento la deformación ocurre en bandas de corte localizadas en zonas no deformadas del material ocasionando una reducción de tamaño del subgrano, la rotación de los granos se incrementa, incrementando por consiguiente su desorientación y los límites de grano de bajo ángulo se transforman en límites de alto ángulo, dando origen a la formación granos nanocristalinos libres de dislocaciones

#### 1.5 Consolidación de los polvos de molienda (procesamiento post molienda)

La consolidación de los polvos de molienda es una importante etapa en la determinación de las propiedades físicas/mecánicas de los materiales fabricados y es requerida para la mayoría de las aplicaciones industriales. En la metalurgia de polvos clásica los procesos de consolidación usualmente se llevan a cabo en dos etapas que son el prensado y el sinterizado de los compactos formados, el proceso de sinterizado sin embargo, promueve también el crecimiento de grano, el cual es una desventaja particularmente en el caso de polvos nanocristalinos dado que puede ocasionar la pérdida de las características de tamaño nanométrico deseadas.

##### 1.5.1 Compactación en frío

En la mayoría de los procesos de densificación, la etapa inicial es la compactación de los polvos a temperatura ambiente o compactación en frío para formar un cuerpo en verde, los resultados finales

de la sinterización están influenciados por la microestructura del compacto en verde, la densidad final es altamente favorecida por la presencia de un gran número de puntos iniciales de contacto, poros pequeños y una distribución uniforme de éstos, en tal caso el tiempo de sinterización necesario puede ser corto y la temperatura baja [29]. Heterogeneidades en la densidad, el empaquetado o el tamaño de partícula del compacto en verde pueden limitar la densidad del sinterizado final. Generalmente los polvos nanocrystalinos son menos tolerantes a los defectos en verde comparados con los polvos convencionales. La compactación en frío comprende etapas específicas que envuelven deslizamiento y reacomodamiento de partículas, compresión elástica en puntos de contacto de partícula, deformación plástica para metales o fragmentación para materiales frágiles.

La figura 10 muestra una curva de densificación para polvo de aluminio, como puede verse, la dependencia de la densidad en verde como una función de la presión aplicada tiene dos regiones, a bajas presiones presenta un comportamiento lineal, mientras que a valores altos la pendiente es considerablemente menor [30], es también evidente que a medida que la presión aumenta el tamaño de los poros disminuye. La obtención de altas densidades normalmente requiere de altas presiones.

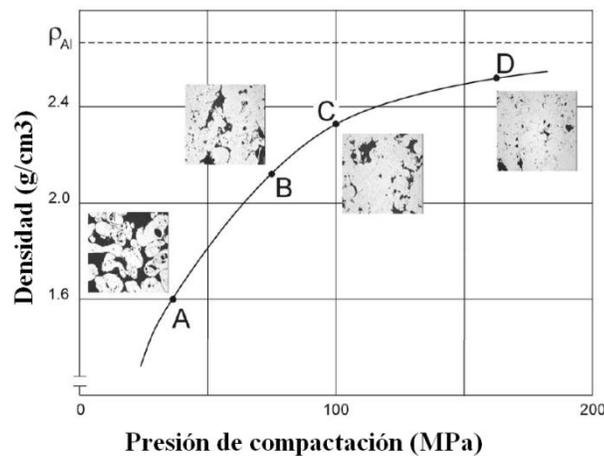


Figura 10. Curva de densificación para polvo de aluminio

La manera más común de compactación fig. 11, es mediante la aplicación de una presión doble a lo largo del eje vertical, tal como se muestra en la imagen. Los punzones proveen la fuerza de compresión, mientras que el dado proporciona el soporte lateral a los polvos.

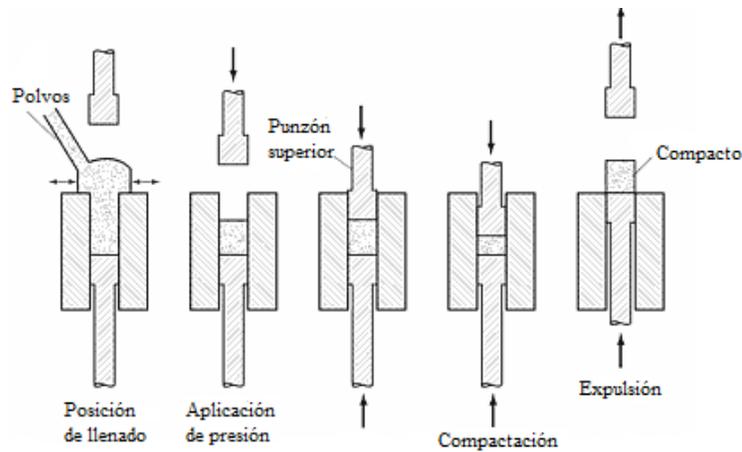


Figura 11. . Ciclo de compactación de los polvos

### 1.5.2 Sinterización en estado sólido.

En la mayoría de las aplicaciones técnicas, los polvos después de compactados son tratados térmicamente (sinterizados en estado sólido) para darles las propiedades físicas y mecánicas requeridas. La sinterización se considera como el enlace de todas las partículas debido al calentamiento a una temperatura inferior a la temperatura de fusión (aproximadamente  $2/3$  de la temperatura de fusión por un espacio de tiempo de entre 20 a 60 min), tiene la finalidad de conservar la forma obtenida durante el compactado en frío. Sobre una escala microestructural, este enlace ocurre como un crecimiento cohesivo de cuellos (puentes de enlace) en los puntos de contacto entre partículas, seguido por el continuo cierre de poros hasta obtener un cuerpo esencialmente libre de porosidad. La curvatura de las superficies libres y la presión aplicada, proveen la fuerza impulsora para que la sinterización ocurra provocando una disminución de la alta energía superficial asociada con el polvo y en consecuencia, la energía libre del sistema. Las partículas más pequeñas sinterizan más rápido, debido a que la energía superficial por unidad de volumen depende del inverso del diámetro de partícula, en estos casos los procesos difusivos son generalmente dominantes y variables como la densidad inicial, tipo de material, tamaño de partícula, atmósfera de sinterización, tiempo y temperatura de calentamiento tienen mayor influencia en el grado de la sinterización [31]

La fuerza motriz para la sinterización en estado sólido es la diferencia de energía libre o potencial químico entre el área del cuello y la superficie de la partícula. Este proceso involucra el transporte de material por difusión en estado sólido. La difusión consiste en el movimiento de átomos o vacancias a lo largo de la superficie del límite de grano o a través del volumen del material.

Este proceso se divide en tres etapas: En la etapa inicial del sinterizado, se forman enlaces en los puntos de contacto de las partículas, durante la etapa intermedia la velocidad de sinterización disminuye, ocurre el crecimiento de grano y los poros comienzan a aislarse y a tomar una forma esférica, en la etapa final, los poros que son esféricos y se encuentran aislados, se contraen muy lentamente debido a la difusión de vacancias a los límites de grano fig. 12, alcanzándose densidades aproximadas del 92 % de la teórica.

Los materiales nanoestructurados o nanomateriales (NM), han demostrado tener un comportamiento de sinterización superior, esto se ve reflejado en las bajas temperaturas de sinterizado y en el

incremento de la cinética de sinterización. Debido a que los NM contienen una alta fracción de átomos en los límites de grano, las numerosas interfaces proveen una gran cantidad de circuitos (vías) para la difusión, de tal manera que la difusividad en estos materiales es varios órdenes de magnitud mayor que la difusión en la red cristalina y la difusión en los límites de grano. El incremento de la difusividad ocasiona que la sinterización de polvos nanocrystalinos pueda ocurrir a una temperatura menor que la requerida para polvos de materiales convencionales

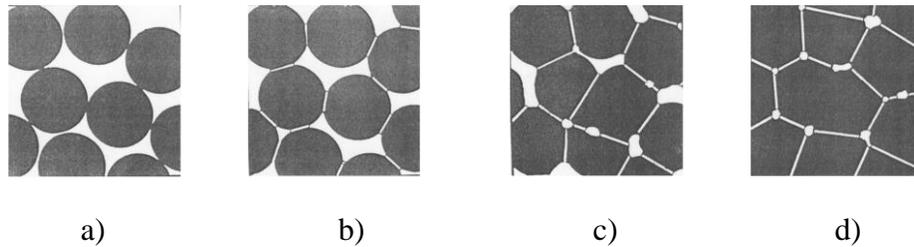


Figura 12. Etapas durante la sinterización, a) Polvo suelto, b) Etapa inicial, formación de cuellos por difusión, c) Etapa intermedia, crecimiento de grano, los poros comienzan a aislarse y hacerse esféricos, d) Etapa final, los poros son esféricos y están aislados, se contraen debido a la difusión de vacancias hacia los límites de grano

### 1.5.3 Estabilidad térmica de los materiales nanoestructurados.

La consolidación de polvos nanoestructurados está íntimamente relacionada al control de la competencia entre la densificación y la coalescencia. Conforme el sinterizado progresa y los límites de grano son creados, la fuerza motriz  $\Delta p$ , para el transporte de masa puede ser expresado como [32]:

$$\Delta p = \frac{2\gamma_b}{d} + \frac{2\gamma}{r}$$

donde  $\gamma_b$  es la energía de límite de grano,  $d$  es el tamaño de grano promedio,  $\gamma$  es la energía superficial y  $r$  es el radio de curvatura de la superficie del poro el cual puede ser positivo o negativo, de forma simplificada, el primer término representa la tendencia del crecimiento de grano, mientras que el segundo es la fuerza motriz de la sinterización. Cuando los poros son pequeños, predomina la sinterización. Cuando los enlaces de las partículas y los tamaños de grano son pequeños la fuerza motriz para el crecimiento de grano comienza a ser importante. El crecimiento de grano ocurre en materiales policristalinos como una forma de reducir la energía interfacial y en consecuencia la energía total del sistema. La fuerza motriz es proporcional al área de límite de grano y varía con el inverso del tamaño de grano.

Puede considerarse que los materiales nanocrystalinos están en una condición metaestable, esto decir, debido a su tamaño de grano pequeño, y consecuentemente gran área superficial que da lugar a un exceso de energía libre superficial, colocan a estos materiales en un alto nivel de energía, como consecuencia se espera que la fuerza motriz para el crecimiento de grano sea alta, debido a ello, en

la sinterización de nanopulvos el control del crecimiento de grano; el cual inevitablemente compite con la sinterización; se vuelve un aspecto importante.

Contrariamente a las expectativas, se han reportado observaciones experimentales que sugieren que el crecimiento de grano en materiales nanocrystalinos preparados por cualquier método es muy pequeño y en algunos casos despreciable hasta una razonable alta temperatura, se ha sugerido que esto probablemente se deba a que no tienen suficiente fuerza motriz para promover el crecimiento de grano, y ha sido explicado en base a factores estructurales como la estrecha distribución de tamaño de grano, morfología de grano equiaxial, estructuras con límites de grano de baja energía, configuraciones de límite de grano relativamente planas y porosidad presente en la muestra [22] [33]. Por otro lado sin embargo, se han reportado casos de crecimiento anormal de grano [34] [35] [36]. De forma general puede decirse por un lado, que existe poca evidencia experimental y teórica que demuestren la posibilidad de producción de nanomateriales térmicamente estables y por otro lado, han sido documentados ejemplos de crecimiento de grano anormal. Debe hacerse notar que la estabilidad de los nanomateriales depende en gran medida de los procesos usados para su manufactura, en la actualidad son ampliamente usadas técnicas como procesos de alta presión, sinterización con velocidad de calentamiento controlada, etc., desafortunadamente, nuestro conocimiento es aún insuficiente para explicar sin ambigüedades muchos factores involucrados y para comparar la eficiencia de los métodos empleados para mantener las nanoestructuras [34].

#### 1.5.4 Extrusión

Es un proceso de conformado de materiales (deformación plástica), en el cual se le da forma a la sección transversal de una pieza de metal (billet) al forzarla a que fluya bajo compresión a través de la abertura de un dado, el cual posee una área transversal menor que la pieza original. El material extruido emerge como una pieza alargada y presenta la misma forma que el dado. La extrusión se puede realizar en frío o en caliente, dependiendo del metal de trabajo y de la magnitud de la deformación a que se sujete el material durante el proceso. La extrusión en caliente se emplea como una medida de reducir la resistencia, aumentar la ductilidad de los metales y obtener mayores reducciones de tamaño y formas más complejas, para esto el metal es previamente calentado a una temperatura por encima de la temperatura de recristalización.

Existen dos tipos básicos de extrusión que son: extrusión directa y extrusión indirecta fig. 13. En la extrusión directa un tocho de metal se carga a un recipiente y un pistón comprime el material forzándolo a fluir a través de una o más aberturas que hay en el dado situado al extremo opuesto del recipiente o contenedor. Durante este proceso existe una gran fricción entre el tocho y la pared interna del recipiente al forzar el deslizamiento del tocho hacia la abertura del dado. Esta fricción ocasiona un incremento sustancial de la fuerza requerida en el pistón para realizar la extrusión. En la extrusión indirecta, el dado está montado sobre el pistón en lugar de estar en el extremo opuesto del recipiente. Al penetrar el pistón en el material de trabajo fuerza al metal a fluir a través del dado en una dirección opuesta a la del pistón. Como el tocho no se mueve con respecto al recipiente, no hay fricción en las paredes del recipiente, por consiguiente, la fuerza requerida es menor que en la extrusión directa. Las limitaciones de la extrusión indirecta son impuestas por la menor rigidez del pistón hueco y la dificultad de sostener el producto extruido tal como sale del dado.

Las principales variables en el proceso de extrusión son [37]:

La relación de extrusión, temperatura de trabajo, la velocidad de deformación y el esfuerzo de flujo de la aleación

#### 1.5.4.1 Relación de extrusión

Un parámetro importante en este proceso es la relación de extrusión (RE), también llamada relación de reducción. Esta relación se define como

$$RE = \frac{A_o}{A_f}$$

donde

RE = relación de extrusión

$A_o$  = área de la sección transversal del tocho inicial, ( $\text{mm}^2$ )

$A_f$  = área final de la sección recta de la parte extruida, ( $\text{mm}^2$ )

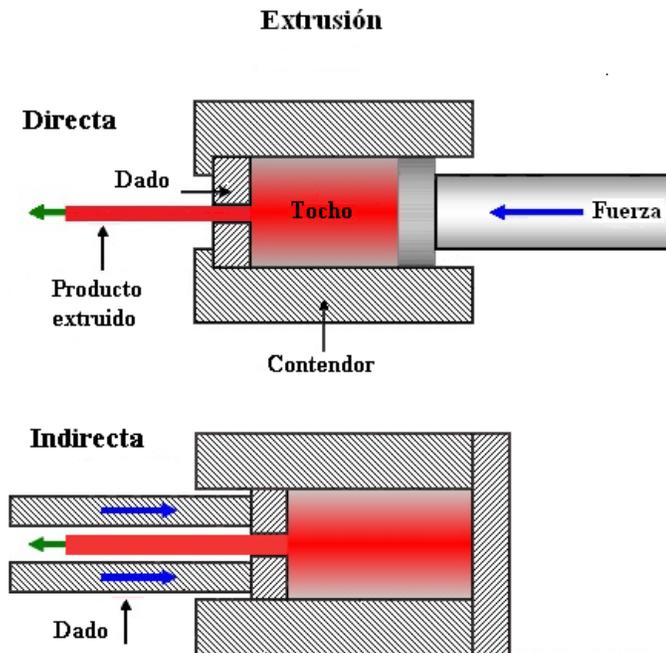


Figura 13. Procesos de extrusión

La relación de extrusión es una clara indicación de la cantidad de trabajo mecánico que sufrirá alguna forma al ser extruida, la deformación efectiva está en función de la relación de extrusión, así mismo, la presión de extrusión es una función de la deformación. Cuando la RE es baja, la cantidad de deformación plástica también es baja lo que da como resultado que el trabajo sea menor, por el contrario cuando la RE es alta, la presión requerida para empujar el metal a través del dado es alta debido a la gran cantidad de deformación plástica involucrada.

#### 1.5.4.2 Temperatura de extrusión

La temperatura de trabajo es uno de los parámetros más importantes en la extrusión, la temperatura se incrementa como una medida para reducir la resistencia de los metales, aumentar la ductilidad y alcanzar mayores reducciones, al elevarse la temperatura el esfuerzo de flujo disminuye y por lo tanto la deformación es más fácil, pero al mismo tiempo, la velocidad de extrusión máxima debe reducirse debido a que la temperatura puede elevarse en zonas localizadas y alcanzar la temperatura de fusión incipiente, además de esto, el incremento de la temperatura ocasiona la oxidación del metal y de las herramientas, ablandamiento del dado y las herramientas.

La extrusión es comúnmente clasificada como un proceso de trabajado en caliente, en este tipo de procesos la deformación se lleva a cabo bajo condiciones de temperatura y deformación tales que la recuperación se lleva a cabo simultáneamente con la deformación.

#### 1.5.4.3 Velocidad de extrusión.

La velocidad con la que se deforma un metal también tiene un efecto que debe considerarse. Por ejemplo, un incremento de la velocidad del punzón produce un incremento en la presión de extrusión, lo cual implica un incremento de la fuerza, también ocasiona un incremento de la temperatura alcanzada durante la extrusión.

#### 1.5.4.4 Esfuerzo de flujo del material

Una curva esfuerzo vs deformación verdadera también es llamada una curva de flujo, debido a que proporciona el esfuerzo requerido para que el metal fluya plásticamente a una deformación determinada. El esfuerzo para que un material fluya es influenciado por la composición química, la microestructura del material, la temperatura de trabajo, la cantidad de deformación y la velocidad de deformación.

Es ampliamente conocido que la aleación de alta resistencia (Al 7075), usada en componentes aeroespaciales y automotrices, es muy difícil de extruir y requiere altas presiones, especialmente cuando la relación de extrusión es alta o la forma de la sección transversal es compleja. En esta aleación se aplican velocidades de extrusión del orden de 1-2 m/min, que es solo una pequeña fracción de lo que se emplea en aleaciones de la serie 6xxx de mediana resistencia como la 6061 en la que se emplean velocidades de 5-25m/min [38], esto es atribuido a su composición química, se ha determinado que un incremento en el contenido de Zn, Cu y principalmente Mg en las aleaciones de aluminio reduce la velocidad de extrusión. Al estar estos elementos en solución sólida dentro de la matriz de Al distorsionan elásticamente la red cristalina debido a la diferencia de tamaño entre los átomos de estos elementos y el aluminio, esta distorsión provoca endurecimiento y provoca que la velocidad de extrusión disminuya [39], otra limitante, es la formación de segunda fase las cuales producen endurecimiento por precipitación y hacen que esta aleación endurezca por deformación. La extrusión de esta aleación normalmente se lleva a cabo a temperaturas cercanas a los 500°C.

## 1.6 Mecanismos de endurecimiento

### 1.6.1 Generalidades

La habilidad de un metal o aleación para deformarse plásticamente depende de la habilidad de las dislocaciones para moverse, si esta movilidad se reduce o se inhibe la resistencia mecánica del metal aumenta. El movimiento de las dislocaciones puede ser inhibido por defectos puntuales, límites de grano, segundas fases o precipitados y por otras dislocaciones, y son el origen de los mecanismos de endurecimiento en los materiales. Los 5 principales mecanismos de endurecimiento, son: Endurecimiento por deformación, endurecimiento por solución sólida, endurecimiento por disminución del tamaño de grano, endurecimiento por precipitación o por envejecimiento y endurecimiento por dispersión [40], estos mecanismos pueden combinarse, tienen la desventaja sin embargo que reducen la ductilidad.

### 1.6.2 Endurecimiento por deformación

Cuando un material policristalino está sujeto a esfuerzo, el deslizamiento empieza primero en aquellos granos en que el sistema de deslizamiento se halla más favorablemente situado respecto al esfuerzo aplicado, el contacto entre las fronteras de grano debe mantenerse, por lo tanto es probable que se requiera de más de un sistema de deslizamiento. La rotación hacia el eje de la tensión coloca otros granos al principio menos favorablemente orientados, en una posición donde ahora se puedan deformar. Conforme avanzan la deformación y la rotación, cada grano tiende a alargarse en la dirección de flujo, cuando el cristal se deforma existe alguna distorsión de la estructura reticular y se forman dislocaciones, la deformación es mayor sobre los planos de deslizamiento y aumenta conforme la deformación se incrementa, esto se manifiesta con un incremento en la resistencia para una deformación posterior, cuando esto sucede, se dice entonces que el material sufre endurecimiento por deformación, al repetirse el proceso de deformación o con deformación severa las dislocaciones se mueven y multiplican y en promedio repelen a las otras e impiden su movilidad, así mismo, el apilamiento de dislocaciones contra obstáculos como fronteras grano, átomos extraños y el anclaje de dislocaciones en los planos de deslizamiento que se cortan también provocan endurecimiento e incrementan la resistencia de los materiales.

### 1.6.3 Endurecimiento por solución sólida

Las soluciones sólidas se forman cuando se añaden o disuelven átomos extraños (soluto) dentro de un material base (solvente), y pueden ser de dos tipos, sustitucional o intersticial, la primera ocurre cuando los átomos de soluto y solvente son similares en radio atómico, estructura cristalina, electronegatividad y valencia, en este caso el soluto ocupa un lugar en algún punto reticular del solvente sustituyendo a átomos originales. Por otro lado, si los átomos de soluto son mucho más pequeños que los átomos de solvente, estos ocuparán posiciones intersticiales en la estructura del solvente formando una solución sólida intersticial.

Al entrar en solución, estos átomos extraños provocan distorsión de la estructura cristalina donde se alojan, y generan un campo de deformaciones a su alrededor debido a la diferencia de tamaños con respecto a los átomos originales. Si las dislocaciones al moverse por la red cristalina encuentran éstas distorsiones, su movimiento se verá afectado. A las dislocaciones les es más difícil moverse en

las cercanías de las distorsiones, lo que causa que la resistencia del material aumente, en otras palabras, el material requiere de una fuerza externa mayor para hacer que sus dislocaciones se muevan. Esta es una de las razones principales por la que se realizan las aleaciones metálicas, estas aleaciones presentan resistencias mucho mayores que los metales puros.

El grado de endurecimiento por solución sólida depende de:

- La diferencia de tamaño entre el átomo extraño y los átomos del metal base, a mayor diferencia de tamaños, se genera mayor distorsión y el movimiento de las dislocaciones se hace más difícil.
- La cantidad de impurezas que se añadan, al incrementarse su contenido, mayor será la distorsión provocada en la red.

#### 1.6.4 Endurecimiento por disminución del tamaño de grano

En los materiales policristalinos los granos adyacentes normalmente tienen diferente orientación cristalográfica y un límite de grano común, este límite representa un obstáculo para el movimiento de las dislocaciones y no pueden penetrarlo fácilmente, por tal motivo, durante la deformación plástica el deslizamiento o movimiento de dislocaciones debe realizarse a través de los límites de grano. Del grano A hacia el grano B, figura 15, el límite de grano actúa como barrera para el movimiento de las dislocaciones de dos maneras: 1) Como ambos granos tienen diferente orientación el paso de una dislocación dentro del grano B implica un cambio de dirección de movimiento, esto es más difícil conforme la desorientación cristalográfica se incrementa y 2) debido a que el desorden atómico dentro de la región del límite de grano genera una discontinuidad de planos de deslizamiento de un grano a otro, el movimiento de las dislocaciones se hace más difícil.

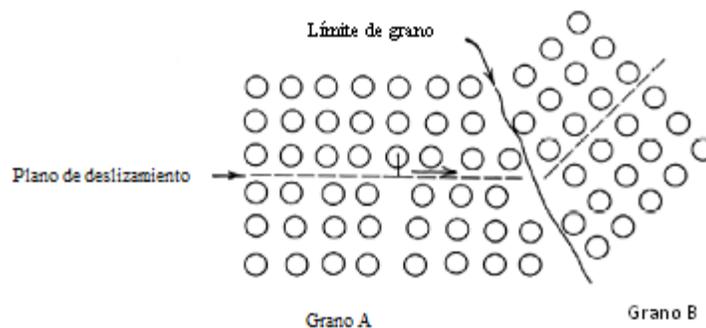


Figura 14. Interacción entre límite de grano y una dislocación en movimiento

De tal manera que en un material con grano fino, se tiene mayor área de límite de grano y por lo tanto, mayor número de obstáculos que impiden el movimiento de las dislocaciones y una distancia de desplazamiento promedio menor, esto origina que su dureza y resistencia sean mayores

comparado con materiales de granos gruesos. Para muchos materiales, el esfuerzo de cedencia ( $\sigma_y$ ) varía con respecto al tamaño de grano de acuerdo a la ecuación de Hall Petch [41]:

$$\sigma_y = \sigma_i + k D^{-1/2}$$

donde

$\sigma_y$  = esfuerzo de cedencia

$\sigma_i$  = esfuerzo de fricción, y representa la resistencia de la celda cristalina al movimiento de las dislocaciones.

K = es una constante, y representa la contribución en la dureza relacionada a los límites de grano.

D = diámetro promedio de los granos

En los materiales nanoestructurados, éste es uno de los mecanismos de endurecimiento de mayor influencia.

(1)

### 1.6.5 Endurecimiento por precipitación o envejecimiento

Se presenta cuando se tiene la formación de precipitados de segunda fase, estos precipitados son pequeñas porciones finas y dispersas de otra fase y son tan pequeños que pueden bloquear extremadamente bien el movimiento de las dislocaciones incrementando de esta manera la resistencia del material. La formación de estos precipitados (proceso de precipitación o envejecimiento) requiere que el diagrama de equilibrio del sistema presente solubilidad sólida parcial y la pendiente de la línea de solvus sea tal que haya mayor solubilidad a una mayor temperatura y que esta solubilidad disminuya drásticamente al disminuir la temperatura. Este proceso se lleva a cabo en dos etapas 1) tratamiento de solución y 2) envejecido o precipitación. Si la aleación A-B, fig. 16, se calienta hasta el punto m, todo el exceso de  $\beta$  se disolverá y la estructura será una solución sólida  $\alpha$  homogénea. Si la aleación es enfriada rápidamente a temperatura ambiente, el exceso de  $\beta$  quedará atrapado en la solución, con lo cual se producirá una solución sobresaturada, el proceso de enfriamiento drástico tiende a generar tensiones en el interior de la matriz, esta etapa se le conoce como tratamiento de solución o solubilización.

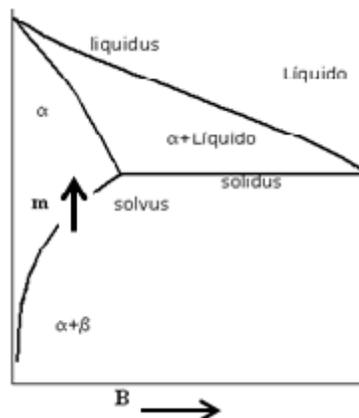


Figura 15. Diagrama de fases que muestra solubilidad en estado sólido

Esta solución sólida sobresaturada es inestable, el exceso de soluble tenderá a salir de la solución y formará partículas de segunda fase (precipitados). Durante un periodo de incubación, los átomos de soluto excedentes tienden a migrar a ciertos planos cristalográficos, formando embriones del precipitado, en el proceso de envejecimiento estos embriones forman una estructura intermedia cristalina, manteniendo coherencia con la estructura reticular de la matriz. La fase en exceso tendrá diferentes parámetros reticulares que los del solvente y como resultado del apareamiento o coherencia de los átomos, habrá una considerable distorsión de la matriz. Esta distorsión interfiere con el movimiento de las dislocaciones y causa el rápido incremento en la dureza y la resistencia del material. Eventualmente, la fase en exceso alcanza el equilibrio con su propia estructura reticular, lo cual da lugar a una menor distorsión de la red. La dureza y resistencia disminuirán, en esta etapa la aleación estará sobre envejecida.

#### 1.6.6 Endurecimiento por dispersión

Ocurre cuando se agregan pequeñas partículas de segunda fase dentro de una matriz normalmente dúctil, estas partículas interactúan con las dislocaciones, impiden su movimiento y producen endurecimiento, algunas características de estos sistemas son:

- La matriz deberá ser blanda y dúctil y el precipitado deberá ser duro y resistente.
- Las partículas de precipitado deben ser discontinuas, pequeñas y numerosas, para incrementar la posibilidad de que interfieran con el movimiento de las dislocaciones.
- Las partículas de precipitado deben ser redondas en vez de tener formas con puntas afiladas.
- Se debe añadir grandes cantidades de precipitado para lograr un incremento de la resistencia de la aleación.

El grado de endurecimiento por partículas finas de segunda fase depende de la forma, tamaño y distribución de éstas en la matriz, algunas aleaciones de alta resistencia consisten de finas partículas muy resistentes bien distribuidas en la matriz.

Existen varias maneras en la que los precipitados pueden interactuar con las dislocaciones:

- a. Cuando las partículas son suaves, pueden ser cortadas por las dislocaciones, fig. 17.
- b. Cuando las partículas son muy duras obligan a las dislocaciones a doblarse alrededor de ellas fig. 18, la flexión puede ser tan pronunciada que pueden llegar a unirse los extremos alrededor de la partícula y cancelarse, dejando un anillo de dislocaciones alrededor de las partículas (mecanismo de Orowan)

El esfuerzo requerido para el paso de una dislocación a través de dos partículas está dado por:

$$\tau_0 = \frac{Gb}{\lambda}$$

donde  $G$  es el módulo de corte,  $b$  es el vector de Burgers y  $\lambda$  es el la distancia entre las dos partículas, como puede observarse, el espaciamiento entre las partículas juega un papel importante.

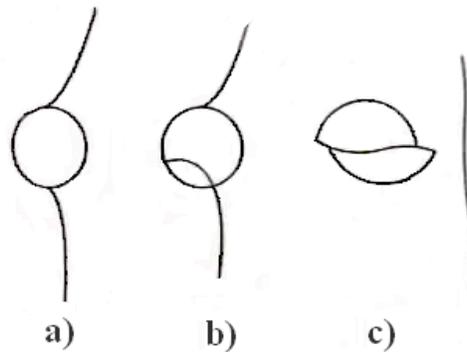


Figura 16. Corte de una partícula suave por una dislocación

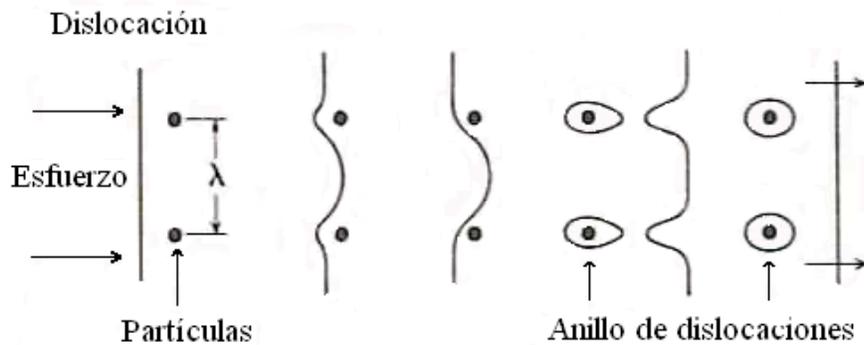


Figura 17. . Interacción entre partículas duras y una dislocación. Mecanismo de Orowan

### 1.7 Técnicas sobresalientes empleadas en la caracterización de los compósitos

Los polvos obtenidos de la molienda deben ser caracterizados por su tamaño, forma, constitución y características microestructurales. Después de la molienda, los polvos son tratados térmicamente para obtener un cuerpo completamente sólido y libre de porosidad, esto implica que sean expuestos a alta presión y temperatura por largos periodos (compactación, sinterización y extrusión), esto puede provocar cambios considerables en la microestructura como la cristalización de fases amorfas, formación de fases de equilibrio a partir de fases metaestables producidas y crecimiento de grano de tamaño nanométrico, transformaciones que deben ser caracterizadas debido a que de ellas dependerán las propiedades finales del material. En el presente trabajo para caracterizar los compósitos Al7075-G obtenidos se emplearon entre otras, las siguientes técnicas:

### 1.7.1 Determinación del tamaño de cristalita en polvos de molienda mediante difracción de rayos X (RDX).

El tamaño de la cristalita, comúnmente llamada tamaño de grano en productos de molienda mecánica, es uno de los parámetros importantes que influyen en las propiedades de los nanomateriales [42]. Uno de los métodos ampliamente reconocidos y empleados en la determinación de este parámetro es el de difracción de rayos-X, el tamaño de cristalita obtenido por este método es una longitud promedio de columnas de las celdas unitarias normales a los planos de reflexión, en otras palabras, es un tamaño de cristalita promedio. La manera más común para determinar el tamaño de cristalita está basada en la medición del ancho del pico de difracción a la mitad de la intensidad mediante métodos estandarizados. Cabe aclarar que el ensanchamiento de los picos de difracción puede ser debido a 1) efecto instrumental, 2) disminución del tamaño de cristalita y 3) deformación de la red en el material, las fallas de apilamiento también afectan la posición y la forma de los picos de difracción, estos factores deben ser tomados en cuanto al momento de realizar las determinaciones.

Una de las aproximaciones más comunes para el cálculo del tamaño de cristalita es utilizando la Ec. de Scherrer, en la cual el tamaño de la cristalita está dado por:

$$t = \frac{k\lambda}{B_{1/2} \cos \theta_B}$$

donde:

t = Tamaño de cristalita o grano

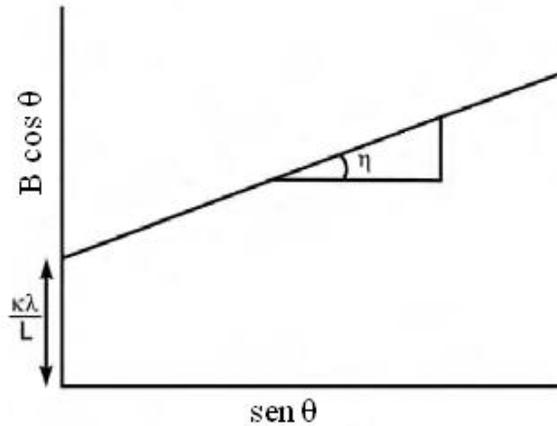
$\theta_B$  = Ángulo de Bragg

$\lambda$  = Longitud de onda de los rayos X

K = depende de la geometría de la celda unitaria, normalmente se toma un valor de 0.9

$B_{1/2}$  = Ancho del pico a la mitad de la intensidad.

Sin embargo, la Ec. de Scherrer no toma en cuenta la deformación presente en la red cristalina, característica distintiva en polvos obtenidos mediante molienda, dado que durante este proceso se produce deformación severa en los polvos y se manifiesta con la presencia de una gran cantidad de defectos como dislocaciones, fallas de apilamiento etc., que causan deformación de la red, por lo tanto el tamaño real de la cristalita obtenido con esta ecuación es subestimado. La contribución del tamaño de cristalita y de la deformación de la red al ensanchamiento total puede ser separada empleando la técnica de Williamson-Hall [43], la cual se representa de la siguiente manera:



$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{L} + \eta \text{sen} \theta$$

donde  $\eta$  es la deformación,  $\beta$  es el ancho de pico (rad), esta expresión representa la ecuación de una línea recta y puede obtenerse al graficar  $\beta \cos \theta$  vs  $\text{sen} \theta$ , donde la pendiente es  $\eta$  y la ordenada al origen está dada por  $k\lambda/L$ , donde  $L$  es el tamaño de cristalita.

### 1.7.2 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

La función básica de un Microscopio electrónico de transmisión (MET) es proyectar una imagen ampliada de una muestra sobre una pantalla fluorescente donde pueda ser vista por el operador, en términos simples un haz de electrones es emitido por un filamento colocado en la parte superior, viaja a través de la muestra y es aumentado como una imagen que es proyectada en la parte inferior del equipo. La imagen es el resultado del haz de electrones que son dispersados por la muestra contra los que no lo son.

#### 1.7.2.1 Principales componentes de un MET

El MET es un aparato experimental avanzado que requiere constante atención y ajustes para obtener el mejor desempeño, para su operación es importante conocer como está construido, la fig. 18 muestra un diagrama esquemático de una columna básica de MET donde se muestra sus principales componentes [44]:

- i. Filamento. También conocido como el cátodo, comúnmente está hecho de un delgado alambre de tungsteno doblado en V, o de un pequeño cristal de hexaboruro de lantano LaB6. Estos materiales tienen un alto punto de fusión y permiten a los electrones escapar cuando son calentados mediante el paso de una alta corriente a través del filamento.
- ii. Cilindro de Wehnelt. Enfoca los electrones emitidos por el filamento dentro de un punto de cruce que actúa como la fuente virtual del haz de electrones

- iii. **Ánodo.** Se encarga de acelerar y enviar a través de la columna los electrones emitidos. Entre el filamento y el ánodo se establece un alto potencial -entre 20 a 1000 kV- el cual es referido como voltaje de aceleración.
- iv. **Deflectores.** Numerosas bobinas deflectoras son colocadas en varios puntos de la columna, con la finalidad de mantener el haz de electrones lo más recto posible a lo largo de la línea central de la columna.
- v. **Lentes condensadores** (puede tener dos o más), su principal función es concentrar y enfocar el haz de electrones provenientes del filamento sobre la muestra para iluminarla uniformemente. El primer condensador tiene como función iluminar una región de la muestra tan pequeña como sea posible, por lo tanto controla el área de incidencia del haz o el "spot size" y el segundo condensador controla la forma en que el spot size procedente del primer condensador interactúa con la muestra, es decir proporciona la adecuada intensidad de iluminación.
- vi. **Apertura del condensador.** Entre las lentes condensadores es una apertura fija, sin embargo, debajo del condensador 2 es una apertura que se puede elegir, existen 4 posibles tamaños de apertura que el operador puede elegir. El criterio para la elección de un tamaño de apertura específico esta usualmente basado entre la conveniencia de reducir la aberración de las lentes y mantener una intensidad de haz satisfactoria
- vii. **Astigmador de los condensadores.** El sistema de lentes condensadores también contienen un astigmador para corregir el astigmatismo. El astigmatismo es el resultado de la asimetría en el campo magnético de la lente debido a los defectos en su construcción o a la contaminación de la apertura.
- viii. **Lentes objetivo.** Es la lente más importante en el microscopio electrónico y la que genera la imagen. El objetivo está separado en una pieza de polo "superior" y una "inferior", la muestra se encuentra entre ellas. La distancia focal de ésta lente está comprendida entre 1 y 5 milímetros, siendo 1.1 mm la más frecuente. Cuanto menor es la distancia focal, mayor es la resolución.
- ix. **Portamuestras.** La muestra que va a ser examinada en el MET es introducida dentro de la columna por el intercambiador, comúnmente conocido como la varilla de la muestra. Una compleja bolsa de aire es usada para permitir la inserción y remoción de la varilla sin afectar el vacío de la columna del microscopio.
- x. **Apertura del objetivo.** La apertura del objetivo mejora el contraste en imágenes de campo claro mediante el bloqueo del haz transmitido que es dispersado por la muestra. Adicionalmente, mediante la selección de electrones dispersados específicos, la apertura puede formar imágenes de campo oscuro de alto contraste
- xi. **Deflectores de imagen.** Son empleados para hacer pequeños cambios en la región de la muestra que se está viendo y evitar hacer movimientos gruesos a altas magnificaciones.
- xii. **Apertura intermedia.** Es usada para definir que parte de la muestra produce el patrón de difracción.
- xiii. **Lentes intermedias.** Están colocadas entre el objetivo y una lente final (proyector) tienen dos propósitos: Primero, cambiando su longitud focal en pequeños pasos pueden cambiar la magnificación de la imagen, y segundo, haciendo un cambio grande a la excitación de las lentes, mediante una reducción de la corriente, pueden producir un patrón de difracción sobre la pantalla de visualización.
- xiv. **Lentes proyectores.** Su función es la de proyectar la imagen real sobre la pantalla fluorescente y permite amplificar la imagen o los patrones de difracción. La magnificación final es controlada por una serie de lentes proyectores, el número total y la fuerza de la lente

están determinados por el aumento final requerido, el rango total de muchos microscopios de transmisión puede ir de 100X hasta más de 1, 000, 000X.

- xv. Pantalla de visualización. La imagen se observa en una placa de metal recubierta de fósforo, adicionalmente una cámara digital puede adquirir y mostrar la imagen sobre un monitor de computadora

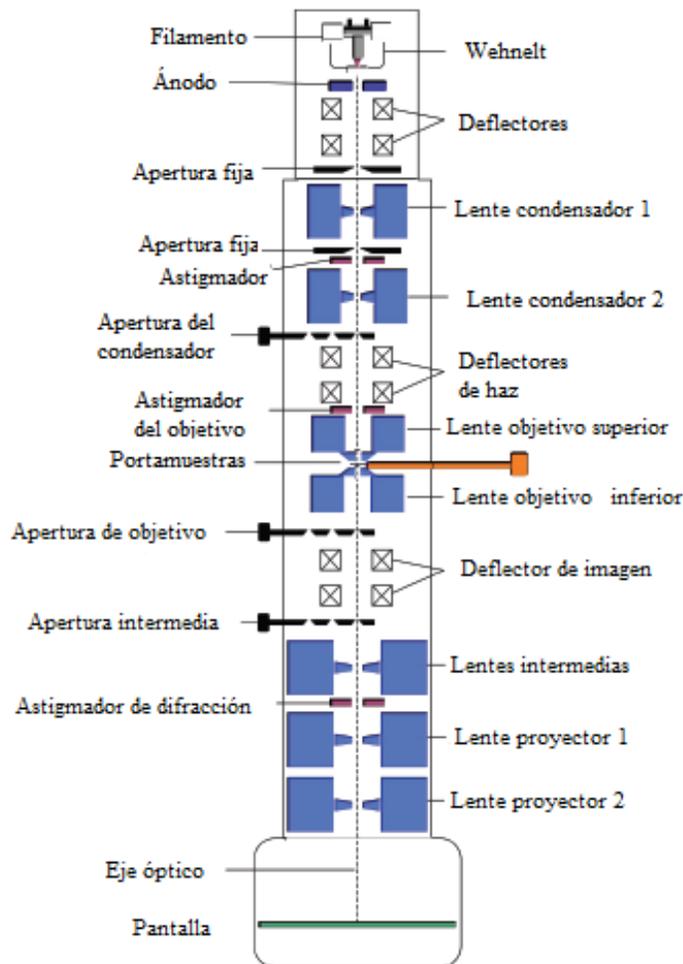


Figura 18. Principales componentes de un MET

### 1.7.2.2 Modos de formación de la imagen mediante MET

Como es sabido, los electrones muestran características tanto de onda como de partícula. Cuando se atiende a su comportamiento ondulatorio se pueden observar variaciones tanto en la amplitud como en la fase de la onda al atravesar una muestra, ambos tipos de variación dan lugar al contraste en la imagen, el contraste se define como la diferencia en intensidad entre dos zonas adyacentes. Así, en

MET se tiene contraste de amplitud y contraste de fase, en la mayoría de los casos ambos tipos contribuyen a la formación de la imagen pero uno de ellos tiende a dominar.

Al tomar en cuenta el contraste de amplitud se obtiene imágenes de campo claro o campo oscuro seleccionando mediante diafragmas o aperturas el haz directo o los haces dispersados, respectivamente. El haz directo o transmitido forma la imagen de campo claro y los haces difractados las imágenes de campo oscuro [45]. Dentro del contraste de amplitud existen dos tipos principales: contraste debido al grosor o masa de la muestra y el contraste debido a la difracción de los electrones. En el primer caso el contraste se produce debido a la dispersión incoherente y elástica de los electrones al atravesar la muestra y depende fuertemente del número atómico y del grosor de la misma, este contraste es el más importante en el caso de muestras no cristalinas como polímeros, etc. El contraste por difracción se produce debido a la dispersión coherente y elástica de los electrones al atravesar la muestra y está controlado por la estructura cristalina y la orientación de la misma, se da cuando la dispersión de los electrones se produce a un ángulo (de Bragg) determinado y por tanto sólo aparece en muestras cristalinas, es el más usado e importante. La fig. 19, muestra de forma simplificada las dos operaciones básicas del sistema de imágenes del MET bajo este modo, como puede verse, las lentes objetivos toman los electrones provenientes de la muestra, los dispersa para crear un patrón de difracción (DP) en el plano focal trasero y los recombina para formar una imagen en el plano de la imagen.

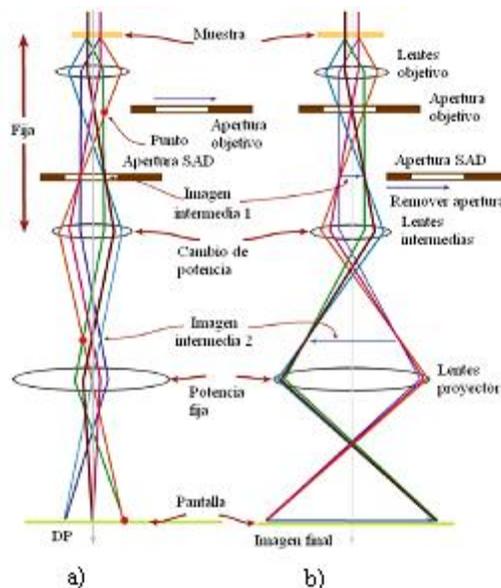


Figura 19. Las dos operaciones básicas del sistema de imagen del MET (a) modo difracción: el patrón de difracción (PD) se proyecta en la pantalla y (b) modo imagen: se proyecta la imagen sobre la pantalla.

Los electrones al ser difractados por una muestra cristalina dan lugar a un patrón de difracción que contiene información acerca de la estructura cristalina de ésta. El arreglo regular de intensidades en los patrones de difracción de electrones puede tomar muchas formas, pero caen dentro de 4 categorías básicas, fig. 20, que son [44]:

- I. Patrones de puntos  
La intensidad de cada punto es el resultado de la dispersión constructiva de una serie de planos cristalinos en un cristal simple. Aquí el haz es paralelo a muchas series de planos cristalinos formando un patrón de difracción simétrico, la distribución de la intensidad de los puntos está relacionada a la estructura del cristal.
  
- II. Patrones de anillos  
Cuando el haz de electrones pasa a través de una gran cantidad de cristales al mismo tiempo, genera un patrón de anillos, este patrón es en realidad la sobreposición de patrones de puntos de cientos de cristales que tienen una orientación aleatoria entre sí. Es decir cada anillo consiste de una gran cantidad de puntos derivado cada uno de la dispersión de una cristalita individual
  
- III. Patrones de haz convergente  
Cuando un haz de electrones es enfocado a un pequeño punto (haz convergente), el patrón de difracción resultante tiene discos en lugar de puntos. En ciertos casos, los discos contienen patrones detallados que dan información acerca de la simetría del cristal o de la muestra.
  
- IV. Patrones de material amorfo  
Los materiales amorfos también pueden producir patrones de difracción, estos patrones sin embargo, muestran un bajo grado de orden con uno o posiblemente dos anillos de máxima intensidad

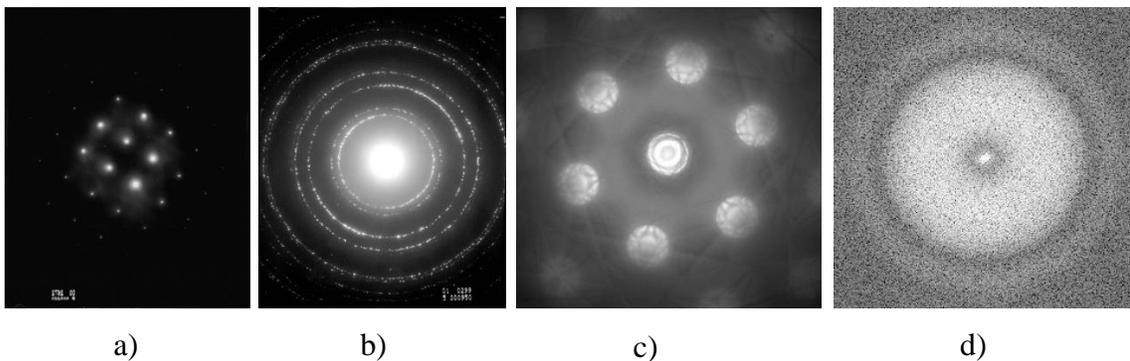


Figura 20. Tipos de patrones de difracción, a) Patrón de puntos, b) Patrón de anillos, c) Patrón de haz convergente y d) Patrón de material amorfo

Las imágenes de contraste de fase se forman seleccionando más de un haz de electrones y generalmente se asocia con la microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) aunque a bajos aumentos también se produce este tipo de contraste. Este contraste se utilizan ampliamente de tres formas: a) imágenes que se relacionan directamente con la estructura periódica de una muestra cristalina; b) imágenes de franjas de Moiré; c) imágenes de contraste de Fresnel.

### 1.7.3 Difracción de electrones retrodispersados (EBSD)

En la técnica de difracción de electrones retrodispersados (EBSD), un haz de electrones es dirigido sobre una muestra cristalina inclinada (aproximadamente  $70^\circ$ ) en un microscopio electrónico de barrido (SEM), fig. 22a. Los electrones interactúan con los átomos de la red cristalina, cuando la condición de Bragg se cumple para un plano atómico en el cristal se forman 2 conos de electrones difractados, estos conos son producidos para cada familia de planos en la red, y tienen una apertura angular de entre  $2$  y  $4^\circ$ , al interceptar con una pantalla de fosforo colocada delante de la muestra aparecen como bandas delgadas, estas bandas son llamadas bandas de Kikuchi, fig. 22b, un patrón de electrones retrodispersados (EBSP) está compuesto de muchas bandas de Kikuchi [46]. Estos patrones contienen información importante acerca de la estructura cristalina de la red, el ancho y la intensidad de las bandas están directamente relacionados con el espaciado atómico de los planos cristalinos, los ángulos entre las bandas están relacionados con los ángulos entre los planos en la red cristalina.

Una vez que los patrones de difracción son captados en la pantalla de fósforo, son convertidos a una imagen mediante una cámara de TV de baja luz y posteriormente promediados, corregidos y digitalizados dentro de la memoria de una computadora donde posteriormente con la ayuda de un software de EBSD automáticamente se localiza la posición de las bandas, y se comparan con los datos teóricos de las fases relevantes y se calcula la orientación cristalográfica fig. 22 [47].

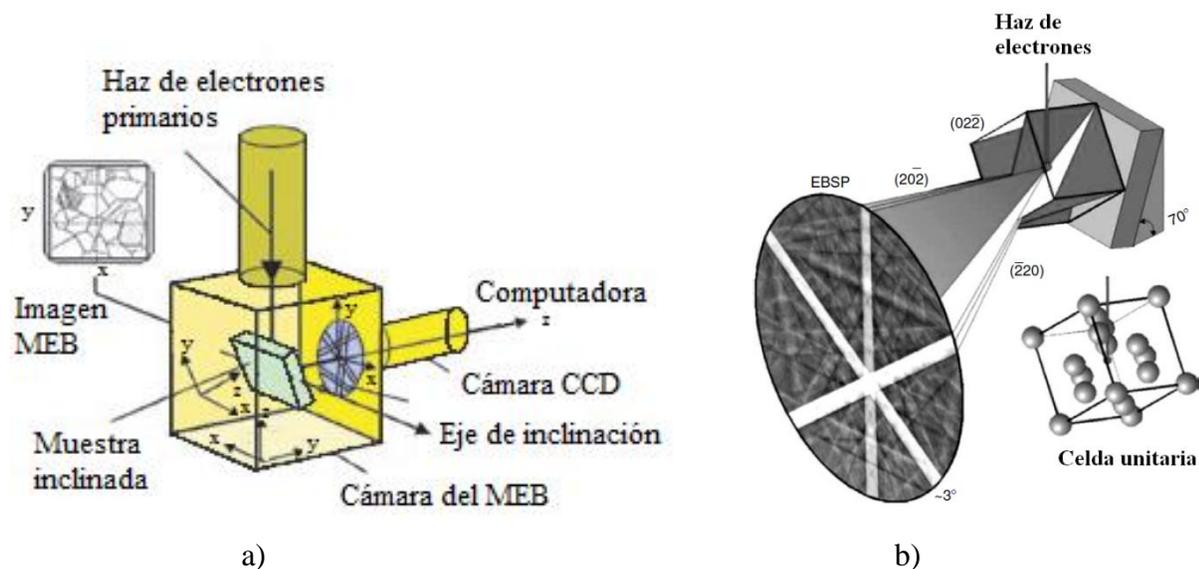


Figura 21. Principio de medición del EBSD, a) posicionamiento de la muestra y b) principio de formación de patrones de Kikuchi

Los resultados obtenidos con la técnica EBSD pueden ser utilizados para varios propósitos relacionados con la estructura cristalina del material de estudio, dos de los más importantes son: a) estudio de la orientación cristalina (análisis de textura) y análisis de límite de grano.

La resolución espacial varía dependiendo del voltaje de aceleración, la corriente y el diámetro del haz de electrones primarios en el MEB y con el número atómico de la muestra, Los patrones EBS pueden ser obtenidos en regiones desde  $0.2$  micras de diámetro usando cañones de electrones con

filamento de tungsteno y cerca de 0.05 micras con fuentes de emisión de campo.

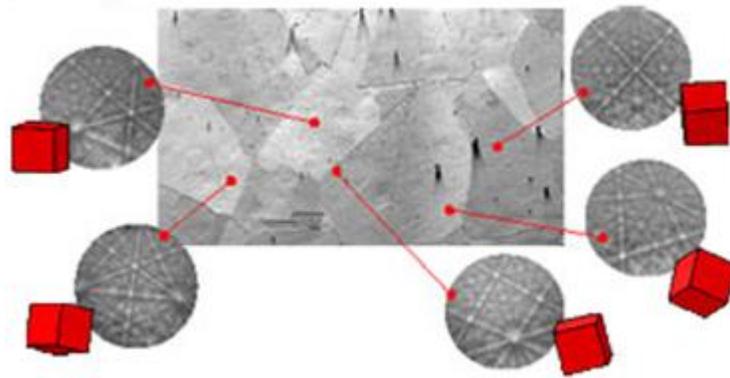


Figura 22. Patrones de EBSD en función de la orientación de los granos

#### 1.7.4 Técnica FIB Lift Out para la preparación de muestras para MET

El sistema de haz de iones enfocados (FIB) emplea un haz de iones finamente enfocado sobre una pequeña área ( $< 10 \text{ nm}$ ), normalmente se emplean iones de Galio que pueden ser operados con un haz de baja corriente para generar imágenes o con un haz de alta corriente en un sitio específico para cortar o maquinarse una muestra. Para el maquinado de una muestra, los iones de Ga son acelerados y concentrados en un sitio específico, de tal manera que al impactarse con el blanco ocurre una remoción del material de la superficie dejándola limpia (sputtering), por tanto la muestra puede ser seccionada o se le puede darle forma mientras se ésta monitoreando mediante un microscopio electrónico de barrido (MEB). De la misma manera que las imágenes son generadas en un MEB, el haz de iones puede ser accionado sobre la superficie de la muestra y los electrones emitidos, partículas (átomos e iones) y la radiación electromagnética pueden ser detectados. La creación de imágenes convencionalmente en un MEB se basa en la detección de electrones secundarios, en el sistema FIB ésta basada en la detección de electrones de baja energía, a menudo referidos como iones secundarios inducidos. Típicamente, 1-10 electrones con energía a bajo de  $10 \text{ eV}$  son generados por cada ion Ga de  $5\text{-}30 \text{ keV}$  que incide.

El tamaño y la forma de la intensidad del haz sobre la muestra determinan la resolución básica y la precisión del micromaquinado, generalmente mientras menor sea el diámetro del haz, mejor será la resolución alcanzada y la precisión del corte, aunque los requerimientos para ambas aplicaciones no son exactamente las mismas [48]. El haz puede ser posicionado con mucha precisión sobre la muestra y con alta densidad de corriente para producir especímenes largos ( $26 \mu\text{m} * 5 \mu\text{m}$ ) con espesor uniforme para TEM ( $100 \text{ nm}$ ) los cuales pueden ser preparados en pocas horas. [49]

En la preparación de muestras mediante FIB, se puede seleccionar un área de interés y preparar especímenes de vista plana, método convencional o bien puede removerse una membrana delgada directamente del seno de la muestra para ser analizada directamente por TEM. La secuencia para la preparación de una muestra por esta técnica es la siguiente fig. 23 : Primero se localiza el área de

interés, sobre ésta área se deposita por FIB una capa protectora de carbón para prevenir el desgaste o el daño que produce los múltiples barridos del haz de iones en la superficie del espécimen, posteriormente se comienza con maquinado inicial y pulido grueso, con una corriente grande de haz para un maquinado rápido se realizan dos cajas en ambos lados de la capa de carbón dejando una pared de 2 o 3 micrones para permitir la separación del área de interés del volumen; con una corriente de haz más baja e inclinando la muestra un ángulo de 60°, se realizan tres cortes alrededor del área de interés dejando únicamente una pequeña cantidad de material en las esquinas superiores para facilitar la extracción, una vez liberado el espécimen es transferido y fijado mediante un depósito de carbón a un poste de una rejilla especial para TEM. Después se realiza un corte con el FIB para liberar el espécimen de la aguja del nanomanipulador, Finalmente la corriente del haz se va disminuyendo para pulir el espécimen hasta obtener primero una membrana de aproximadamente 1 micra de espesor, se continua con el pulido hasta obtener un espesor aproximado de 0.3 micrones. Finalmente, en el último paso de pulido, la corriente de haz se reduce de nuevo para adelgazar la muestra hasta obtener un espesor entre 100 y 50 nanómetros. En estas condiciones, la membrana es transparente a los electrones y la sección transversal de interés se mostrará claramente en TEM.

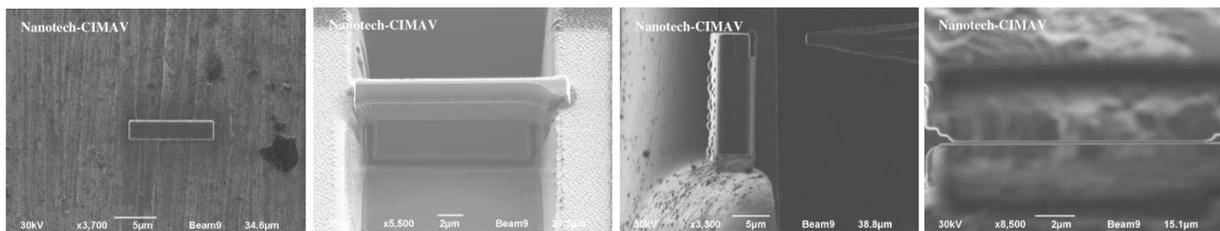


Figura 23. . Preparación de muestra para MET mediante la técnica FIB lif out. a) Selección de área y recubrimiento con carbón, b) Elaboración de 2 cajas en ambos lados del área seleccionada, c) Fijado del espécimen mediante un depósito de carbón a un poste de una rejilla para TEM y d) Adelgazamiento de la muestra hasta obtener un espesor entre 100 y 50 nanómetros.

## 2 Hipótesis

Al procesar de manera conjunta polvos elementales puros y partículas finas de grafito en porcentajes apropiados, mediante la técnica de aleado mecánico y extrusión en caliente, se alcanzará la formación de la aleación Al7075 y la dispersión homogénea de las partículas de grafito en el mismo proceso, dando como resultado la formación de un compuesto Al<sub>7075</sub>-G. Así mismo, las propiedades mecánicas de estos compósitos se verán incrementados de manera significativa debido principalmente a 3 factores presentes en el proceso: 1) el refinamiento del tamaño de grano provocado por el proceso de molienda mecánica, 2) la formación del carburo de aluminio (Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>) generado debido a la reacción de una parte del grafito adicionado con el aluminio durante la sinterización y extrusión; es ampliamente sabido que esta fase forma precipitados muy pequeños (del orden de nanómetros), extremadamente duros y que pueden interactuar con las dislocaciones, generando endurecimiento. Y 3) por el incremento en la densidad de dislocaciones provocado por la disparidad térmica o thermal mismatch, debido a la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre el Al ( $23.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) y el grafito ( $\sim 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ).

Se pretende por lo tanto con esto, incrementar las propiedades mecánicas y microestructurales en los compósitos fabricados, y que este incremento nos permita disminuir el contenido de Zn en la aleación de tal manera que el producto final sea un material de calidad superior y más ligero.

## 3 Objetivo general.

El objetivo de este proyecto es el procesamiento de manera conjunta de polvos de metales puros y partículas de grafito (G) en proporciones adecuadas, mediante la técnica de aleado mecánico y extrusión en caliente, con la finalidad de obtener en el mismo proceso un compuesto con la aleación Al 7075 como matriz, y la dispersión de partículas de grafito como material de refuerzo (Al7075-Grafito).

Así mismo se pretende disminuir el contenido de Zn del compuesto y compensar esta disminución con la adición de partículas de G, con la intención de obtener un material con propiedades mecánicas superiores y más ligero.

### 3.1 Objetivos particulares.

- Determinar el efecto del tiempo de molienda sobre las propiedades mecánicas y el tamaño de grano de los compósitos obtenidos.
- Evaluar el efecto del contenido de Zn y grafito (G) sobre las propiedades mecánicas y la densidad de los compósitos.
- Determinar los principales mecanismos de endurecimiento involucrados.
- Determinar si es posible compensar la disminución Zn con la adición de partículas de grafito (G), manteniendo las propiedades mecánicas.
- Obtener las condiciones óptimas de procesamiento (tiempo de molienda y composición química) para cumplir con el objetivo general del presente trabajo.

## 4 Materiales y métodos

### 4.1 Materiales de inicio

La composición de la aleación Al 7075 nominal y la empleada en este trabajo, se muestran en la tabla 1. Como materiales de inicio se utilizaron polvos de elementos puros grado reactivo con una pureza de 99.5% y un tamaño de partícula de -325 mallas, las partículas de refuerzo adicionadas (G), se obtuvieron molienda mecánicamente grafito en un molino de alta energía SPEX durante 8 horas bajo un atmósfera de argón, el tamaño de partícula promedio obtenido fue de 38  $\mu\text{m}$  y el 90% de éstas partículas tuvieron un tamaño menor a 84  $\mu\text{m}$ .

Tabla 1. Composición química de la aleación Al7075.

Elemento	Composición nominal (% peso)	Composición Empleada (% peso)
Zn	5.1 – 6.1	5.1
Mg	2.1 -2.9	2.5
Cu	1.2 – 2.0	1.6
Cr	0.18 – 0.28	0.23
Fe	0.5 max	0.3
Mn	0.3 max	0.20
Al	balance	balance
C (G)	--	0.0

### 4.2 Variables independientes.

Tiempo de molienda: 0, 5 y 10 h

% de grafito añadido al compuesto (G): 0.0, 0.5, 1.0 y 1.5 % en peso

% de Zn en la aleación: 5.1, 4.1 y 3.1% en peso

### 4.3 Variables a evaluar

Microestructura y tamaño de grano obtenido

Esfuerzo de cedencia y esfuerzo máximo

Microdureza Vickers (HV)

Densidad de los compósitos

#### 4.4 Procedimiento experimental

Los compósitos fueron sintetizados procesando simultáneamente polvos elementales en porcentajes apropiados para obtener la matriz de aluminio y el contenido de grafito correspondiente. Inicialmente los polvos se mezclaron por espacio de 5 minutos para obtener una mezcla homogénea, después de esto, se molieron por espacio de 5 y 10h bajo una atmosfera de argón, mediante este procedimiento, fue posible la formación la aleación Al7075 y la dispersión de las partículas de grafito dentro de la matriz de aluminio en el mismo proceso. Adicionalmente como material de referencia (Al<sub>7075</sub> 5Zn0G-M), se preparó por el mismo procedimiento que el resto de las muestras, una muestra en condición de mezclado (sin moler) y sin adición de G.

##### 4.4.1 Molienda mecánica

La molienda mecánica se llevó a cabo en un molino horizontal (SIMOLOYER CM01), bajo una atmosfera de argón, el contenedor y el medio de molienda empleados (bolas) fueron de acero. La cantidad de mezcla de polvos adicionada por corrida fue de 70 g y se añadieron 1000 g de bolas, la relación bolas-muestra resultante fue de 14, como agente de control de proceso (ACP) se añadieron 3 ml de metanol.

##### 4.4.2 Consolidación.

Después de la molienda, los productos obtenidos fueron consolidados en tochos cilíndricos de 40 mm de diámetro. La carga aplicada para ello fue de 60 ton, y el esfuerzo alcanzado fue de 950 MPa aproximadamente.

##### 4.4.3 Sinterización.

Después de la consolidación, las muestras se sinterizaron al vacío a una temperatura 550°C, con un tiempo de permanencia de 3 horas y una rampa de calentamiento de 50°C por minuto.

##### 4.4.4 Extrusión en caliente

Los productos ya sinterizados fueron calentados a una temperatura de entre 470 y 500°C por un tiempo aproximado de 0.5h, y posteriormente se fueron extruidos mediante extrusión indirecta, la relación de extrusión utilizada fue de 16. El producto final obtenido fue una barra de 10mm de diámetro y 30cm de longitud aproximadamente.

#### 4.5 Técnicas de caracterización

##### 4.5.1 Microdureza Vickers (HV)

La dureza de los compósitos se determinó tanto en los productos de molienda, como en los extruidos. Para esta prueba se eligió el método de microdureza Vickers (HV), en el caso de los polvos de molienda, una cantidad de estos se montaron en resina y se prepararon metalográficamente, sobre la superficie preparada se realizaron las pruebas. En los compósitos extruidos, las muestras se cortaron a la mitad en el sentido de la extrusión, la superficie de corte se preparó metalográficamente y sobre ella se determinó la dureza, la microdureza se determinó con un probador Wilson TUKON, MODELO 300FM, con una carga de 200g y un tiempo de aplicación de 12s. Se realizaron un total de 11 indentaciones por muestra.

#### 4.5.2 Pruebas de resistencia a la tensión.

De las barras extruidas se obtuvieron especímenes para determinar la resistencia a la tensión. Los especímenes se tomaron en dirección longitudinal (sentido de la extrusión) y fueron elaborados de acuerdo a la norma ASTM B557, con un diámetro en la sección reducida de 0.25 in y una longitud calibrada de 1.0 in. Los ensayos se realizaron en una máquina servo hidráulica marca MTS modelo 810 de 100 KN de capacidad, a una velocidad constante de avance del cabezal de 0.016 mm/s, la deformación se registró con un extensómetro marca MTS modelo 634.12F-24 de una longitud calibrada de 25 mm. El esfuerzo de cedencia ( $\sigma_y$ ) fue calculado por el método Offset a un valor de 0.2% de deformación. Se realizaron 2 ensayos por muestra.

#### 4.5.3 Difracción de Rayos X (DRX)

El análisis por difracción de rayos X se realizó en un difractómetro Panalytical X'Pert PRO operado a 40 kV y 35 mA, con una radiación Cu K $\alpha$  y una longitud de onda  $\lambda=0.15406$  nm, el barrido se realizó desde 20 a 100 grados ( $2\theta$ ), con un paso de 0.05 grados y un tiempo de 20 s/paso.

#### 4.5.4 Microscopía electrónica

Los compósitos obtenidos tanto en polvo (productos de molienda), así como los extruidos, fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), y microscopía electrónica de transmisión, estas observaciones se realizaron en un MEB de la marca JEOL JSM6510-LV operado a un voltaje de 20 kV y un TEM de la marca JEOL JEM2200F operado a un voltaje de 200 kV respectivamente.

Las muestras para TEM fueron preparadas mediante corte, desbaste y pulido manual hasta obtener una laminilla de espesor aproximado de 100 $\mu$ m, posteriormente se adelgazaron mediante electropulido con una solución de ácido perclórico y etanol al 10% a -20°C. Otra serie de muestras empleadas en la determinación del tamaño de grano mediante TEM de los compósitos extruidos se prepararon por la técnica de haz de iones enfocados (FIB) lift-out con la ayuda de un sistema de haz de iones enfocado Jeol JEM-9320 FIB operado a 30 kV.

También se empleó la técnica de difracción de electrones retrodispersados (EBSD), para la determinación de la estructura del grano en muestras extruidas, estas mediciones se realizaron en un MEB de la marca Philips equipado con un goniómetro para mediciones de textura, los mapas de estructura de grano se realizaron en la superficie de las barras, en sentido paralelo a la dirección de la extrusión fig. 24.

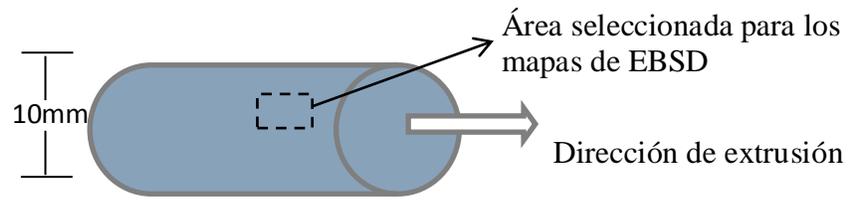


Figura 24. Sección de la muestra donde se realizaron los mapas de EBSD

## 5 Resultados.

### 5.1 Polvos de molienda

#### 5.1.1 Proceso de aleación

El tiempo de molienda, es uno de las variables de mayor importancia en el proceso de aleado mecánico, debido a que influye tanto en el proceso de aleación, la morfología y tamaño de las partículas de polvo, así como también en el tamaño de cristalita o de grano obtenido.

La figura 25 muestra la evolución del proceso de aleación en función del tiempo de molienda mediante difracción de rayos X (DRX), para compósitos con contenidos de Zn de 5.1 y 4.1 % peso, como puede observarse para ambos casos, en la muestra en condición de mezclado (0h de molienda), son claramente visibles además del aluminio, los picos correspondientes al Zn, Mg y Cu, principales elementos de aleación, después de 5 h de molienda la intensidad de estos picos decrece, pero aún son visibles, finalmente después de 10h solo se observan los picos correspondientes al aluminio, esto sugiere que conforme avanza el proceso de molienda los elementos de aleación entran en solución dentro de la matriz de aluminio, sin embargo, 5 horas de molienda no es tiempo suficiente para que el proceso de aleado se lleva a cabo completamente y parte de los elementos aleantes permanecen sin disolver, después de 10 h estos picos prácticamente desaparecen y solo son visibles los correspondientes del aluminio, señal de que estos elementos se han disuelto totalmente en la matriz y/o que la cantidad que permanece sin disolver es muy pequeña y ya no es posible su detección mediante difracción de rayos X, esto es un claro indicio de que el proceso de aleado mecánico se ha completado y la aleación Al7075 ha sido formada. Cabe aclarar que en esta etapa de molienda no se aprecia la formación de una segunda fase producto de alguna reacción entre los elementos adicionados.

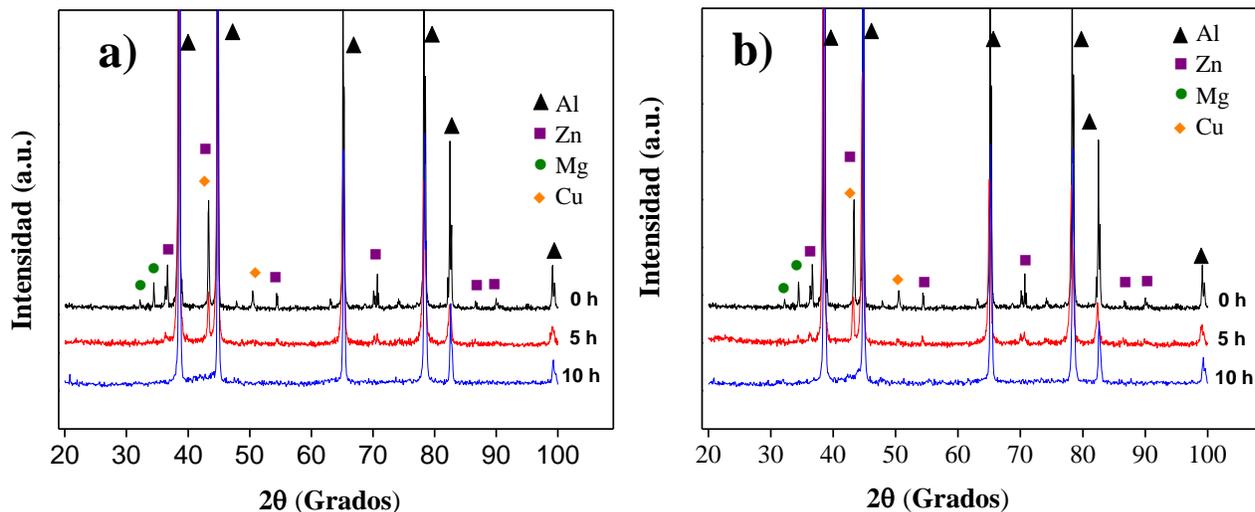


Figura 25. Patrones de DRX de polvos a 0, 5 y 10 h de molienda y contenidos de Zn de a) 5.1 y b) 4.1 % respectivamente.

Por otro lado, se encontró también que la posición (ángulo  $2\theta$ ) de los picos de difracción correspondientes al aluminio, presenta un desplazamiento ligero a diferentes ángulos conforme el tiempo de molienda se incrementa, figura 26, en dicha figura se muestra un acercamiento de los picos correspondientes al plano 111 del aluminio y puede apreciarse claramente éste desplazamiento, el movimiento de los picos puede relacionarse a la disolución de elementos de aleación dentro de la matriz de aluminio [50], lo cual confirma la formación de una solución sólida base Al.

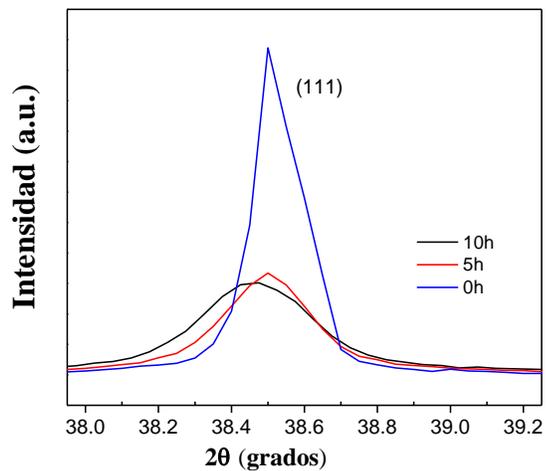


Figura 26. Acercamiento de los picos de difracción correspondientes al plano (111) del aluminio para compósitos molidos a 0, 5 y 10 h, se aprecia un desplazamiento de su posición ( $2\theta$ ) al variar el tiempo de molienda.

### 5.1.2 Evolución de la morfología de las partículas de polvo durante la molienda

La evolución de la morfología de las partículas de polvo en función del tiempo de molienda se muestra en la figura 27, como puede apreciarse, las partículas de aluminio iniciales tienen una morfología tipo esférica y un tamaño inferior a  $43\ \mu\text{m}$  (-325 mallas), fig. 27a, mientras que el grafito empleado como fase de refuerzo está en forma de hojuelas, fig. 27b, y presenta una amplia distribución de tamaño de partícula.

Después de 5 horas de molienda las partículas de polvo presentan una morfología en forma de hojuelas, característica típica de los procesos de aleado/molienda mecánica, el cual es provocado por la continua deformación, soldado y resoldado entre sí de las partículas dúctiles de Al, en esta etapa el tamaño de las partículas es inferior a  $500\ \mu\text{m}$ , fig. 27c. Después de 10 h de molienda las partículas de polvo tienden a ser equiaxiales y su tamaño ha disminuido debajo de  $200\ \mu\text{m}$ , fig. 27d, tomando en cuenta esto, y los resultados obtenidos mediante de difracción de rayos X, con este tiempo de molienda el estado estable parece haberse alcanzado, en el estado estable existe un balance entre el proceso de fractura y soldadura, el tamaño de partícula básicamente permanece sin cambios y el tamaño de cristalita se refina, en esta etapa cada partícula contiene substancialmente todos los materiales de inicio en la proporción en la que fueron mezclados.

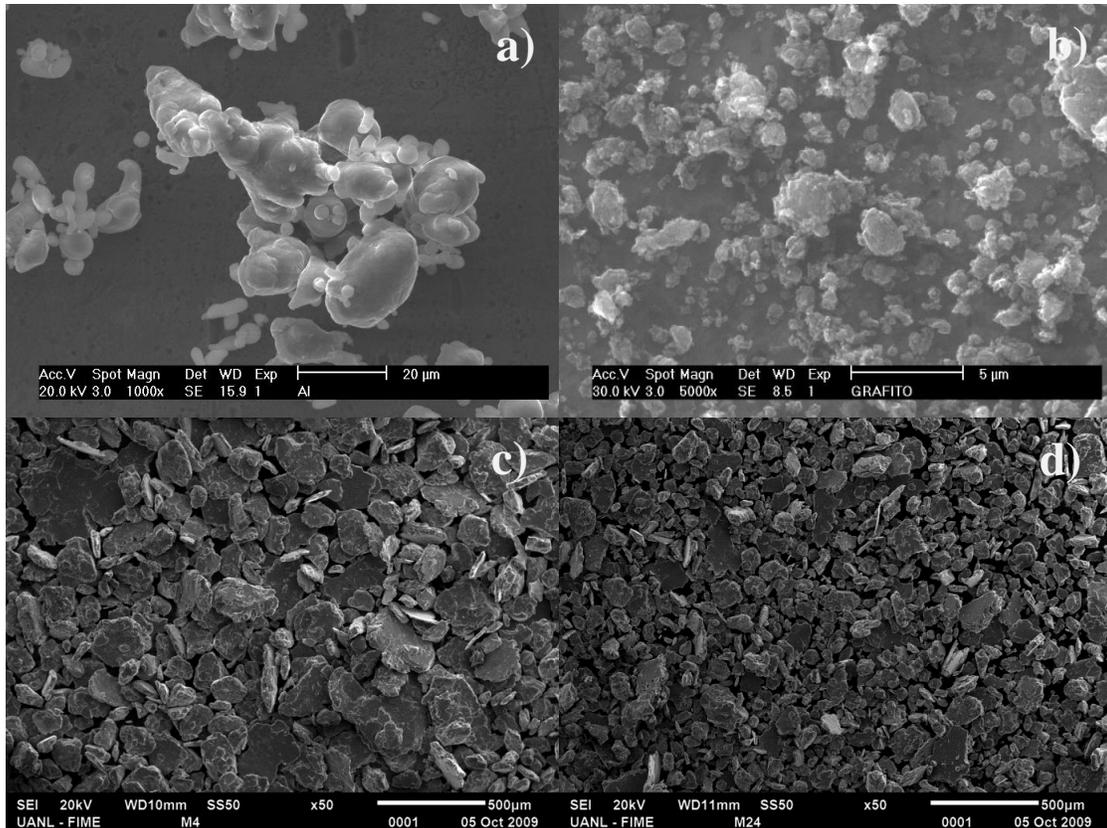


Figura 27. Micrografías de MEB mostrando la evolución de los materiales en función del tiempo de molienda, a) polvos iniciales de Al, b) partículas de grafito iniciales; polvos de compósitos después de c) 5 h y d) 10 h de molienda respectivamente

### 5.1.3 Determinación del tamaño de cristalita

Cuando el tamaño de un cristal individual en algún material es menor a aproximadamente  $0.1 \mu\text{m}$ , comúnmente se emplea el término “tamaño de partícula o grano”, sin embargo, en estos casos es más preciso usar el término “tamaño de cristalita” [42]. De tal manera que en el presente trabajo cuando se trate de tamaños menores de  $0.1 \mu\text{m}$  se referirán como “cristalitas” y para tamaños mayores a ese valor serán referidos como “granos”.

Es ampliamente conocido que el proceso de aleado mecánico produce un refinamiento del tamaño de partícula o cristalita; también conocida como dominios coherentes de difracción; de los polvos de molienda hasta niveles nanométricos en lapsos de tiempo relativamente cortos, de hecho este proceso es reconocido como uno de los métodos para la fabricación de materiales nano estructurados [22] [23] [51] [27]. El refinamiento o disminución del tamaño de la cristalita se manifiesta en los patrones de difracción con un ensanchamiento y con la disminución de la intensidad de los picos característicos de la fase en estudio [52] [53] [50].

Para nuestro caso en específico, la fig. 28 Muestra los patrones de difracción para polvos de compósitos molidos a 0, 5 y 10 h, en ellos es claro como los picos correspondientes a la matriz de

aluminio se ensanchan y la intensidad desciende considerablemente después de 5 h de molienda, claro indicio de que el tamaño de cristalita ha disminuido, después de 10 h de molienda el cambio en la intensidad y ancho de los picos es menos notorio, lo cual sugiere que el tamaño de ésta no ha sufrido mucho cambio. En base a estos patrones, se calculó el tamaño de cristalita mediante la ecuación de Scherrer empleando para ello el pico principal del aluminio (111). Los resultados obtenidos en función del tiempo de molienda se muestran en la figura 29. En esta figura se observa claramente como el tamaño de cristalita disminuye conforme se incrementa el tiempo de molienda, después de 5 h el tamaño de cristalita en las partículas de polvo ha disminuido alrededor de los 50 - 60 nm, después de 10 h de molienda, el tamaño de cristalita se encuentra entre 45 y 52 nm, como se mencionó anteriormente, a este tiempo la disminución en el tamaño ha sido menos significativo que el observado a 5 h. Estos resultados ponen de manifiesto la obtención de un material nanoestructurado.

Con respecto a la adición de grafito, no se observa una tendencia clara del tamaño de la cristalita como resultado de la variación del contenido de éste en los compósitos. Los resultados completos se reportan en la tabla 2.

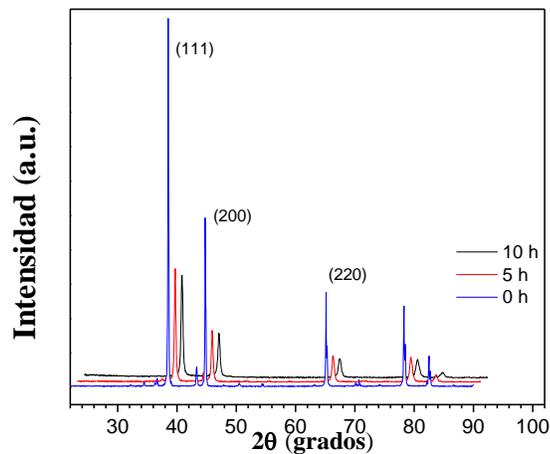


Figura 28. Patrones de DRX de polvos a diferentes tiempos de molienda, se aprecia una disminución en la intensidad, y el ensanchamiento de los picos del Al a medida que el tiempo aumenta.

Como se mencionó con anterioridad, el tamaño de cristalita obtenido con la Ec. de Scherrer no toma en cuenta el ensanchamiento de los picos debido a la deformación presente en la red cristalina, por tal motivo, también se calculó empleando el método de Williamson-Hall [54] [43], los valores obtenidos con éste método en función del tiempo de molienda se muestran en la fig. 29. Los resultados obtenidos muestran que el tamaño de cristalita determinado con este método, son ligeramente inferiores a los obtenidos con la Ec. de Scherrer; como es de esperarse; en esta figura puede apreciarse también que la cristalita presenta una tendencia similar a la observada con la Ec. de Scherrer, después de 5 h de molienda el tamaño disminuye hasta 42-60 nm, y a 10 h el tamaño oscila entre 40-49 nm. Los datos completos para todas las mezclas de polvos de compósitos se reportan en la tabla 3.

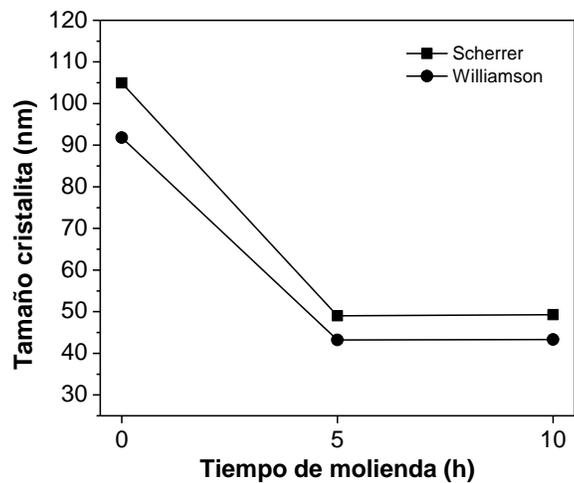


Figura 29. Evolución del tamaño de cristalita de los polvos de compósitos, en función del tiempo de molienda mediante DRX.

Tabla 2. Tamaño de cristalita en los polvos de compósitos obtenido mediante la Ec. de Scherrer.

Contenido		Tiempo de molienda		
% Zn	% G	5 h	10 h	Mezcla (0 h)
5.1	0	49.04 nm	49.29 nm	105 nm
	0.5	61.30 nm	52.60 nm	
	1	56.58 nm	48.39 nm	
	1.5	61.27 nm	46.38 nm	
4.1	0	61.30 nm	47.37 nm	
	0.5	73.56 nm	45.26 nm	
	1	56.59 nm	47.98 nm	
	1.5	66.88 nm	47.29 nm	
3.1	0	61.26 nm	48.39 nm	
	0.5	49.04 nm	48.62 nm	
	1	56.17 nm	50.65 nm	
	1.5	49.04 nm	48.18 nm	

Tabla 3. Tamaño de cristalita en polvos de compósitos obtenido mediante el método de Williamson-Hall.

Contenido		Tiempo de molienda		
% Zn	% G	5 h	10 h	Mezcla 0 h
5.1	0	43.2 nm	43.3 nm	918.2 nm
	0.5	58.8 nm	46.3 nm	
	1	50.0 nm	42.6 nm	
	1.5	61.4 nm	40.9 nm	
4.1	0	80.6 nm	41.7 nm	
	0.5	20.6 nm	39.9 nm	
	1	61.4 nm	49.0 nm	
	1.5	60.6 nm	42.3 nm	
3.1	0	66.03 nm	42.6 nm	
	0.5	42.66 nm	42.8 nm	
	1	48.99 nm	46.7 nm	
	1.5	45.91 nm	42.8 nm	

Para corroborar los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X, el tamaño de cristalita en los polvos de molienda fue evaluado también mediante microscopía electrónica de transmisión (MET), con ésta técnica, el tamaño de cristalita se determinó combinando imágenes de campo oscuro y campo claro permitiendo identificar mejor el contorno de los granos, la fig. 30 presenta imágenes en ambos modos de partículas de polvo molidos durante 5 y 10 h, en esta figura puede apreciarse que las cristalitas en las partículas de polvo presentan tamaños menores a los 50 nm para ambos tiempos, cabe aclarar que bajo este modo es difícil determinar el tamaño exacto de las cristalitas, más sin embargo los tamaños observados en estas imágenes son muy similares a los obtenidos mediante difracción de rayos X, y confirman la obtención de un material nanoestructurado.

#### 5.1.4 Efecto del grafito en el proceso de molienda

Además de actuar como fase de refuerzo, se observó que la adición de grafito a la mezcla de polvos ayuda al proceso de molienda mecánica, en la fig. 31 se muestran imágenes de partículas de polvo con diferentes contenidos de grafito a un mismo tiempo de molienda (10h), en esta figura es evidente que a medida que se incrementa el contenido de grafito, el tamaño de partícula disminuye, lo cual sugiere que el grafito está actuando como agente de control de proceso, y ésta evitando el excesivo soldado de las partículas entre si y promoviendo con ello una disminución del tamaño de partícula de los polvos [55].

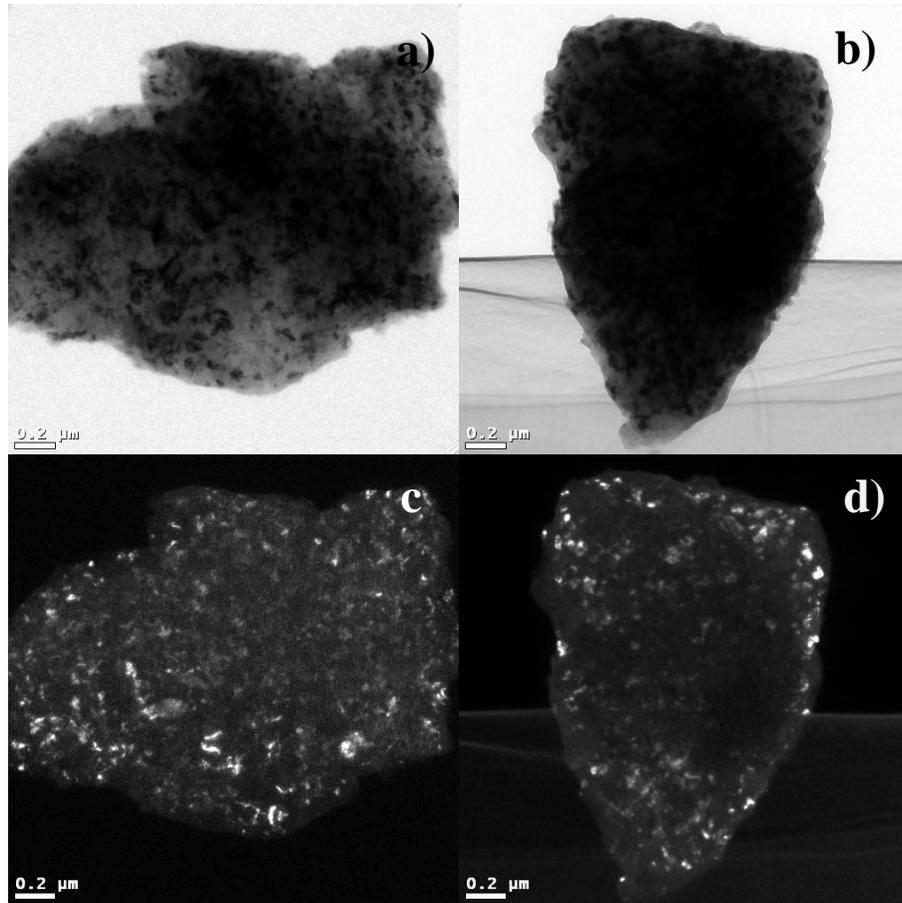


Figura 30. Imágenes de MET en campo claro de partículas de polvo molidas durante a) 5 h y b) 10 h y sus correspondientes imágenes en campo oscuro a c) 5 h y d) 10 h respectivamente.

#### 5.1.5 Efecto del contenido de Zn y grafito sobre la densidad de los compósitos

La densidad del Zn es de  $7.13 \text{ g/cm}^3$ , la del grafito es de  $2.09$  a  $2.23 \text{ g/cm}^3$ , mientras que la del aluminio es de  $2.7 \text{ g/cm}^3$ , de tal manera que una variación en el contenido de Zn deberá tener un efecto sobre la densidad de los polvos de molienda (compósitos). Los resultados de la densidad en función del contenido de Zn y grafito para los compósitos con 10 h de molienda se muestran en la figura 32 y tabla 4; de acuerdo a los resultados mostrados en las figura 25, el proceso de aleación se ha completado con de 10 h de molienda, en este momento, cada partícula de polvo contiene todos los elementos de aleación en las cantidades originalmente añadidas, y las propiedades en cada una de ellas deberán ser muy similares, por tal motivo, se decidió determinar el efecto de la concentración de Zn sobre la densidad en los compósitos que fueron molidos durante 10 h. De estos resultados puede apreciarse que al disminuir el contenido de Zn también disminuye la densidad de los polvos, por otro lado, un incremento en el contenido de grafito añadido ocasiona también una disminución en la densidad obtenida. Tomando la disminución en al densidad como un porcentaje, fig. 32b, y en referencia a la muestra  $\text{Al}_{7075} 5\text{Zn}0.0\text{G}$ , a la cual no se le adicionó grafito, se obtiene

que la densidad puede disminuirse hasta en un 2.2 % bajando el contenido de Zn a 3.1% y adicionando 1.0 % de grafito.

Por otro lado la densidad teórica de los compósitos fue calculada mediante la regla de las fases y se reporta en la tabla 4, los valores obtenidos muestran un comportamiento similar a los reportados para los polvos de molienda. A medida que el contenido de Zn disminuye, la densidad también disminuye, por otro lado es de notarse que la densidad real es inferior a la teórica, fig. 33, esto muy probablemente se deba a los defectos presentes en el interior de las partículas de polvo como porosidad, fracturas, pequeñas fisuras, huecos etc. generados durante la molienda y que hacen que la densidad disminuya.

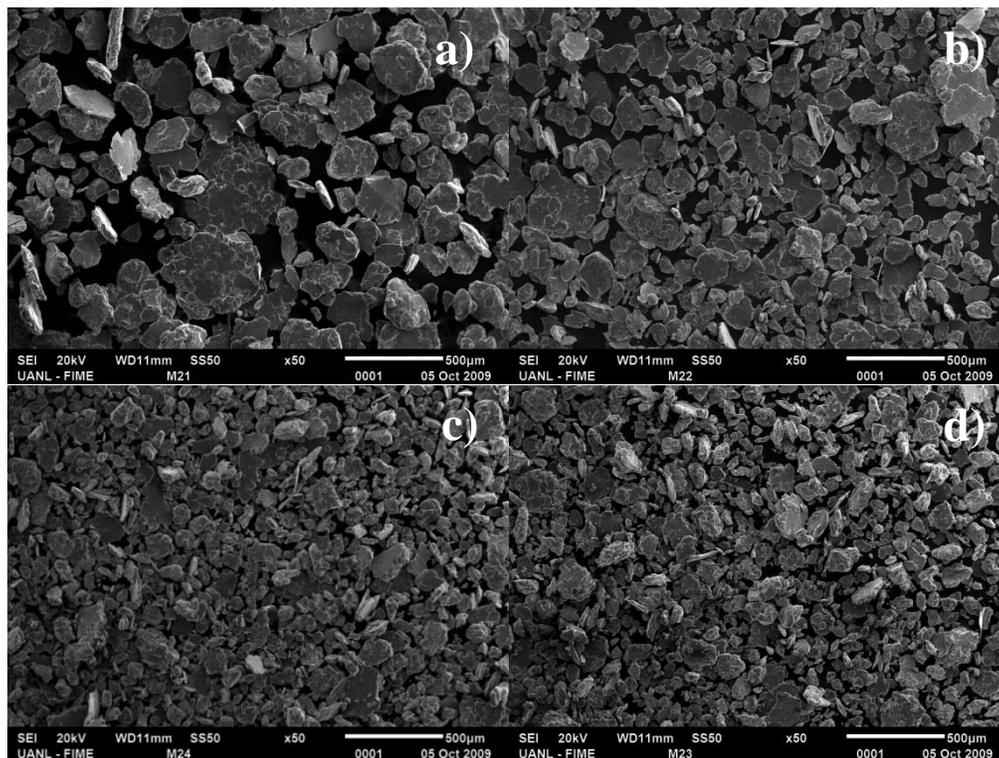


Figura 31. Polvos de compósitos molidos durante 10 h, con 3.1 de Zn %. y contenidos de G de a) 0.0, b) 0.5, c) 1.0 y d) 1.5 % peso respectivamente, como puede apreciarse, a medida que el contenido de grafito se incrementa, el tamaño de partícula disminuye.

#### 5.1.6 Microdureza de los compósitos

El proceso de AM se caracteriza por introducir deformación severa a las partículas de polvo, y por generar también una gran variedad de defectos dentro del cristal como dislocaciones, vacancias, fallas de apilamiento así como un incremento en el número de límites de grano, todos estos defectos provocan que el material experimente un considerable endurecimiento, es importante por tal motivo, conocer la dureza de los compósitos a medida que el proceso de aleado mecánico se lleva a cabo. En

la tabla 5 se reportan los valores de microdureza obtenidos en los polvos después de la molienda, es notorio en estos resultados el efecto positivo que tienen sobre esta propiedad el tiempo de molienda y el contenido de grafito adicionado. Después de 5 horas de molienda por ejemplo, la microdureza de las muestras se incrementa desde un 3% hasta un 43%, con excepción de las muestras con 4.1% Zn y bajos contenidos de G (0 y 0.5%) en las cuales se observa una disminución de estos valores. En las muestras molidas durante 10 h, el incremento de la microdureza va desde un 23 hasta un 79 %, lo cual es superior a lo obtenido con 5 h, esto es debido a que conforme se incrementa el tiempo de molienda la deformación sufrida por las partículas de polvo y la cantidad de defectos dentro de la red cristalina aumentan, así mismo también aumenta la cantidad de elementos en solución sólida. Cabe aclarar que el Zn al entrar en solución dentro del Al genera distorsión de la red cristalina, lo cual se traduce en un endurecimiento. Todo esto da como resultado un incremento mayor en la microdureza de los polvos, aun cuando el contenido de Zn disminuye hasta 3.1%. Esto representa una ventaja dado que la disminución del Zn origina que la densidad de los compósitos descienda, tal como se mostró con anterioridad. De esta manera la relación dureza/peso se incrementa, cumpliéndose con uno de los objetivos de este trabajo.

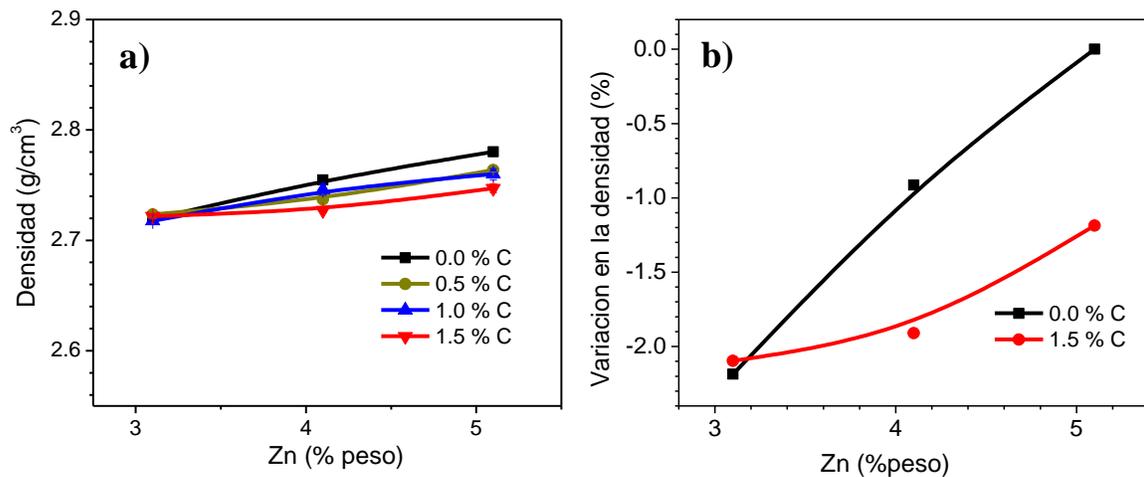


Figura 32. Densidad de los polvos con 10 h molienda, a) en función del contenido de Zn y G; y b) variación de la densidad en función Zn (como %) para muestras con 0 y 1.5% de G.

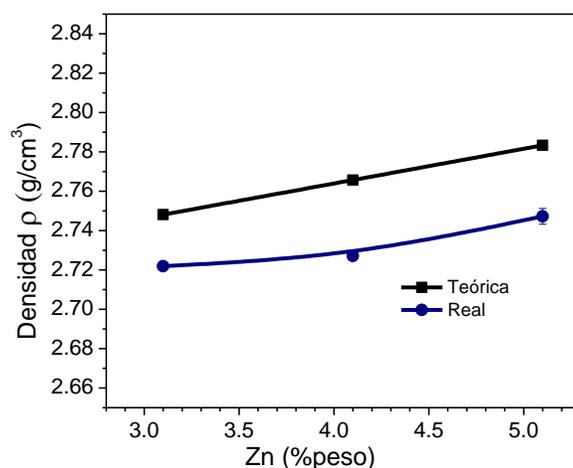


Figura 33. Comparación entre la densidad teórica y la obtenida en compósitos sintetizados con 10 h de molienda.

Tabla 4. Densidades real y teórica en función del contenido de Zn y grafito de compósitos en condición de molienda a 10 h,

Muestra	Tiempo de molienda (h)	Densidad real $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Variación %	Densidad teórica $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
Al <sub>7075</sub> 5Zn0.0G		2.78 ± 0.003	0.000	2.79
Al <sub>7075</sub> 5Zn0.5G	10	2.76 ± 0.002	-0.593	2.79
Al <sub>7075</sub> 5Zn1.0G		2.76 ± 0.005	-0.727	2.79
Al <sub>7075</sub> 5Zn1.5G		2.75 ± 0.004	-1.187	2.78
Al <sub>7075</sub> 4Zn0.0G		2.76 ± 0.001	-0.914	2.78
Al <sub>7075</sub> 4Zn0.5G	10	2.74 ± 0.001	-1.554	2.77
Al <sub>7075</sub> 4Zn1.0G		2.75 ± 0.005	-1.234	2.77
Al <sub>7075</sub> 4Zn1.5G		2.73 ± 0.002	-1.910	2.77
Al <sub>7075</sub> 3Zn0.0G		2.72 ± 0.002	-2.187	2.76
Al <sub>7075</sub> 3Zn0.5G	10	2.72 ± 0.002	-2.043	2.76
Al <sub>7075</sub> 3Zn1.0G		2.72 ± 0.001	-2.252	2.75
Al <sub>7075</sub> 3Zn1.5G		2.72 ± 0.001	-2.097	2.75

Tabla 5. Microdureza de los compósitos en función tiempo de molienda, contenido de Zn y de G

Muestra	Tiempo de molienda (h)	Microdureza Vickers $\mu$ HV	Desv. est.	Variación %
Al <sub>7075</sub> 5Zn0.0G		139.4	11.0	0.0
Al <sub>7075</sub> 5Zn0.5G	5	148.6	12.8	9.2
Al <sub>7075</sub> 5Zn1.0G		150.5	16.6	11.1
Al <sub>7075</sub> 5Zn1.5G		160.7	7.9	21.3
Al <sub>7075</sub> 4Zn0.0G		138.4	12.9	-1
Al <sub>7075</sub> 4Zn0.5G	5	135.9	12.4	-3.5
Al <sub>7075</sub> 4Zn1.0G		169.4	13.6	30
Al <sub>7075</sub> 4Zn1.5G		182.7	12.9	43.3
Al <sub>7075</sub> 3Zn0.0G		142.8	10.6	3.4
Al <sub>7075</sub> 3Zn0.5G	5	158.3	16.2	18.9
Al <sub>7075</sub> 3Zn1.0G		181.9	12.4	42.5
Al <sub>7075</sub> 3Zn1.5G		165.7	12.2	26.3
Al <sub>7075</sub> 5Zn0.0G		162.1	18.4	22.7
Al <sub>7075</sub> 5Zn0.5G	10	173.6	18.8	34.2
Al <sub>7075</sub> 5Zn1.0G		185.5	16.8	46.1
Al <sub>7075</sub> 5Zn1.5G		198.0	18.1	58.6
Al <sub>7075</sub> 4Zn0.0G		199.7	15.4	60.3
Al <sub>7075</sub> 4Zn0.5G	10	218.5	14.9	79.1
Al <sub>7075</sub> 4Zn1.0G		180.2	15.0	40.8
Al <sub>7075</sub> 4Zn1.5G		206.4	17.3	67
Al <sub>7075</sub> 3Zn0.0G		186.3	14.8	46.9
Al <sub>7075</sub> 3Zn0.5G	10	185.2	17.8	45.8
Al <sub>7075</sub> 3Zn1.0G		213.8	11.4	74.4
Al <sub>7075</sub> 3Zn1.5G		214.8	11.4	75.4

## 5.2 Compósitos extruidos

### 5.2.1 Microestructura de los compósitos extruidos

En la figura 34 se muestran los patrones de difracción de los compósitos después de ser compactados, sinterizados y finalmente extruidos a 550 °C, en dicha figura pueden observarse además de los picos correspondientes al aluminio la presencia de 2 nuevas fases,  $MgZn_2$  y  $Al_4C_3$  formadas durante la sinterización y/o extrusión, ambas tienen un gran efecto sobre la aleación 7075. En las aleaciones de la serie 7000 (Al-Zn-Mg-Cu), endurecibles por envejecimiento o precipitación, el Zn es el elemento causante del endurecimiento, si el contenido de Zn es mayor a 3%, y se tiene una relación Zn/Mg mayor a 2 el mecanismo de endurecimiento es mediante la aparición de precipitados de la fase  $MgZn_2$  ( $\eta$ ) [56]. Los precipitados de esta fase comienzan a partir de una solución sobresaturada, el endurecimiento y la resistencia se incrementan conforme el número y el tamaño de estos precipitados se incrementan hasta alcanzar un valor máximo, después de esto el engrosamiento de los precipitados provoca una reducción de las propiedades mecánicas del material, a éste estado se le denomina envejecimiento. La secuencia de precipitación puede representarse de la siguiente manera:

$\alpha$ -solución sólida sobresaturada ( $\alpha$ -sss)  $\rightarrow$  Zonas de Guinier-Preston (GP)  $\rightarrow$  fase metaestable  $\eta'$  (Hex)  $\rightarrow$  fase de equilibrio  $\eta$  ( $MgZn_2$ ) (Hex).

Por otro lado, el grafito adicionado como fase de refuerzo es dispersado homogéneamente en la matriz durante la molienda mecánica, y en las etapas posteriores (sinterización y extrusión), una cierta cantidad de éste reacciona con el aluminio y cristaliza formando un carburo ( $Al_4C_3$ ), tal como ha sido reportado previamente [55] [57]. De acuerdo a la literatura, la formación de esta fase durante el aleado mecánico requiere tiempos más largos que los empleados en este trabajo [58] [59], sin embargo a temperaturas arriba de 450 °C la formación de esta fase de acuerdo a la siguiente reacción  $4Al + 3C \rightarrow Al_4C_3$ , se lleva a cabo con mayor rapidez [60], Adicional a esto, el metanol añadido a la molienda como agente de control de proceso (ACP) también puede descomponerse durante el proceso convirtiéndose en una fuente adicional de carbono y contribuir a la formación de carburos de aluminio; por lo tanto, existen dos fuentes de C, sin embargo de acuerdo a la figura 34, es claramente apreciable que la intensidad de los picos de difracción correspondientes a esta fase se incrementa conforme el contenido de grafito aumenta, esto muestra que el efecto del contenido de grafito en la formación del carburo es más significativo que el del ACP.

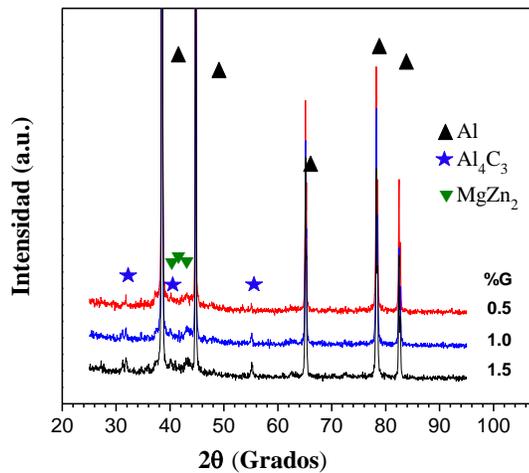


Figura 34. Patrones de difracción de compósitos extruidos y diferentes contenidos de G, en ellos puede apreciar la formación de 2 nuevas fases:  $MgZn_2$  y  $Al_4C_3$

La presencia del carburo de aluminio ( $Al_4C_3$ ) dentro de la matriz de aluminio fue confirmada mediante observaciones de microscopía electrónica de transmisión (MET), en la figura 35 se presentan algunas imágenes de campo claro a diferentes aumentos, en ellas se muestra ésta fase en su forma característica de bastón o plaqueta, presenta un ancho aproximado de 20 nm. Debido a su tamaño y a su extrema dureza, estos precipitados pueden actuar como obstáculos para el desplazamiento de las dislocaciones [61], las cuales al ver detenido su movimiento, comienzan a apilarse y provocan endurecimiento en los materiales, por este motivo ésta fase ha sido ampliamente utilizada como elemento de refuerzo en la elaboración de diferentes compósitos [62] [63]



Figura 35. Imágenes de MET en campo claro a diferentes magnificaciones en las que se muestra la presencia del carburo de aluminio ( $Al_4C_3$ ) en la matriz del compósito  $Al_{70}Zn_{1.0}G$  extruido.

### 5.2.2 Evolución del tamaño de grano

Después de sinterizados y extruidos en caliente, una serie de muestras seleccionadas de los compósitos obtenidos fueron analizadas mediante MET. En la figura 36 se muestran imágenes en campo claro y campo oscuro de compósitos ( $Al_{7075} 5Zn0.0G$ ) a diferentes tiempos de aleado mecánico 0, 5 y 10 h, con el propósito de determinar el efecto del tiempo de molienda en la microestructura final, en estas imágenes el tamaño de grano presente en los compósitos se aprecia con claridad, así mismo es evidente como el tamaño de grano disminuye conforme el tiempo de molienda al que fueron previamente sometidas las muestras se incrementa, de esta manera, la muestra proveniente de la mezcla de polvo sin moler ( $Al_{7075} 5Zn0G-M$ ) fig. 36 a, presenta el tamaño de grano más grande, en la imagen de ésta muestra pueden apreciarse solo algunos granos deformados y alargadas en la dirección de la extrusión, el tamaño de estos granos oscila entre 2 y 4  $\mu m$  aproximadamente, en la muestra de 5 h el tamaño de grano disminuye un poco, la microestructura está constituida por un número mayor de granos de tamaños más pequeños, en esta muestra los tamaños se encuentran entre 0.5 y 1.5  $\mu m$  aproximadamente, los signos de la deformación son menos evidentes y los granos tienden a ser más equiaxiales, finalmente en la muestra con 10 h de molienda el tamaño de grano ha disminuido por debajo de 1  $\mu m$ , ésta muestra es la que presenta el tamaño de grano más pequeño, presenta menos indicios de deformación y los granos son prácticamente equiaxiales. En estas imágenes es difícil calcular el tamaño de grano con exactitud debido al número limitado que se encuentran presentes de ellos lo cual puede no ser representativo de la microestructura del compósito en su totalidad.

Uno de los inconvenientes de la técnica de MET es que el área que se puede abarcar para el análisis es muy pequeña, debido a ello, la microestructura observada puede no ser representativa de la muestra completa, obviamente esto depende también de la homogeneidad de la microestructura presente. De tal manera que para confirmar y complementar las observaciones realizadas por MET, también se empleó la técnica de difracción de electrones retrodispersados (EBSD) para la evaluación de la distribución del tamaño de grano en las muestras extruidas. La figura 37 muestra los mapas de EBSD obtenidos en las muestras presentadas en la figura 36 ( $Al_{7075} 5Zn0.0G$ ), como puede verse, el tamaño de grano obtenido decrece significativamente con el tiempo de molienda al que fueron previamente sometidas las muestras se incrementa. En la muestra sin moler (0 h), la microestructura está constituida por granos grandes deformados y elongados en la dirección paralela a la extrusión, así mismo se observa también una amplia distribución de tamaños de grano, los cuales van desde algunos granos de menos de una micra hasta otros de más de 14 micras de longitud, en la muestra molida por 5 h se observa una recrystalización de la microestructura después de la extrusión en caliente y el tamaño de grano disminuye en comparación con la muestra anterior, finalmente en la muestra molida por 10 h la microestructura es más uniforme, tiene el tamaño de grano más pequeño de las 3 muestras y una distribución de tamaños más cerrada

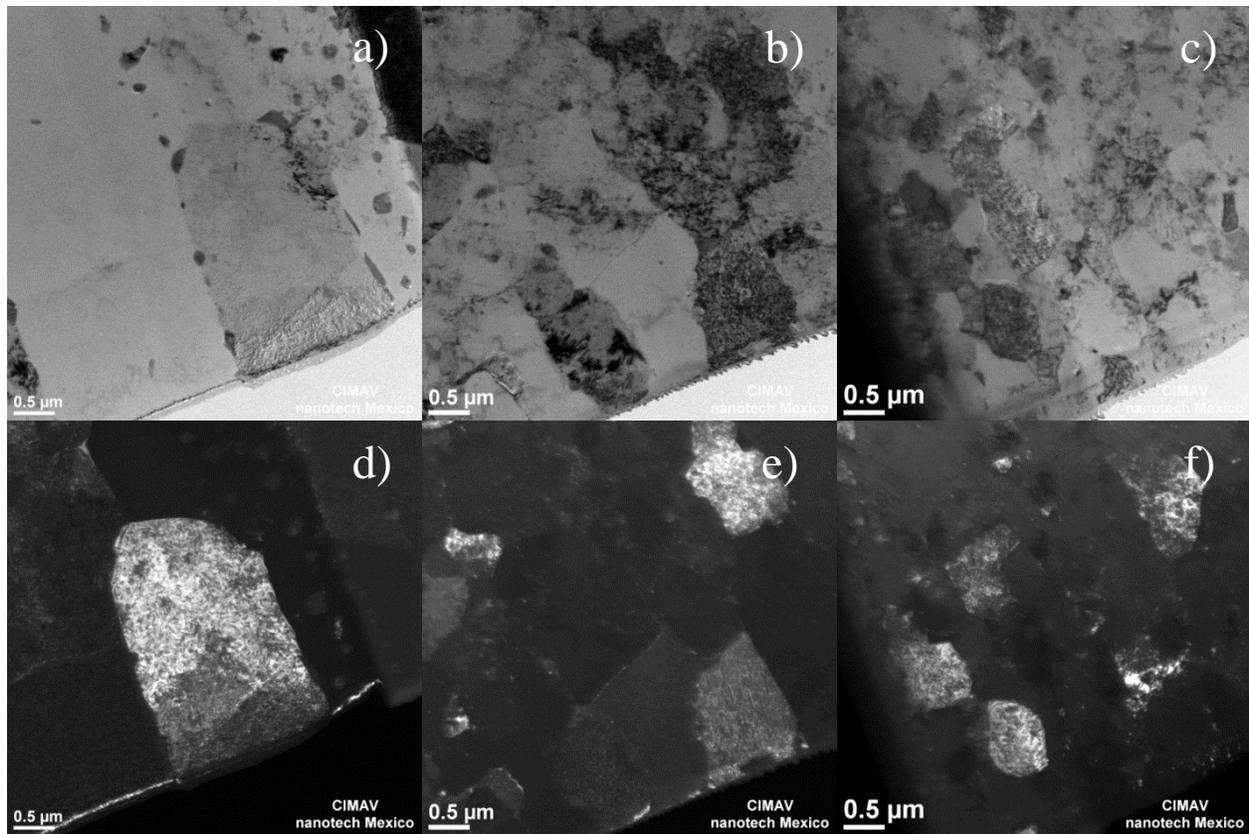


Figura 36. Imágenes de MET (campo claro), de compósitos extruidos provenientes de mezclas de polvos molidos: a) 0 h, b) 5 h y c) 10 h respectivamente, y las correspondientes imágenes en campo oscuro: d) 0 h, e) 5 h y f) 10 h de molienda respectivamente.

El diámetro de grano promedio obtenido de los mapas de EBSD en función del tiempo de molienda se reporta en la figura 38, como puede apreciarse, en la muestra sin moler el tamaño de grano es de aproximadamente  $4 \mu\text{m}$ , pero las barras de error son muy amplias lo que es indicio de la gran variación en el tamaño de grano presente en ésta muestra, lo cual es evidente también en la fig. 37a, en el caso de la muestra con 5 h el tamaño de grano promedio desciende a  $1.5 \mu\text{m}$  y las barras de error también disminuyen considerablemente, a 10 h tal como se aprecia también en la figura 37c, la microestructura es más homogénea y el tamaño de grano se reduce hasta  $1 \mu\text{m}$ , es importante aclarar que en la imagen correspondiente a ésta muestra pueden apreciarse algunos granos de tamaños menores a  $1 \mu\text{m}$ , sin embargo debido a las magnificaciones empleadas para el análisis estos no pueden observarse con claridad y no fueron considerados para las mediciones, de tal manera que el tamaño de grano promedio en dicha muestra puede ser más pequeño que el valor reportado.

En estas imágenes puede apreciarse como el proceso de recristalización en la muestra sin moler ocurre mucho más lento que en las muestras previamente molidas durante 5 y 10 h. Una probable causa es que, como es ampliamente reconocido, la molienda mecánica provoca deformación severa en el material y genera una gran cantidad de defectos en la red cristalina tales como dislocaciones, vacancias, fallas de apilamiento, etc., todos estos defectos representan energía almacenada, y esta energía es la fuerza motriz para que ocurre la recristalización, además, estos defectos actúan como sitios preferenciales para la nucleación de nuevos granos durante las etapas de sinterización y

extrusión, entonces, a medida que estos defectos se incrementan durante la molienda, la cantidad de sitios para la nucleación de nuevos granos durante los procesos térmicos también aumenta; por otro lado, al existir gran cantidad de sitios para nucleación, ocurre una competencia entre ellos durante la recrystalización y el crecimiento de grano se limita, y el grano no crece. Por tal motivo, al tener tamaños de cristalita más pequeños la cantidad de defectos en la red es mayor y consecuentemente la energía almacenada también es mayor [22] [64], esto explica porque en la muestra sin moler el proceso de recrystalización es mucho más lento y retardado, y esto es debido a que tiene menor energía almacenada en comparación con las muestras sujetas a molienda. Al incrementarse el tiempo de molienda se provoca un incremento de la energía almacenada y el proceso de recrystalización se acelera, este efecto fue más evidente para tiempos de molienda más largos.

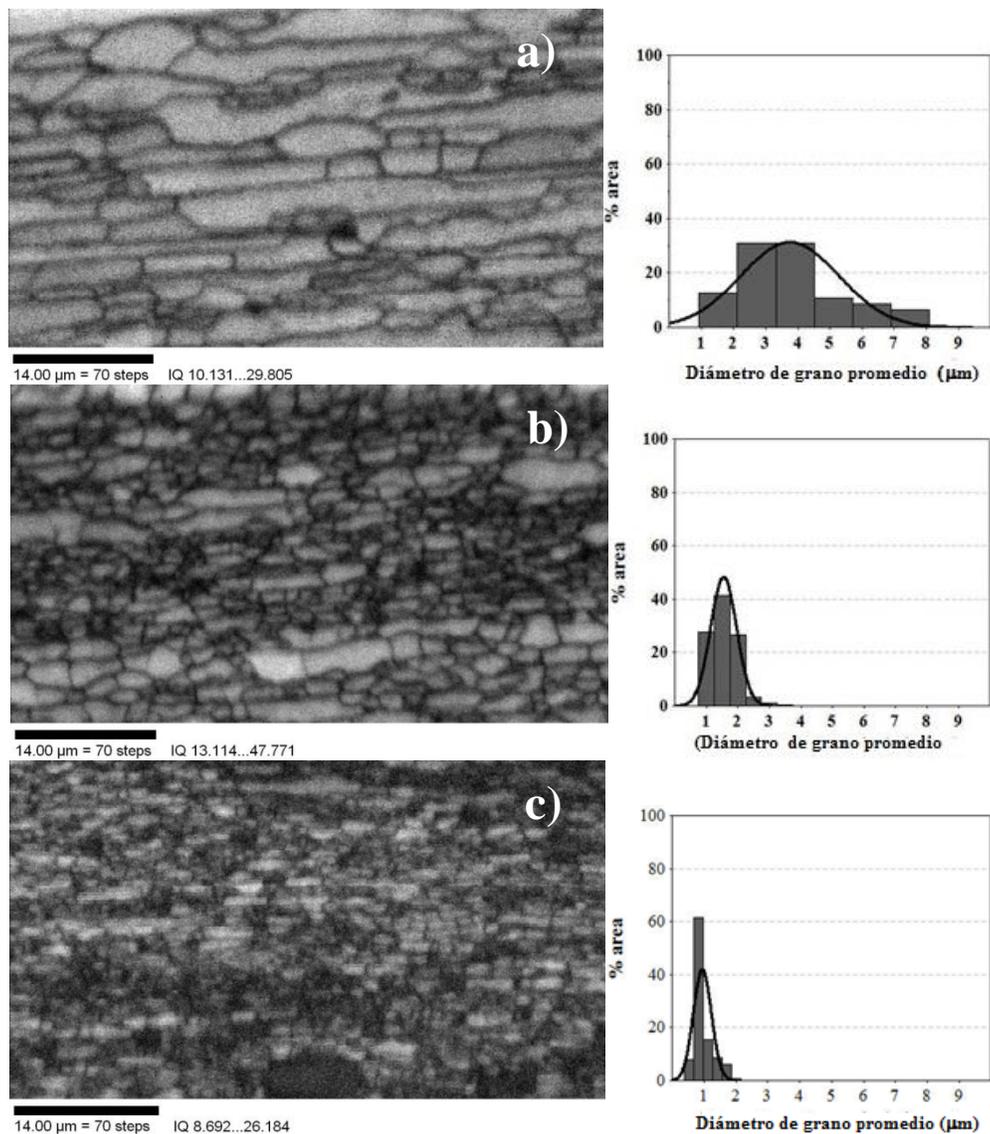


Figura 37. Mapas de EBSD en muestras de compósitos extruidos ( $Al_{7075} 5Zn0.0G$ ) provenientes de mezclas de polvo previamente molidos durante a) 0 h, b) 5h y c) 10 h y su correspondiente histograma de distribución de tamaño de grano

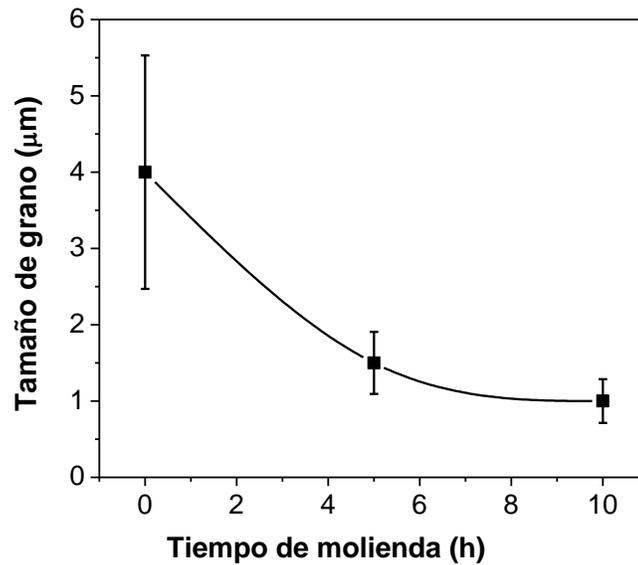


Figura 38. Tamaño de grano promedio obtenido de los mapas de EBSD realizados a las muestras de la figura 37.

Con la finalidad de comprobar los resultados obtenidos, el estudio mediante EBSD fue realizado en muestras de compósitos de diferente composición. En la figura 39 se muestran los mapas obtenidos para el compósito  $Al_{7075} 5Zn1.0G$  fabricado con mezclas de polvos previamente molidos durante 5 y 10 h, en esta imagen puede apreciarse también una tendencia similar, a mayores tiempos de molienda, el tamaño de grano disminuye. En la tabla 6 se reportan los tamaños de grano determinados mediante análisis de EBSD en las muestras de compósitos seleccionadas.

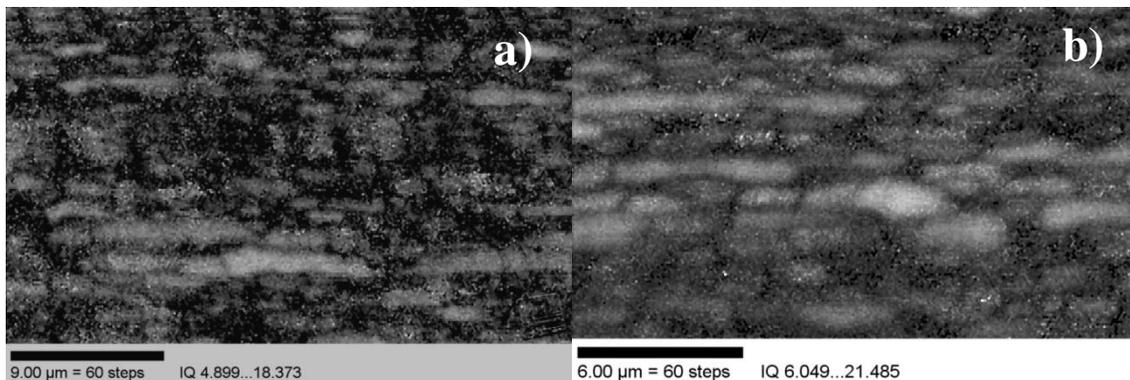


Figura 39. Mapas de EBSD obtenidos en compósitos  $Al_{7075} 5Zn1.0G$  provenientes de mezclas de polvo molidos durante: a) 5 y b) 10 h respectivamente

Tabla 6. Tamaños de grano obtenidos mediante análisis de EBSD en compósitos seleccionados

Muestra	Tiempo de molienda (h)	Tamaño de grano ( $\mu\text{m}$ )
Al <sub>7075</sub> 5Zn0G-M	0	4
Al <sub>7075</sub> 5Zn0.0G		1.6
Al <sub>7075</sub> 5Zn1.0G	5	1.5
Al <sub>7075</sub> 5Zn1.5G		1.3
Al <sub>7075</sub> 5Zn0.0G		1
Al <sub>7075</sub> 5Zn1.0G	10	1
Al <sub>7075</sub> 5Zn1.5G		0.9

### 5.2.3 Propiedades mecánicas

Los resultados obtenidos de las pruebas mecánicas realizadas a los compósitos sinterizados y extruidos se reportan en la tabla 7, como se mencionó con anterioridad, como material de referencia se utilizó el compósito (Al<sub>7075</sub> 5Zn0G-M), el cual no fue molido ni se le adicionó grafito, de tal manera que las variaciones en las propiedades mecánicas de los compósitos sintetizados están relacionadas a ésta muestra. Al analizar los resultados, se puede observar que para las muestras provenientes de mezclas de polvos molidos durante 5 h y contenidos de G entre 0.0 y 0.5 % (peso) las propiedades mecánicas no mejoran significativamente e incluso se observa una disminución de las propiedades cuando el contenido de Zn se disminuye a 4.1 y 3.1%, esto es de esperarse debido a que el Zn es el elemento responsable del endurecimiento en ésta aleación, y la disminución en su contenido no es posible compensarla con adiciones de grafito tan bajas (0.5 %). Al aumentar el contenido de grafito a 1.0 y 1.5%, ya se aprecia un incremento considerable en las propiedades mecánicas, el esfuerzo de cedencia ( $\sigma_y$ ) se incrementa un 46 %, el UTS un 18% y la microdureza Vickers ( $\mu\text{HV}$ ) aumenta un 25%, incluso al disminuirse el contenido de Zn, las propiedades obtenidas son superiores.

En los compósitos molidos por 10 h todos presenta mejorías en sus propiedades, y la mejoría obtenida es más significativa, el  $\sigma_y$  se incrementa hasta en un 75.8 %, el UTS un 54.5% y la microdureza hasta en un 65.6%, cabe aclarar que estos valores corresponden a los compósitos con contenidos de Zn de 3.1%, es decir, con 10 h de molienda y adiciones de G, es posible compensar la disminución en el contenido de Zn. La figura 40, muestra las curvas esfuerzo vs deformación para compósitos a 10 h de molienda, 5.1% Zn y diversos contenidos de grafito, es evidente en ésta figura como la resistencia se incrementa conforme el contenido de grafito también aumenta, así mismo, éstas resistencias son mucho mayores en relación a la muestra de referencia. El efecto de endurecimiento en aleaciones base aluminio debido a la adición de grafito ha sido reportado en diferentes trabajos de investigación previos. B. Bostan y col. observaron un incremento en la microdureza de un compósito Al - C fabricado mediante molienda mecánica al adicionarle un 2% de

G [65]. M.I. Flores y col. reportan un incremento de más del 30% de la resistencia mecánica de un compósito al adicionar 1% de G [66]. I. Estrada y col. obtuvieron incrementos del 40% y del 20% en la resistencia a la tensión y la dureza respectivamente en compósitos Al<sub>7075</sub>-C al adicionar 2% de grafito como reforzante [67], en todos estos casos, se ha observado que las partículas de grafito son las responsables del mejoramiento de las propiedades.

Tabla 7. Propiedades mecánicas de los compósitos extruidos en función del tiempo de molienda, contenido de Zn y de G.

Muestra	Tiempo de molienda (h)	$\sigma_y$ (MPa)	Variación (%)	UTS (MPa)	Variación (%)	Microdureza Vickers ( $\mu$ HV)	Variación (%)
Al <sub>7075</sub> 5Zn0G-M	0	256.5	-----	349.5	-----	90.0	-----
Al <sub>7075</sub> 5Zn0.0G	5	280.0	9.2	368.5	5.4	83.0	-7.8
Al <sub>7075</sub> 5Zn0.5G	5	265.5	3.5	330.0	-5.6	92.0	2.2
Al <sub>7075</sub> 5Zn1.0G	5	295.5	15.2	366.0	4.7	97.0	7.8
Al <sub>7075</sub> 5Zn1.5G	5	376.0	46.6	413.0	18.2	113.0	25.6
Al <sub>7075</sub> 4Zn0.0G	5	228.0	-11.1	319.0	-8.7	80.0	-11.1
Al <sub>7075</sub> 4Zn0.5G	5	235.5	-8.2	313.5	-10.3	90.0	0.0
Al <sub>7075</sub> 4Zn1.0G	5	281.5	9.7	344.0	-1.6	97.7	8.6
Al <sub>7075</sub> 4Zn1.5G	5	320.0	24.8	386.0	10.4	111.8	24.2
Al <sub>7075</sub> 3Zn0.0G	5	211.5	-17.5	310.5	-11.2	80.0	-11.1
Al <sub>7075</sub> 3Zn0.5G	5	275.5	7.4	339.0	-3.0	96.0	6.7
Al <sub>7075</sub> 3Zn1.0G	5	288.0	12.3	354.0	1.3	101.0	12.2
Al <sub>7075</sub> 3Zn1.5G	5	302.0	17.7	385.5	10.3	101.5	12.8
Al <sub>7075</sub> 5Zn0.0G	10	365.0	42.3	437.0	25.0	127.0	41.1
Al <sub>7075</sub> 5Zn0.5G	10	305.0	18.9	400.0	14.4	100.0	11.1
Al <sub>7075</sub> 5Zn1.0G	10	382.0	48.9	452.0	29.3	120.0	33.3
Al <sub>7075</sub> 5Zn1.5G	10	446.0	73.9	520.0	48.8	141.0	56.7
Al <sub>7075</sub> 4Zn0.0G	10	315.0	22.8	397.0	13.6	115.0	27.8
Al <sub>7075</sub> 4Zn0.5G	10	360.0	40.4	430.0	23.0	116.0	28.9
Al <sub>7075</sub> 4Zn1.0G	10	362.0	41.1	426.0	21.9	128.0	42.2
Al <sub>7075</sub> 4Zn1.5G	10	428.0	66.9	463.0	32.5	139.0	54.4
Al <sub>7075</sub> 3Zn0.0G	10	305.0	18.9	380.0	8.7	100.0	11.1
Al <sub>7075</sub> 3Zn0.5G	10	390.0	52.0	460.0	31.6	127.0	41.1
Al <sub>7075</sub> 3Zn1.0G	10	389.0	51.7	452.0	29.3	126.0	40.0
Al <sub>7075</sub> 3Zn1.5G	10	451.0	75.8	540.0	54.5	149.0	65.6
Al <sub>7075</sub> -O	0	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	0	435.0	69.6	505.0	44.5	155.0	72.2

Por otro lado, el aumento observado en las propiedades mecánicas al incrementarse el tiempo de molienda es debido; además del incremento en la cantidad de defectos dentro de la red cristalina; a que con mayor tiempo la fase de refuerzo (G) se distribuye de forma homogénea en la matriz. H.T Son y col. encontraron que la resistencia del compósito Al 6061, disminuyó al añadirle 3% de

grafito (G) como fase de refuerzo después de 3 h de molienda; la causa de esto es atribuida a la heterogénea distribución del grafito en la matriz [68]. De ésta manera, para contenidos de Zn y G constantes los mejores resultados se obtienen a tiempos de molienda más largos, esto efecto puede verse en la figura 41, en ella se muestran el esfuerzo de cedencia y el UTS en función del tiempo de molienda (fig. 41 a) y sus correspondientes curvas esfuerzo vs deformación (fig. 41 b).

Adicionalmente, en la tabla 7 se presenta una comparación entre las propiedades mecánicas obtenidas y las reportadas en la literatura para la aleación  $Al_{7075}$  en la condición de recocido O, y envejecido artificial (T6 y T73), como puede verse, los valores reportados para los compósitos son mayores que los de la aleación  $Al_{7075}$  en la condición de recocido y muy similares a los de la condición de envejecido artificialmente (T73), de tal modo que aún puede mejorarse la resistencia de estos materiales mediante un tratamiento térmico posterior.

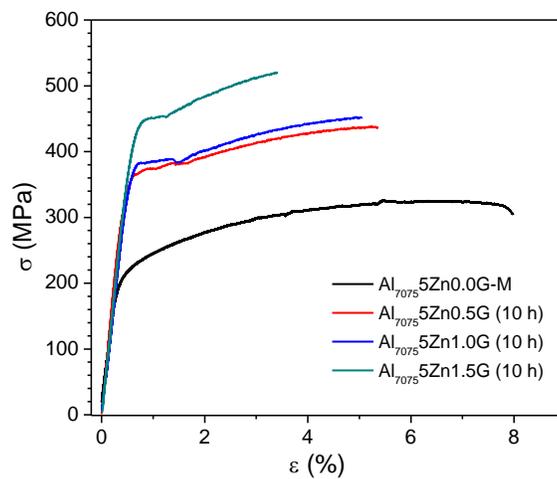


Figura 40. Curvas esfuerzo vs deformación para compósitos con 10 h de molienda, 5.1 % Zn y diferentes contenidos de G.

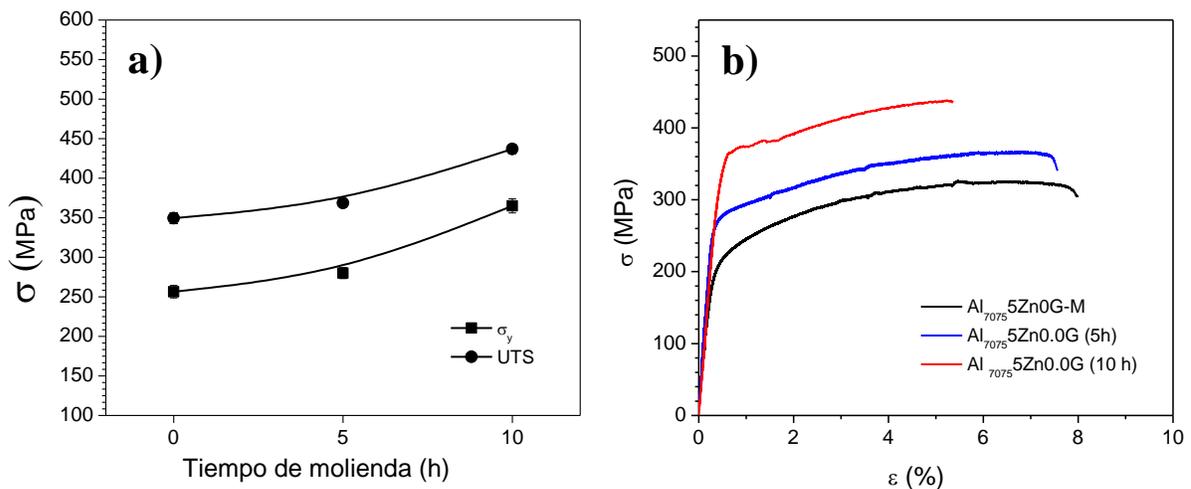


Figura 41. Esfuerzo de cedencia y UTS de compósitos extruidos ( $Al_{7075} 5Zn0.0G$ ), a) en función del tiempo de molienda y b) las correspondientes curvas de esfuerzo vs deformación.

Como puede apreciarse, las propiedades mecánicas de los compósitos obtenidos se incrementan conforme el contenido de Zn, G y el tiempo de molienda de los polvos aumenta, para determinar el efecto que cada una de estas variables tiene sobre las propiedades mecánicas, se realizó un análisis estadístico (gráficos de efectos principales) con los resultados obtenidos, la figura 42 muestra el resultado de dicho análisis, de acuerdo a estos gráficos, las propiedades mecánicas de los compósitos sintetizados, bajo las condiciones de trabajo aquí empleadas, son afectadas en primera instancia por el tiempo de molienda, después por el contenido de G y en menor manera por el contenido de Zn.

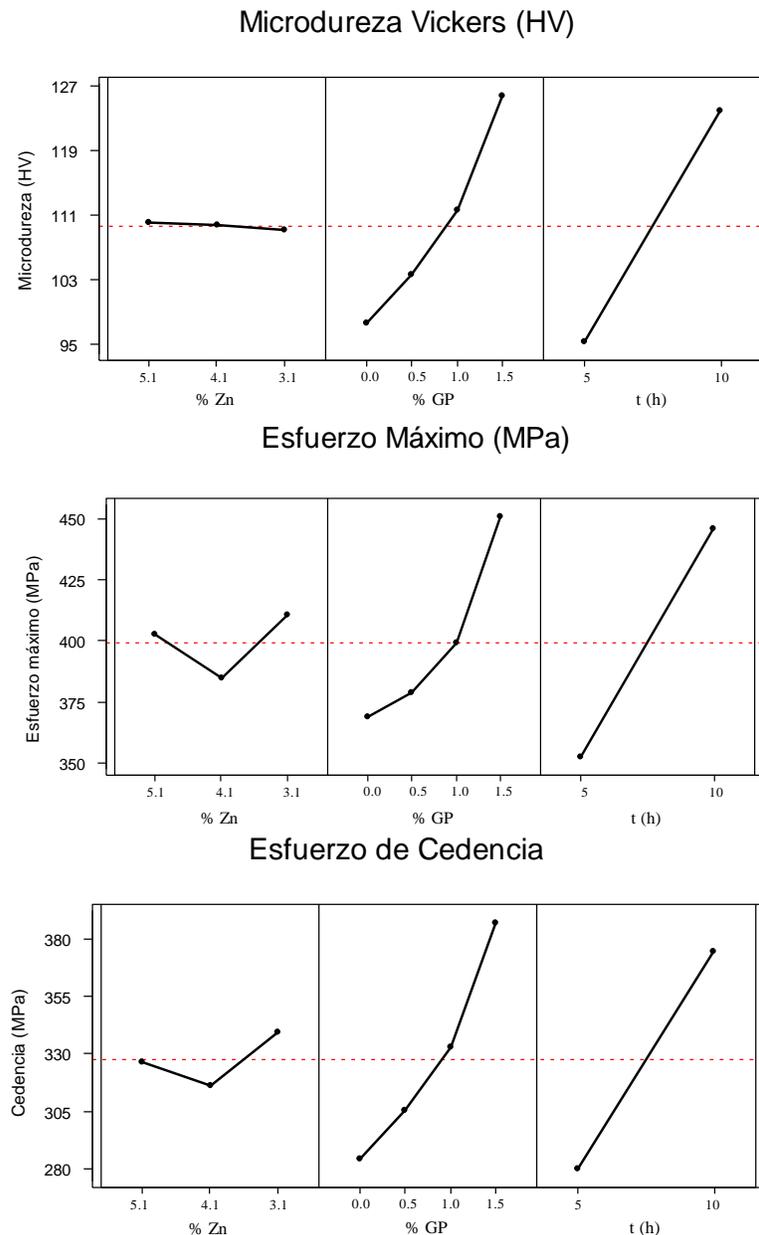


Figura 42. Graficas de efectos principales para los resultados obtenidos de microdureza, esfuerzo de cedencia y esfuerzo máximo

#### 5.2.4 Densidad de los compósitos extruidos

En la tabla 8 se reporta la densidad de los compósitos en condición de extruidos, obtenida mediante el método de Arquímedes, como puede observarse, en general la densidad muestra una tendencia a disminuir conforme el contenido de Zn disminuye fig 43. Debe hacerse notar que esta tendencia es más evidente en los compósitos molidos durante 10 h de, esto es debido a que como se mencionó con anterioridad, a este tiempo, el estado estable parece haberse alcanzado y el proceso de aleación se ha completado, lo cual da origen un material más homogéneo y esto se ve reflejado en las propiedades.

Tabla 8. Densidad de los compósitos extruidos y la relación UTS/densidad.

Muestra	Tiempo de Molienda (h)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Error STD	UTS (Mpa)	Relación (UTS/ρ)
Al <sub>7075</sub> 5Zn0.0G		2.842	0.001	368.5	129.6
Al <sub>7075</sub> 5Zn0.5G	5	2.781	0.002	330	118.7
Al <sub>7075</sub> 5Zn1.0G		2.823	0.003	366	129.7
Al <sub>7075</sub> 5Zn1.5G		2.815	0.001	413	146.7
Al <sub>7075</sub> 4Zn0.0G		2.738	0.003	319	116.5
Al <sub>7075</sub> 4Zn0.5G	5	2.818	0.001	313.5	111.3
Al <sub>7075</sub> 4Zn1.0G		2.670	0.005	344	128.8
Al <sub>7075</sub> 4Zn1.5G		2.802	0.002	386	137.8
Al <sub>7075</sub> 3Zn0.0G		2.780	0.001	310.5	111.7
Al <sub>7075</sub> 3Zn0.5G	5	2.796	0.001	339	121.2
Al <sub>7075</sub> 3Zn1.0G		2.800	0.000	354	126.4
Al <sub>7075</sub> 3Zn1.5G		2.790	0.002	385.5	138.2
Al <sub>7075</sub> 5Zn0.0G		2.845	0.001	437	153.6
Al <sub>7075</sub> 5Zn0.5G	10	2.824	0.006	400	141.6
Al <sub>7075</sub> 5Zn1.0G		2.835	0.000	452	159.5
Al <sub>7075</sub> 5Zn1.5G		2.851	0.001	520	182.4
Al <sub>7075</sub> 4Zn0.0G		2.813	0.001	397	141.1
Al <sub>7075</sub> 4Zn0.5G	10	2.815	0.001	430	152.8
Al <sub>7075</sub> 4Zn1.0G		2.817	0.002	426	151.2
Al <sub>7075</sub> 4Zn1.5G		2.827	0.001	463	163.8
Al <sub>7075</sub> 3Zn0.0G		2.792	0.001	380	136.1
Al <sub>7075</sub> 3Zn0.5G	10	2.806	0.001	460	163.9
Al <sub>7075</sub> 3Zn1.0G		2.803	0.001	452	161.3
Al <sub>7075</sub> 3Zn1.5G		2.825	0.001	540	191.2

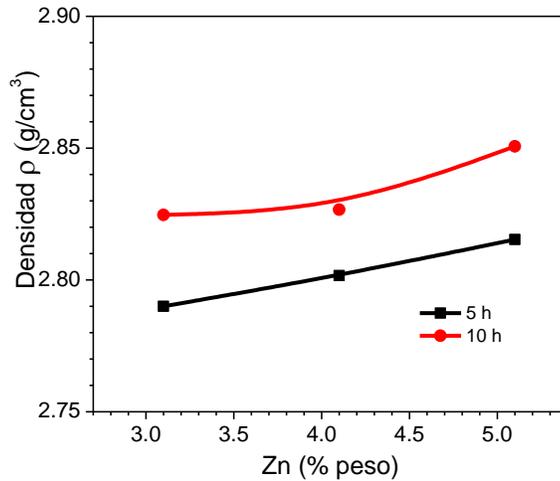


Figura 43. Densidad de los compósitos extruidos, en función del contenido de Zn, previamente molidos durante 5 y 10 h, y con un contenido constante de G (1.5%)

### 5.2.5 Evolución de la relación resistencia/densidad

Uno de los objetivos del presente trabajo es disminuir el contenido de Zn en los compósitos y sustituirlo con adiciones de G, con el objetivo de obtener materiales más resistentes y ligeros, en otras palabras obtener materiales con una relación resistencia/peso mayor. En la figura 44a se muestra el comportamiento de la relación  $UTS/\rho$ , en función del contenido de G para compósitos con un contenido de Zn de 5.1 %, molidos durante 5 y 10 h, como puede verse, a excepción de las muestras con 0.5% de G, el valor de ésta relación aumenta conforme el contenido de G se incrementa, así mismo es de notarse también que ésta es aún mayor en las muestras con 10 h de molienda en comparación con las que fueron molidas durante 5 h. A 10 h de molienda y con los tres contenidos de Zn empleados (5.1, 4.1 y 3.1% peso), la relación  $UTS/\rho$  incrementa su valor a medida que el contenido de G aumenta, fig. 44b.

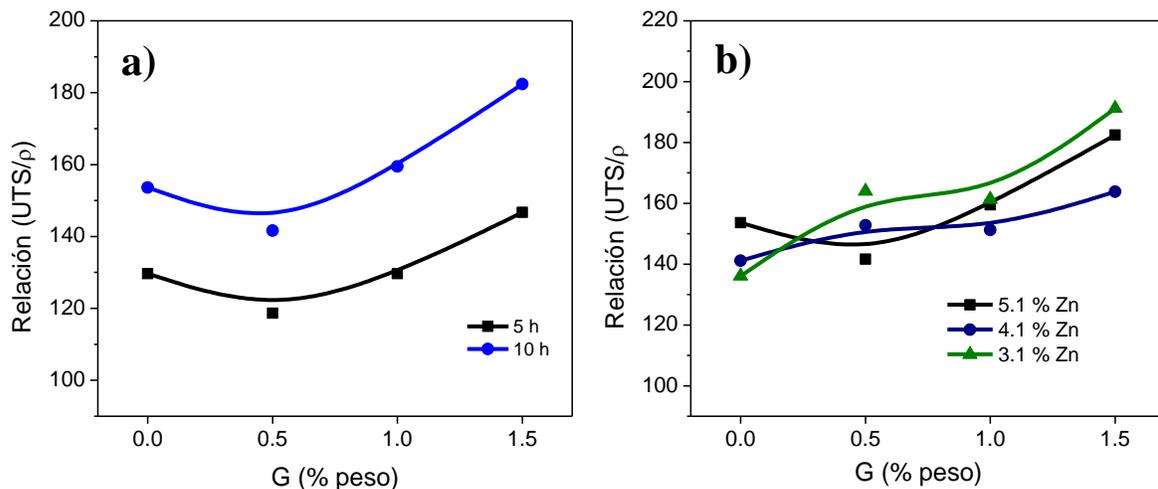


Figura 44. . Relación  $UTS/\rho$ , en función del contenido de G para: a) compósitos con 5.1 % Zn, a 5 y 10 h de molienda y b) a 10 h de molienda y los 3 diferentes contenidos de Zn.

En base a estos resultados puede decirse que el objetivo del presente trabajo ha sido cumplido.

### 5.2.6 Mecanismos de endurecimiento involucrados en el proceso.

El incremento observado en las propiedades mecánicas de los compósitos, es causado por diferentes mecanismos de endurecimiento involucrados en el procesamiento, entre ellos se encuentran: *i)* precipitación de la fase  $MgZn_2$ , *ii)* dispersión de  $Al_2O_3$  durante el proceso de molienda *iii)* inhibición del movimiento de las dislocaciones por nanopartículas de  $MgZn_2$ ,  $Al_4C_3$ , and  $Al_2O_3$ , *iv)* refinamiento del tamaño de grano *v)* formación de la fase  $Al_4C_3$  *vi)* disparidad térmica o thermal mismatch entre la matriz y las partículas de refuerzo.

*i)* como ya se mencionado con anterioridad, en las aleaciones de la serie 7000, el Zn es el elemento causante del endurecimiento debido a la formación del precipitado  $MgZn_2$ , el cual causa deformación en la estructura cristalina e interfiere con el movimiento de las dislocaciones. Aun cuando las condiciones de procesamiento empleadas en el presente trabajo, no están encaminadas a la formación de éste precipitado, su formación, la cual no estuvo controlada, alcanza a ocurrir tal como lo demuestran los patrones de difracción de la figura 25, y tienen una contribución al endurecimiento de los compósitos, para que su presencia fuera de mayor relevancia es necesario someter las muestras a aun tratamiento térmico de envejecimiento, el cual precisamente consiste en favorecer la formación de estos precipitados de forma controlada; *ii)* aunque no se encontró evidencia de la formación del  $Al_2O_3$ , su presencia no se puede evitar debido a que las partículas de polvo de Al elemental tienden a formar de manera espontánea una delgada capa de este óxido sobre su superficie, la cual es quebrada y dispersada dentro de la matriz durante el proceso de molienda [69] produciendo endurecimiento por dispersión y al igual que la fase  $MgZn_2$  puede interferir con el movimiento de las dislocaciones a lo cual se refiere el mecanismo señalado en el inciso *iii)*, de acuerdo a los resultados e imágenes reportadas en este trabajo, los mecanismos de endurecimiento involucrados de mayor importancia son el refinamiento del tamaño de grano, la formación del carburo de aluminio ( $Al_4C_3$ ) y la disparidad térmica, enunciados en los incisos *iv)*, *v)* y *vi)* respectivamente, los cuales se tratan a continuación con mayor amplitud.

*iv)* refinamiento del tamaño de grano. Como se ha observado, a medida que el tiempo de molienda de los polvos se incrementa el tamaño de grano se reduce (fig. 36, 37 y 38), la reducción en el tamaño de grano produce un incremento en el esfuerzo de cedencia y en el esfuerzo máximo o UTS. En la fig. 45 se muestra un gráfico del esfuerzo de cedencia vs tamaño de grano para las muestras  $Al_{7075} 5Zn0G-M$  y la  $Al_{7075} 5Zn0.0G$  después de 5 y 10 h de molienda, en esta figura puede apreciar claramente que las muestras con tamaños de grano más pequeños presentan valores más altos de  $\sigma_y$ . El refinamiento del tamaño de grano es un mecanismo muy conocido en el cual el movimiento de las dislocaciones es detenido por los límites de los granos que actúan como un obstáculo para su movimiento, de esta manera conforme el tamaño de grano disminuye el número de barreras aumenta y por consecuencia, la resistencia del material se incrementan, este comportamiento observado está de acuerdo con lo descrito por la relación de Hall-Petch, la cual muestra la dependencia que existe entre el esfuerzo de cedencia y el tamaño de grano y se define de la siguiente manera [41]:

$$\sigma_y = \sigma_i + KD^{-1/2} \quad (1)$$

donde  $\sigma_y$  = es el esfuerzo de cedencia,  $\sigma_i$  = es el esfuerzo de fricción, y representa la resistencia de la celda cristalina al movimiento de las dislocaciones;  $K$  = es una constante, la cual representa la contribución en la dureza relacionada a los límites de grano, y  $D$  = diámetro promedio de los granos.

Con los resultados de tamaño de grano obtenidos mediante EBSD reportados en la tabla 6, se realizó un gráfico del esfuerzo de cedencia vs el  $D^{-1/2}$ , fig. 46, a partir de ésta figura, puede notarse que  $\sigma_y$  exhibe un comportamiento lineal con  $D^{-1/2}$ , los resultados del análisis de regresión efectuados sobre los datos  $\sigma_y$ -  $D^{-1/2}$ , tabla 9, muestran que el efecto de endurecimiento de los límites de grano expresados por  $K$  incrementan conforme se incrementa el tiempo de molienda. Este comportamiento muestra el efecto de endurecimiento debido al refinamiento del tamaño de grano provocado por la molienda mecánica.

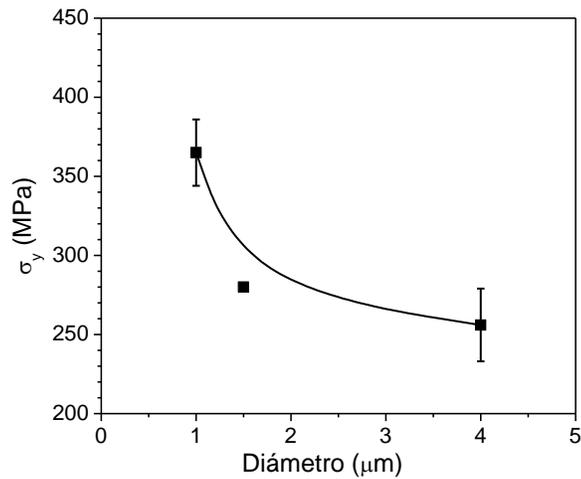


Figura 45. Esfuerzo de cedencia en función del tiempo de molienda para las muestras Al<sub>7075</sub> 5Zn0G-M (referencia) y la Al<sub>7075</sub> 5Zn0.0G molida a 5 y 10 h.

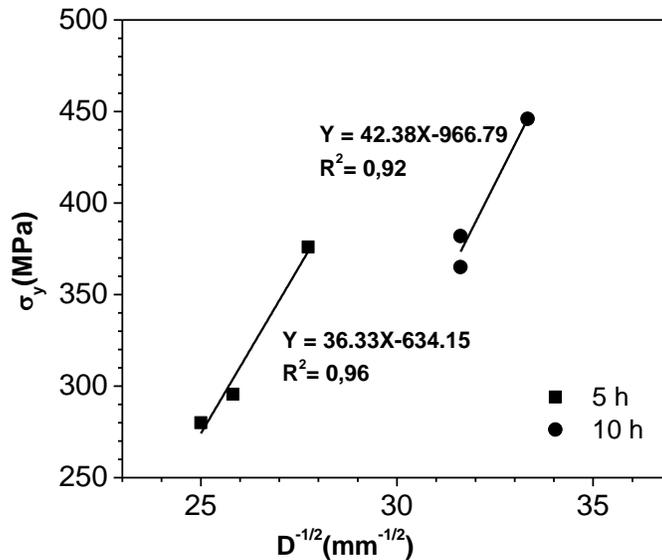


Figura 46. Gráficos  $\sigma_y$  vs  $D^{-1/2}$  de muestras Al<sub>7075</sub> 5Zn0.0G molidas durante 5 y 10 h

Tabla 9. Efecto del tiempo de molienda sobre  $\sigma_i$  y K de la ecuación de Hall-Petch

Tiempo de molienda (h)	$\sigma_i$ (MPa)	K (MPa· $\mu\text{m}^{1/2}$ )	R <sup>2</sup>
5	-634.15	36.331	0.979
10	-966.8	42.384	0.960

Por otro lado, las propiedades mecánicas son también afectadas por el grafito en dos formas: por la formación del  $\text{Al}_4\text{C}_3$  y por la disparidad térmica o thermal mismatch provocada por la diferencia de los coeficientes de expansión térmica entre el Al (CTE=  $23.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) y el G (CTE  $\sim 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), originado por el calentamiento y enfriamiento durante la sinterización y extrusión. La evidencia de la formación y dispersión del  $\text{Al}_4\text{C}_3$  en la matriz de Al después de la extrusión, se presenta en las figuras 34 y 35, como puede observarse en ellas, el ancho de esta fase es de alrededor de 20 nm con una longitud aproximada de 140 nm, I.C. Barlow y col. reportan la formación de partículas finas de esta fase con longitudes entre 80-120 nm en una aleación de Al-Li-Mg-C-TiO<sub>2</sub>, después de ser extruida [70], esta es una fase muy dura, posee una dureza entre 1000 y 14000 HV [71] lo cual es entre 10 y 17 veces mayor que la dureza de la matriz (tabla 7) y ha sido ampliamente reportado que la presencia de éste carburo tiene una importante efecto de endurecimiento sobre la matriz debido a la distorsión en la red que provoca y a que puede actuar como una barrera para el movimiento de las dislocaciones ([65] [57] [63]). La evidencia de la interacción entre las dislocaciones y el  $\text{Al}_4\text{C}_3$  se muestra en la figura 47, en ésta figura pueden apreciarse las líneas de dislocaciones; flechas punteadas; acumuladas en la interface matriz-carburo.

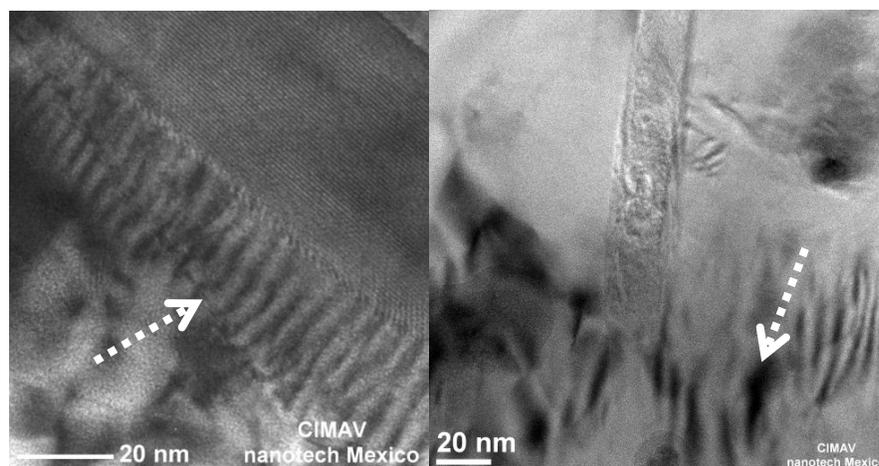


Figura 47. Imagen de TEM en campo claro de una muestra de compuesto extruida, donde se muestra la interacción del carburo de aluminio ( $\text{Al}_4\text{C}_3$ ) y las dislocaciones (flechas punteadas).

Sin embargo, no todo el G contenido en la matriz reacciona con el aluminio para formar el carburo, el grafito que queda sin reaccionar se encuentra disperso en la matriz, la figura 49 muestra una imagen de MEB de emisión de campo del compuesto  $Al_{70}Zn_{1.0}G$  con 10 h de molienda, en ella se aprecia una partícula de grafito inmersa en la matriz, ésta partícula tiene una forma irregular y está completamente embebida en la matriz y muestra una buena adherencia a ella. Resulta claro entonces que solo una parte del G adicionado reacciona con el aluminio, el grafito que queda sin reaccionar puede verse disperso en la matriz, de tal manera que la otra forma en que el G afecta a las propiedades mecánicas es debido a la disparidad térmica o thermal mismatch, la cual produce un incremento en la densidad de dislocaciones entre la matriz y las partículas de grafito [72] [73] [74], de acuerdo al modelo de punzonamiento prismático (prismatic punching model) propuesto por R. J. Arsenault y col., existe un punzonamiento por parte de la partícula de refuerzo hacia la matriz, con lo cual se genera un incremento en la densidad de dislocaciones, este modelo predice que para una fracción en volumen de partículas de refuerzo constante, la densidad de dislocaciones disminuye al aumentar el tamaño de partícula; o de otra manera, una disminución del tamaño de partícula de G genera un incremento en la densidad de dislocaciones.

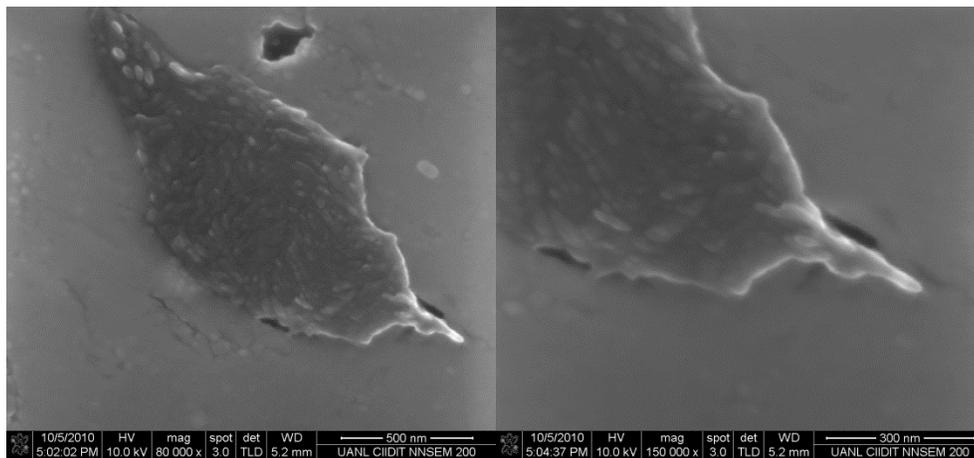


Figura 48. Micrografía de MEB, del compuesto  $Al_{70}Zn_{1.0}G$  en condición de extruido, en ella se puede ver la morfología de una partícula de G embebida en la matriz

La densidad de dislocaciones debido a la disparidad térmica puede representarse mediante la siguiente ecuación:

$$\rho = 8A\varepsilon/(bt(1-A)) \quad (2)$$

donde: A = fracción en volumen del reforzante (G);  $\varepsilon$  = deformación térmica; b = vector de Burgers, t = es la dimensión más pequeña de la partícula. De acuerdo a esta ecuación, puede verse que la densidad de dislocaciones es inversamente proporcional al tamaño de partícula de refuerzo, de tal manera que tamaños de partícula más pequeños originan un incremento en la densidad de dislocaciones. La densidad de dislocaciones está relacionada con la resistencia, de tal manera que un incremento en la cantidad de estas, genera un incremento en la resistencia, la relación entre la densidad de dislocaciones y el esfuerzo de cedencia puede describirse de la siguiente manera:

$$\Delta\sigma_y = \alpha\mu b\rho^{1/2} \quad (3)$$

dónde  $\Delta\sigma$  = incremento en el esfuerzo de cedencia,  $\alpha$  = constante (1.25 para Al) [75],  $\mu$  = módulo de corte ( $26 \times 10^3$  MPa para Al)  $b$  = vector de Burgers y  $\rho$  = la densidad de dislocaciones. La figura 54 muestra un cálculo teórico del esfuerzo de cedencia en función del tamaño de partícula de grafito, en un rango de tamaños de partícula similar al del grafito que fue añadido inicialmente a los compósitos (0.5 – 50  $\mu\text{m}$ ), como puede verse, con tamaños de partícula menores se obtiene un esfuerzo de cedencia más alto, por otro lado, después de la molienda el grafito dispersado dentro de la matriz está en el rango de 0.5- 3.0  $\mu\text{m}$ , (fig. 55), la contribución que puede tener al endurecimiento de los compósitos es del orden de 20 – 30 MPa (fig. 49)

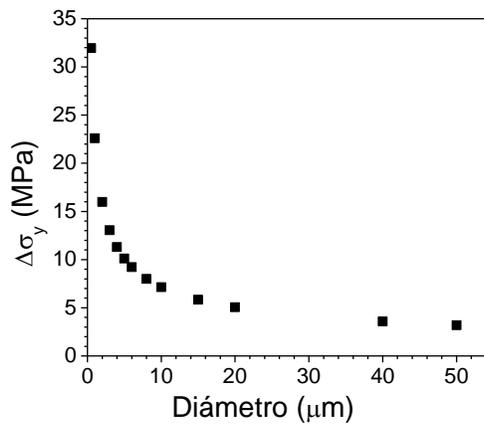


Figura 49. Incremento del esfuerzo de cedencia, en función del tamaño de partícula de G

Todos estos mecanismos de endurecimiento en conjunto han provocado el incremento observado en las propiedades mecánicas de los diferentes compósitos sintetizados durante este trabajo. Lo cual deja de manifiesto la posibilidad de emplear partículas de G como agente de refuerzo de la aleación Al7075.

## 6 Sumario de conclusiones

- Se prepararon compósitos Al<sub>7075</sub>-G mediante aleado mecánico, y extrusión en caliente.
- Mediante éste proceso fue posible obtener de manera simultánea, el refinamiento de grano, la incorporación de los elementos de aleación y la homogénea distribución del G dentro de la matriz de Al.
- El proceso de aleado mecánico se completó después de 10 h.
- Durante la molienda se obtuvieron materiales nanoestructurados (polvos de molienda), los cuales presentaron un tamaño de cristalita <50 nm.
- Los resultados experimentales mostraron que la resistencia y la dureza de los compósitos extruidos se incrementan, conforme aumenta el contenido de G y el tiempo de molienda de forma directa.
- Los principales mecanismos causantes del incremento de las propiedades mecánicas son el tiempo de molienda, la formación del Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> y el incremento en la densidad de dislocaciones debido a la disparidad térmica (thermal mismatch).
- La formación del carburo de aluminio Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> mediante la reacción del G añadido y el Al, se lleva a cabo durante la sinterización y extrusión.
- Después de la extrusión en caliente los compósitos presentan una ligera recristalización y el tamaño de grano crece a nivel de unas cuantas micras.
- La densidad en los polvos de molienda, así como en las muestras extruidas, disminuye conforme el contenido de Zn disminuye.
- La relación UTS/densidad se incrementa conforme el contenido de G y el tiempo de molienda se incrementan, aun cuando el contenido de Zn se disminuye
- En base a los resultados obtenidos, puede concluirse que el G puede utilizarse como fase de refuerzo en la aleación Al7075

## 7 Bibliografía

- [1] Handbook of Materials Selection, 2002.
- [2] ASM Handbook, volume 2, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, 1992.
- [3] ASM Handbook, Composite, vol. Volume 21, 2001.
- [4] The Metals Handbook Desk Edition, 1998.
- [5] P. K. Rohatgi, «Metal-matrix Composites,» 1993.
- [6] A. Mortensen y J. Llorca, «Metal Matrix Composites,» 2010.
- [7] H. Hofmann, «Advanced nanomaterials, Cours support,» 2009.
- [8] C. Suryanarayana, «The structure and properties of nanocrystalline materials: Issues and concerns,» *JOM*, vol. 54, 2002.
- [9] International, ASM, Metals Handbook, desk edition.
- [10] K. U. Kainer, «Metal Matrix Composites, Custom-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering,» 2006.
- [11] N. Chawla y K. K. Chawla, Metal Matrix Composites, 2006.
- [12] R. Mehrabian, R. G. Riek y M. C. Flemings, «Preparation and Casting of Metal-Particulate Non-Metal Composites,» *Metallurgical Transaction*, vol. 5, 1974.
- [13] A. Sato y R. Mehrabian, «Aluminum Matrix Composites: Fabrication and Properties,» *Metallurgical Transactions B*, vol. 7, 1976.
- [14] R. B. Bhagat, «High pressure infiltration casting: manufacturing net shape composites with a unique interface,» *Materials Science and Engineering: A*, vol. 144, 1991.
- [15] U. S. Pillai, B. C. Pai, V. S. Kelukutty y K. G. Satyanarayana, «Pressure die cast graphite dispersed Al-Si-Mg alloy matrix composites,» *Materials Science and Engineering: A*, vol. 169, 1993.
- [16] U. A. Curle y L. Ivanchev, «Wear of semi-solid rheocast SiCp/Al metal matrix composites,» *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 20, 2010.
- [17] P. Won-Jo, M. A. Hossian, C. Yong-Burn, P. Sung-Ho y H. Sun-Chul, «A study on the manufacturing conditions of metal matrix composites by low pressure infiltration process,» *Journal of Mechanical Science and Technology*, vol. 21, 2007.
- [18] L. A. Dobrzański, M. Kremzer, A. J. Nowak y A. Nagel, «Aluminium matrix composites fabricated by infiltration method,» *Archives of Materials Science and Engineering*, vol. 36, 2009.
- [19] J. B. Fogagnolo, M. H. Robert, E. M. Ruiz-Navas y J. M. Torralba, «6061 Al reinforced with zirconium diboride particles processed by conventional powder metallurgy and mechanical alloying,» *Journal of Materials Science*, vol. 39, 2004.
- [20] Y. B. Liu, S. C. Lim, L. Lu y M. O. Lai, «Recent development in the fabrication of metal matrix-particulate composites using powder metallurgy techniques,» *Journal of Materials Science*, vol. 29, 1994.
- [21] C. Suryanarayana, «Mechanical alloying and milling,» *Progress in Materials Science*, vol. 46, 2001.
- [22] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, New York: Marcel Dekker, 2004.
- [23] M. S. El-Eskandarany, Mechanical alloying for fabrication of advanced engineering materials, Noyes Publications / William Andrew Publishing, 2001.
- [24] J. S. Benjamin y T. E. Volin, «The Mechanism of Mechanical Alloying,» *Metallurgical Transactions*, vol. 5, 1974.

- [25] J. B. Fogagnolo, F. Velasco, M. H. Robert y J. M. Torralba, «Effect of mechanical alloying on the morphology, microstructure and properties of aluminium matrix composite powders,» *Materials Science and Engineering: A*, vol. 342, 2003.
- [26] R. M. Davis, B. McDermott y C. C. Koch, «Mechanical alloying of brittle materials,» *Metallurgical Transactions A*, vol. 19, 1988.
- [27] C. L. De castro y B. S. Mitchell, «Nanoparticles from Mechanical Attrition,» de *Synthesis, Functionalization and Surface Treatment of Nanoparticles*, American Scientific Publishers, 2002.
- [28] Y. Chen, M. Bibole, R. Le Hazif y G. Martin, «Ball-milling-induced amorphization in NixZry compounds: A parametric study,» *Physical review. B, Condensed matter*, vol. 48, 1993.
- [29] C. C. Koch, *Nanostructured Materials, Processing, Properties, and Applications*, William Andrew Publishing, 2007.
- [30] M. Galanty, P. Kazanowski, P. Kansuwan y W. Z. Misiolek, «Consolidation of metal powders during the extrusion process,» *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 125, 2002.
- [31] R. German, *Fundamentals of sintering*, ASM Ceramic and Glass, vol. 4, 2003.
- [32] R. Raj, «Analysis of the Sintering Pressure,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 70, 1987.
- [33] R. W. Siegel, de *Materials Interfaces: Atomic Level Structure and Properties*, London, Chapman and Hall, 1992.
- [34] R. A. Andrievski, «Thermal stability of nanomaterials,» *Russian Chemical Reviews*, vol. 71, 2002.
- [35] F. Zhou, X. Z. Liao, Y. T. Zhu, S. Dallek y E. J. Lavernia, «Microstructural evolution during recovery and recrystallization of a nanocrystalline Al-Mg alloy prepared by cryogenic ball milling,» *Acta Materialia*, vol. 51, 2003.
- [36] T. Lin, C. Tan, B. Liu y A. McDonald, «Microstructure of AA2024-SiC nanostructured metal matrix composites,» *Journal of Materials Science*, vol. 43, 2008.
- [37] P. Saha, «Fundamentals of extrusion,» de *Aluminum Extrusion Technology*, ASM International, 2000.
- [38] G. Fang, J. Zhou y J. Duszczuk, «Extrusion of 7075 aluminium alloy through double-pocket dies to manufacture a complex profile,» *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 209, 2009.
- [39] V. V. Zakharov, «Scientific Aspects of Deformability of Aluminum Alloys During Extrusion,» *Advanced Performance Materials*, vol. 2, 1995.
- [40] D. C. J. William, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, John Wiley & Sons, 2002.
- [41] G. E. Dieter, *Mechanical Metallurgy*, McGraw-Hill, 1988.
- [42] B. D. Cullity y S. R. Stock, *Elements of X-Ray diffraction*, Prentice Hall, 2011.
- [43] G. K. Williamson y W. H. Hall, «X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram,» *Acta Metallurgica*, vol. 1, 1953.
- [44] R. A. Ristau, *Transmission Electron Microscope Primary Training*, Institute of Materials Science University of Connecticut, 2012.
- [45] C. B. C. David B. Williams, *Transmission Electron Microscopy A Textbook for Materials Science*, Springer Science, Business Media, 2009.
- [46] D. H. Mesa-Grajales, «Principios y aplicaciones de la técnica de difracción de electrones retro-proyectados (EBSD, Electron Back-Scattering Diffraction),» *Informador Técnico*, vol. 74, 2010.
- [47] T. Maitland y S. Sitzman, «Electron Backscatter Diffraction (EBSD), Technique and Materials, Characterization Examples,» de *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, Springer New York, 2007.
- [48] S. N. Bhavsar, S. Aravindan y R. Venkateswara, «A Critical Review on Microtools Fabrication by Focused Ion Beam (FIB) Technology,» de *Proceedings of the World Congress on Engineering 2009*, London, U.K.,

2009.

- [49] L. A. Giannuzi y F. A. Stevie, «A review of focused ion beam milling techniques for TEM specimen preparation,» *Micron*, vol. 30, 1999.
- [50] H. Ahamed y V. Senthilkumar, «Role of nanosize reinforcement and milling on the synthesis of nanocrystalline aluminium alloy composites by mechanical alloying,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 505, 2010.
- [51] C. C. Koch, «Materials Synthesis by Mechanical Alloying,» *Annual Review of Materials Science*, vol. 19, 1989.
- [52] V. Uvarov y I. Popov, «Metrological characterization of X-ray diffraction methods for determination of crystallite size in nano-scale materials,» *Materials Characterization*, vol. 58, 2007.
- [53] Z. R. Hesabi, A. Simchi y S. M. Seyed Reihani, «Structural evolution during mechanical milling of nanometric and micrometric Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reinforced Al matrix composites,» *Materials Science and Engineering: A*, vol. 428, 2006.
- [54] M. Herrmann, W. Engel y H. Gibel, «Micro strain in HMX investigated with powder X- ray diffraction and correlation with the mechanical sensitivity,» *Advances in X-ray Analysis*, vol. 45, 2002.
- [55] R. Deaquino-Lara, I. Estrada-Guel, G. Hinojosa-Ruiz y R. Flores-Campos, «Synthesis of Aluminum Alloy 7075-graphite Composites by Milling,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509S, 2011.
- [56] L. F. Mondolfo, *Aluminum Alloys: Structure and Properties*, Boston, MA: Butterworth & Co Ltd, 1976.
- [57] M. Besterçi, «Preparation, microstructure and properties of Al–Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> system produced by mechanical alloying,» *Materials and Design*, vol. 27, 2006.
- [58] Y. Zhou y Z. Q. Li, «Structural characterization of a mechanical alloyed Al–C mixture,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 414, 2006.
- [59] N. Q. Wu, J. M. Wu, G. X. Wang y Z. Z. Li, «Amorphization in the Al-C system by mechanical alloying,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 260, 1997.
- [60] M. Varchola, M. Besterçi y K. Sulleiová, «Mechanical alloying Al-C system and its stability,» *Materials Engineering*, vol. 16, 2009.
- [61] M. Besterçi y L. Parilák, «Microstructure and mechanical properties of Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> materials,» de *Metallic Materials with High Structural Efficiency*, 2002.
- [62] Y. Ozcatalbas, «Investigation of the machinability behaviour of Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> reinforced Al-based composite produced by mechanical alloying technique,» *Composites Science and Technology*, vol. 63, 2003.
- [63] A. Halil, «Production and characterization of in situ Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> reinforced aluminum-based composite produced by mechanical alloying technique,» *Materials & Design*, vol. 25, 2004.
- [64] F. J. Humphreys y M. Hatherly, *Recrystallization and related annealing phenomena*, ELSEVIER, 2004.
- [65] B. Bostan, A. T. Ozdemir y A. Kalkani, «Microstructure characteristics in Al-C system after mechanical alloying and high temperature treatment,» *Powder Metallurgy*, vol. 47, 2004.
- [66] M. I. Flores-Zamora, I. Estrada-Guel, J. González-Hernández, M. Miki-Yoshida y R. Martínez-Sánchez, «Aluminum–graphite composite produced by mechanical milling and hot extrusion,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 434, 2007.
- [67] I. Estrada-Guel, C. Carreño-Gallardo, D. C. Mendoza-Ruiz, E. S. Rocha-Rangel y R. Martínez-Sánchez, «Graphite nanoparticle dispersion in 7075 aluminum alloy by means of mechanical alloying,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 483, 209.
- [68] H. T. Son, T. S. Kim, C. Suryanarana y B. S. Chun, «Homogeneous dispersion of graphite in a 6061 aluminum alloy by ball milling,» *Materials Science and Engineering*, vol. A348, 2003.

- [69] M. Besterçi, J. Ivan, L. Pesek, O. Velgosová y P. Hvizdos, «Damage mechanism of Al-12Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>,» *Materials letters*, vol. 58, 2004.
- [70] I. C. Barlow, H. Jones y W. M. Rainforth, «The effects of dislocations and grain boundaries on the coarsening Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> dispersoids at 600°C in two mechanically alloyed Al-Ti-O-C based material,» *Scripta materialia*, vol. 44, 2001.
- [71] L. Pesek, M. Besterçi y P. Zubko, «Local mechanical properties of phases in Al-Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> mechanical alloyed system measured by depth sensing indentation technique,» *International Journal of Materials and Product Technology*, vol. 40, 2011.
- [72] R. George, K. T. Kashyap, R. Rahul y S. Yamdagni, «Strengthening in carbon nanotube/aluminium (CNT/Al) composites.,» *Scripta Materialia*, vol. 53, 2005.
- [73] R. J. Arsenault y N. Shi, «Dislocation generation due to differences between the coefficients of thermal expansion,» *Materials Science and Engineering*, vol. 81, 1986.
- [74] N. Shi, M. M. Bourke, J. A. Goldstone y R. J. Arsenault, «Relaxation of thermal mismatch in discontinuously reinforced composites,» de *Micromechanics of Advanced Materials*, 1995.
- [75] N. Hansen, «The effect of grain size and strain on the tensile flow stress of aluminium at room temperature,» *Acta Metallurgica*, vol. 25, 1977.