



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS

“Síntesis de un nanocompósito Al7075-grafito mediante
aleado mecánico y extrusión en caliente”

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

M.C. ROGELIO DEQUINO LARA

Directores de Tesis

DR. ROBERTO MARTÍNEZ SÁNCHEZ

DRA. GLORIA HINOJOSA RUIZ

CHIHUAHUA, CHIH. ABRIL DE 2016

Índice

RESUMEN.....	1
1 Introducción.....	2
2 Antecedentes.....	4
2.1 Materiales compuestos (compósitos).....	4
2.1.1 Generalidades.....	4
2.1.2 Compósitos de matriz metálica.....	5
2.2 Nanocompósitos.....	5
2.3 Métodos de fabricación de compósitos de matriz metálica (CMM).....	6
2.4 Aleado mecánico (AM).....	6
2.4.1 Generalidades.....	6
2.4.2 Etapas del aleado mecánico.....	8
2.4.3 Evolución del tamaño de partícula durante AM.....	9
2.4.4 Molienda de componentes dúctil-frágil.....	10
2.4.5 Tipos de molino.....	10
2.4.5.1 Molino agitador SPEX.....	11
2.4.5.2 Molino de bolas planetario.....	12
2.4.5.3 Molino atricionador.....	12
2.4.6 Variables principales del proceso de molienda.....	13
2.4.6.1 Tipo de molino.....	14
2.4.6.2 Contenedor de molienda.....	14
2.4.6.3 Energía de molienda/velocidad.....	14
2.4.6.4 Tiempo de molienda.....	15
2.4.6.5 Medio de molienda (bolas).....	15
2.4.6.6 Relación bolas-polvo.....	16
2.4.6.7 Nivel de llenado del contenedor.....	16
2.4.6.8 Atmósfera de molienda.....	16
2.4.6.9 Agente de control de proceso.....	17
2.4.6.10 Temperatura de molienda.....	17
2.4.7 Formación de materiales nanocristalinos mediante molienda.....	17
2.5 Consolidación de los polvos de molienda (procesamiento post molienda).....	18
2.5.1 Compactación en frío.....	18

2.5.2	Sinterización en estado sólido.....	19
2.5.3	Estabilidad térmica de los materiales nanoestructurados.....	21
2.5.4	Extrusión.....	22
2.5.4.1	Relación de extrusión.....	22
2.5.4.2	Temperatura de extrusión.....	23
2.5.4.3	Velocidad de extrusión.....	24
2.5.4.4	Esfuerzo de flujo del material.....	24
2.6	Técnicas de caracterización empleadas de los compósitos.....	24
2.6.1	Determinación del tamaño de cristalita en polvos de molienda mediante difracción de rayos X (DRX).....	25
2.6.2	Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	26
2.6.2.1	Modos de formación de la imagen mediante MET.....	26
2.6.3	Microscopio electrónico de barrido (MEB).....	29
2.6.4	Difracción de electrones retrodispersados (EBSD).....	29
2.6.5	Técnica FIB Lift Out para la preparación de muestras para MET.....	31
3	Justificación.....	33
4	Objetivo general.....	34
4.1	Objetivos particulares.....	34
5	Materiales y métodos.....	35
5.1	Materiales de inicio.....	35
5.2	Variables.....	35
5.3	Procedimiento experimental.....	35
5.3.1	Molienda mecánica.....	36
5.3.2	Consolidación.....	36
5.3.3	Sinterización.....	36
5.3.4	Extrusión en caliente.....	36
5.4	Técnicas de caracterización.....	36
5.4.1	Microdureza Vickers (μ HV).....	36
5.4.2	Pruebas de resistencia a la tensión.....	37
5.4.3	Difracción de Rayos X (DRX).....	37
5.4.4	Microscopía electrónica.....	37
6	Resultados y discusión.....	38
6.1	Proceso de aleado mecánico (AM).....	38

6.1.1	Evolución de la morfología de las partículas de polvo durante el aleado mecánico.....	39
6.1.2	Refinamiento del tamaño de cristalita	40
6.1.3	Efecto del grafito en el proceso de aleado mecánico.....	44
6.1.4	Efecto del contenido de Zn y grafito sobre la densidad de los compósitos.....	44
6.1.5	Microdureza de los compósitos	45
6.2	Compósitos extruidos	49
6.2.1	Microestructura de los compósitos extruidos.	49
6.2.2	Evolución del tamaño de grano en los compósitos.....	51
6.2.3	Propiedades mecánicas	55
6.2.4	Densidad de los compósitos extruidos.....	60
6.2.5	Evolución de la relación resistencia/densidad	61
6.2.6	Mecanismos de endurecimiento involucrados en el proceso.....	62
7	Sumario de conclusiones.....	68
8	Bibliografía.....	69

RESUMEN

El presente trabajo está enfocado en la fabricación de compósitos basados en la aleación Al 7075 mediante la técnica de aleado mecánico y extrusión en caliente y utilizando como material de inicio polvos elementales puros. El proceso de aleado mecánico se llevó a cabo en un molino atricionador horizontal (ZIMOLOYER). 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), como agente de refuerzo se utilizaron partículas finas de grafito (G).

El contenido de Zn; principal elemento aleante de la Al7075; se disminuyó, dicha disminución fue compensada con la adición de diversas cantidades de partículas de grafito con el objetivo de obtener un material más ligero y con mejores propiedades. Se emplearon 3 contenidos de Zn, 5.1, 4.1 y 3.1%, 4 contenidos de grafito (G), 0.0, 0.5, 1.0 y 1.5, % peso y se utilizaron tres tiempos de procesamiento para el aleado mecánico 0, 5 y 10 h.

Los productos resultantes del aleado mecánico (polvos), se analizaron mediante las técnicas de DRX, MEB, MET y se determinó su densidad. En base a los resultados obtenidos puede apreciarse que el proceso de aleado mecánico y la formación del compósito Al7075-G se llevan a cabo en su totalidad después de 10 h de molienda y que con este método de procesamiento se obtiene un material nanoestructurado, en el cual, después de 5 h el tamaño de cristalita obtenido es menor a 50 nm.

Después del aleado mecánico, los polvos de los compósitos fueron sinterizados y extruidos en caliente, la caracterización en estas condiciones se realizó mediante las técnicas de DRX, MEB, EBSD, MET, microdureza y ensayo de tensión. De acuerdo a los resultados obtenidos se encontró que las propiedades mecánicas (σ_y , σ_{max} y la microdureza), mejoran conforme aumenta el contenido de grafito y el tiempo de molienda. Dicha mejoría es más notoria en las muestras sintetizadas con 10 h de procesamiento, para este caso, σ_y se incrementa hasta en un 75.8 %, el UTS un 54.5% y la microdureza hasta en un 65.6. Es de notarse que los valores de UTS obtenidos en estas condiciones, son muy similares a los que se reportan en la literatura para esta aleación en la condición de envejecido artificial (T73).

Se observó también que durante las etapas de sinterización y extrusión en los compósitos tiene lugar la formación de la fase Al_4C_3 , y una recristalización y crecimiento de grano, de tal manera que el tamaño de grano obtenido es de 4, 1.5 y 1.0 μm , en muestras provenientes de polvos previamente molidos durante 0, 5 y 10 h respectivamente.

Por otro lado, se encontró que la densidad de estos materiales disminuye a medida que el contenido de Zn es menor, mientras que la relación UTS/densidad se incrementa de manera considerable en función del tiempo de molienda y del contenido de G.

Como responsables del incremento en las propiedades mecánicas observado, se proponen 3 mecanismos de endurecimiento: 1) refinamiento del tamaño de grano debido al proceso de molienda, 2) formación de la fase nanométrica Al_4C_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 y el G.

1 Introducción

Los materiales nanocristalinos, mejor conocidos como materiales nanoestructurados (MN), se caracterizan por tener principalmente granos con tamaño menores a 100 nm (típicamente en el rango de ~1 a 50 nm) [1-2] y de acuerdo a la forma de sus cristalitas o granos los MN se clasifican en 4 categorías: a) agregados atómicos o polvos con dimensión cero, b) estructuras laminares o en multicapas en una dimensión, c) recubrimientos de grano nanométrico en dos dimensiones y d) materiales nanoestructurados compuestos de granos equiaxiales nanométricos [3]. Este tipo de materiales presentan propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas y magnéticas superiores, a menudo únicas comparadas con los materiales policristalinos convencionales; en los últimos años han llamado poderosamente la atención y se espera que tengan un rol clave en las siguientes generaciones de la humanidad.

El origen de esto radica en que las propiedades de un material están definidas por una "escala de longitud" específica normalmente en la dimensión de nanómetros (nm). Dado que muchas propiedades dependen de cómo se comporten los electrones que se mueven en su seno o de cómo estén ordenados los átomos en la materia, de tal manera que si el tamaño físico del material se reduce por debajo de esta escala de longitud, sus propiedades cambian y se vuelven sensibles al tamaño y forma [4-5]. Así mismo, en un material nanoestructurado la proporción de átomos en la superficie con respecto al interior es con mucho más alta que en materiales de tamaño más elevado, poseen una gran área superficial y tienen por tanto una relación área superficial/volumen mucho mayor que la de los materiales policristalinos convencionales, estas características dan origen a novedosas propiedades mecánicas entre las cuales se pueden destacar las siguientes:

- a) Mayor dureza y resistencia mecánica. Es ampliamente conocido que los límites de grano pueden actuar como barreras al movimiento de las dislocaciones, de tal manera que en un material con tamaño de grano muy pequeño, existirá una mayor cantidad de límites de grano y por tanto una mayor cantidad de obstáculos que impedirán el desplazamiento de las dislocaciones, esto causa endurecimiento y aumento de la resistencia en los materiales (efecto Hall-Petch).
- b) Superplasticidad. Debajo de un valor crítico del tamaño de grano (10 nm aproximadamente) el efecto de endurecimiento debido a la reducción del tamaño de grano (efecto Hall-Petch) se invierte, y se ha atribuido a que la deformación plástica se localiza en la región interfacial y no existe deformación intragranular, este fenómeno da origen a que los materiales presenten superplasticidad a temperaturas mucho más bajas y velocidades de deformación más altas.

Estas propiedades tienen un potencial de alto impacto en diversas áreas y son motivo de gran cantidad de trabajos de investigación.

Uno de los métodos usadas en la actualidad para la producción de materiales nanoestructurados es el proceso de aleado/molienda mecánica, es una técnica sencilla, de bajo costo y fácilmente escalable, muchos de los trabajos realizados con estos procesos, se han enfocado en el uso de materiales ligeros y de buena resistencia como el aluminio y sus aleaciones, la combinación de peso ligero, resistencia al ambiente y buenas propiedades mecánicas los han hecho adecuados para la fabricación de materiales compuestos mediante esta técnica. 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 [6-7]. Materiales cada vez más ligeros y de mayor resistencia tienen mucha demanda en industrias de alta exigencia, como la aeronáutica y la automotriz. (Fig. 1.)

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 empacar alimentos, hasta los componentes estructurales de los aviones en los que viajamos, debido a que ofrecen una gran combinación de propiedades dependiendo de los elementos con los que se combine, aunado a la facilidad con la cual se pueden producir a partir de ellas una gran variedad de formas y figuras. Las propiedades físicas y mecánicas de las aleaciones de Al dependen de la composición y de la microestructura que se obtenga. Dentro de las aleaciones de aluminio, las de la serie 7000 han recibido especial atención en la industria aeroespacial debido a que poseen las más altas resistencias. 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 η (Zn_2Mg), contiene también cobre el cual es añadido para mejorar la resistencia a la corrosión bajo tensión, pequeñas cantidades de cromo, zirconio, titanio o manganeso para controlar la recristalización, por tal motivo, se ha escogido a esta aleación como material base para el presente trabajo.



Figura 1. Materiales comúnmente empleados en el cuerpo de una aeronave moderna.

2 Antecedentes

2.1 Materiales compuestos (compósitos)

2.1.1 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. 2), 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.3), 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 [6-8]. Son de especial interés en el presente trabajo los compósitos de matriz metálica.

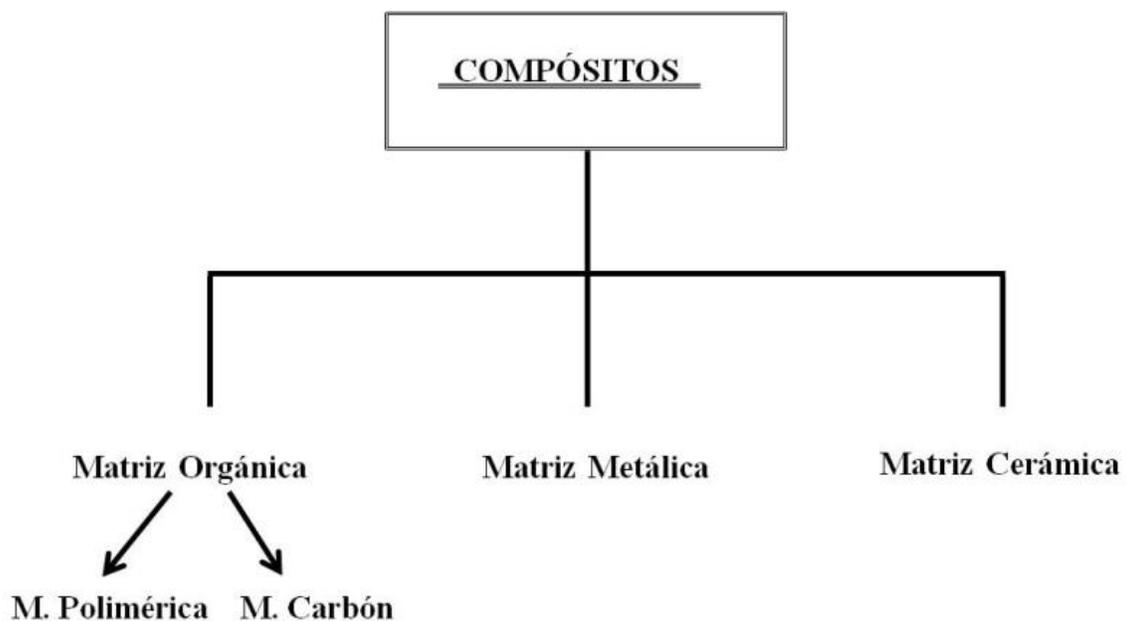


Figura 2. Clasificación de los compósitos en función del tipo de material empleado como matriz

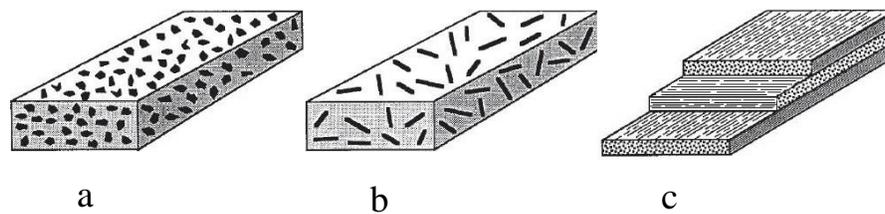


Figura 3. Clasificación de los compósitos de acuerdo a la forma del refuerzo, a) por partículas, b) por cristales simples elongados (whiskers) y c) por fibras.

2.1.2 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 modulo y la resistencia del refuerzo cerámico de manera adecuada para fabricar un material con propiedades superiores comparadas con los metales sin reforzar.

Los materiales comúnmente empleados como fase de refuerzo son el carburo de silicio (SiC), alúmina (Al_2O_3), nitruro de silicio (Si_3N_4) 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 [9].

Por definición, un compósito generalmente requiere de una cantidad de fase dispersa ($>1\%$ vol.) de un tamaño ($>1\mu\text{m}$) [7]. En los últimos 10 años, sin embargo, ha habido un considerable incremento en los materiales empleados como reforzamientos, 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 [10]. 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 [11-12].

2.2 Nanocompósitos.

Los nanocompósitos son una nueva clase de materiales en los cuales al menos una de las fases, ya sea la matriz, el refuerzo o ambos son de una dimensión nanométrica. Al igual que los compósitos, se pueden clasificar en base al tipo de matriz empleada. Otra forma de clasificarlos es en base a su microestructura y obedece a la forma en la que están distribuidas las fases, de acuerdo a esto pueden ser del tipo intragranular, intergranular, híbrido y nanocompósitos. En los tres primeros, solo la fase

de refuerzo es del orden nanométrico. Por otro lado, en los nanocompósitos del tipo intergranular la fase de refuerzo está distribuida en los límites de grano de la matriz, mientras que en los del tipo intergranular, el refuerzo está dentro de los granos de la matriz, en los del tipo híbrido, la fase de refuerzo está en ambas partes, dentro de los granos y en los límites de grano.

2.3 Métodos de fabricación de compósitos de matriz metálica (CMM)

Los métodos de fabricación de CMM pueden dividirse en forma general en dos grandes grupos [13-15]: 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 [16-17], investimento, así como también métodos de vaciado a presión [18-19]. Otros métodos de fundición como el reocolado [20] y la infiltración de metal líquido [21-22] 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 [23-24], 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. Estos métodos ofrecen varias ventajas, en primera instancia, el procesamiento mediante estos métodos se lleva a cabo a temperatura ambiente o muy cercano a ella, son fáciles de controlar, eligiendo las condiciones de molienda adecuadas fácilmente se puede controlar el tamaño de la matriz y/o del refuerzo, son procesos fácilmente escalables a nivel industrial.

2.4 Aleado mecánico (AM)

2.4.1 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. Fue desarrollado por John Benjamín alrededor de 1966 en los laboratorios de la International Nickel Company (INCO) y fue el resultado de una larga investigación para producir superaleaciones base níquel para su aplicación en turbinas de gas [25, 26]. 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. [27]

Aleado mecánico también es el término genérico para el procesamiento de polvos metálicos en molinos de alta energía. Dependiendo del estado inicial de los polvos y las etapas de procesamiento involucradas, se pueden emplearse dos diferentes términos para denotar el procesamiento de partículas de polvos en molinos de bolas de alta energía: Aleado mecánico (AM) y 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.

El aleado mecánico consiste básicamente de la repetición de manera continua de procesos de soldadura, fractura y re soldado en frío de partículas de polvos debido al continuo golpeo del medio de molienda, durante este proceso 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. (Fig. 4)

El proceso 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 μm , 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. Recientemente han sido molidas mezclas de polvos solidos 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.

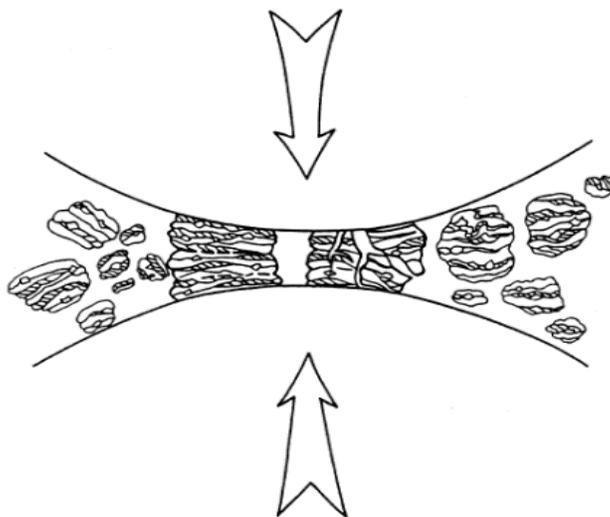


Figura 4. Colisiones bola-polvo-bola durante el aleado mecánico

2.4.2 Etapas del aleado mecánico

El proceso de AM puede dividirse en 3 etapas:

- I. Etapa inicial: en la etapa inicial del proceso las partículas de polvo de metal suave son aplanadas y sueldan en frío entre si formando capas de los elementos iniciales, esto es referido en la literatura como una estructura laminar, el tamaño de partícula varia significativamente desde unos cuantos micrómetros hasta unos cientos de micrómetros con un gran espaciado entre láminas, en esta etapa pueden también existir partículas sin soldar de la mezcla original, la composición química varia significativamente de una partícula a otra y dentro de ellas.(Fig. 5)
- 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. 5b)
- III. Etapa final: en este punto la laminilla se hace más fina y más compleja, (Fig. 5c) y la composición de las partículas se aproxima a la composición de la mezcla de partida. El espaciamiento 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 [26]. A esto se le denomina estado estable.

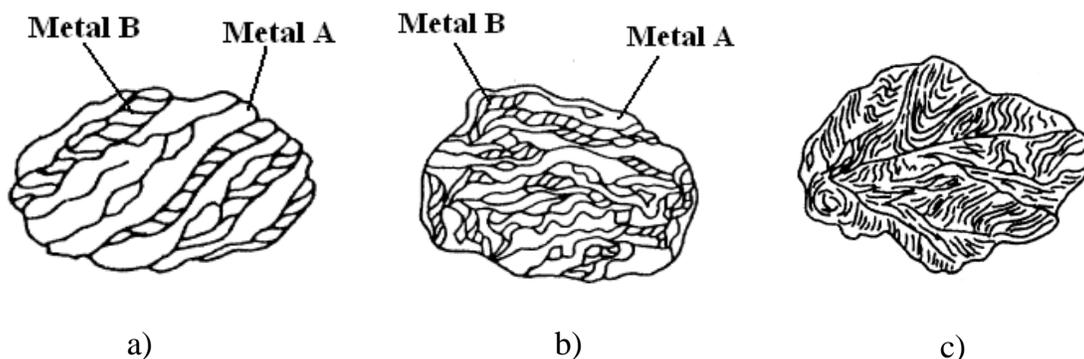


Figura 5. Constitución de las partículas durante el aleado mecánico, a) etapa inicial, b) etapa intermedia y c) etapa final

2.4.3 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 se sueldan, 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 seguir soldándose con otras 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 polvos tienen en esta etapa una estructura 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 entre las capas disminuye y el número de capas en una partícula aumenta.

Después de cierto tiempo de procesamiento, se alcanza el estado estable, esto ocurre cuando existe un balance entre la velocidad de soldadura en frío; la cual tiende a incrementar el tamaño promedio de partícula; y la velocidad de fractura; que tiende a disminuir el tamaño promedio de las partículas. En este punto existe una tendencia general de llevar tanto a las partículas finas como a las grandes a un tamaño intermedio, de tal manera que 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. 6).

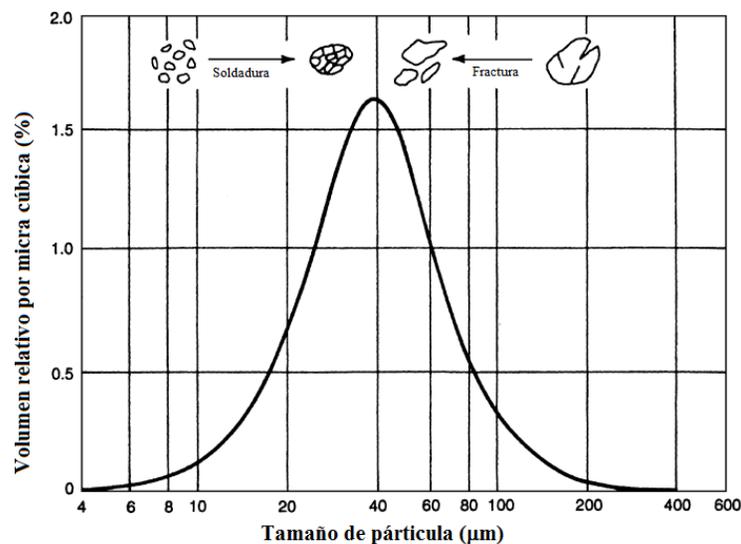


Figura 6. Distribución de tamaño de partícula en estado estable

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 \AA), éste es uno de los motivos por el cual el AM ha sido ampliamente utilizado para producir materiales nano cristalinos.

2.4.4 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 [28-29]. 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. 7). 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.

2.4.5 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.

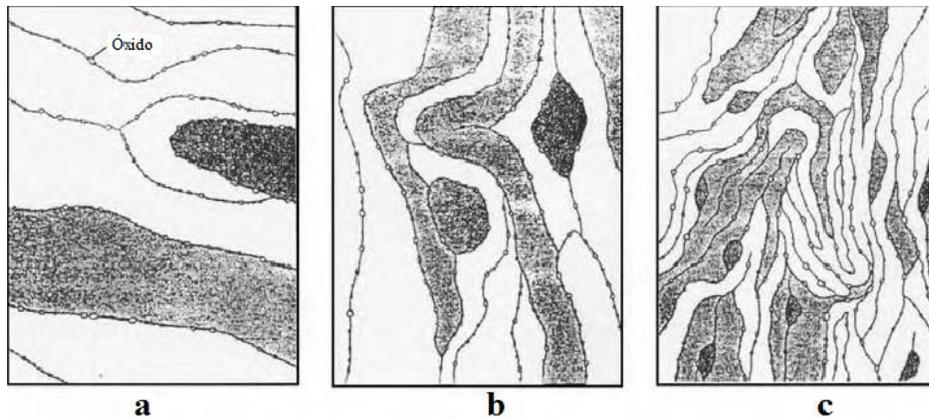


Figura 7. Evolución de la microestructura durante la molienda de mezclas de polvos dúctil-frágil, a) La partícula frágil es atrapada dentro de las partículas soldadas, b) La microestructura se refina y el espaciado entre capas disminuye y c) las partículas frágiles están dentro de la matriz.

2.4.5.1 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. 8), esta cámara es asegurada correctamente y se agita enérgicamente hacia atrás y hacia adelante 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, debido a ello, este tipo de molinos es considerado de alta energía.



Figura 8. Molino agitador SPEX 800, a) En condición de ensamblado y b) Contenedor de WC y medio de molienda (bolas)

2.4.5.2 Molino de bolas planetario

Este tipo de molino también es conocido como Pulverisette (Fig. 9), 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 9. Molino planetario P-5

2.4.5.3 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 [30], 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 carbón, carburo de tungsteno, etc. Y existen en diferentes tamaños y capacidades. Para su operación simplemente se adicionan todos los polvos elementales, óxidos, etcétera 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. 10), las principales características de este molino son: puede ser operado, cargado y descargado a 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.

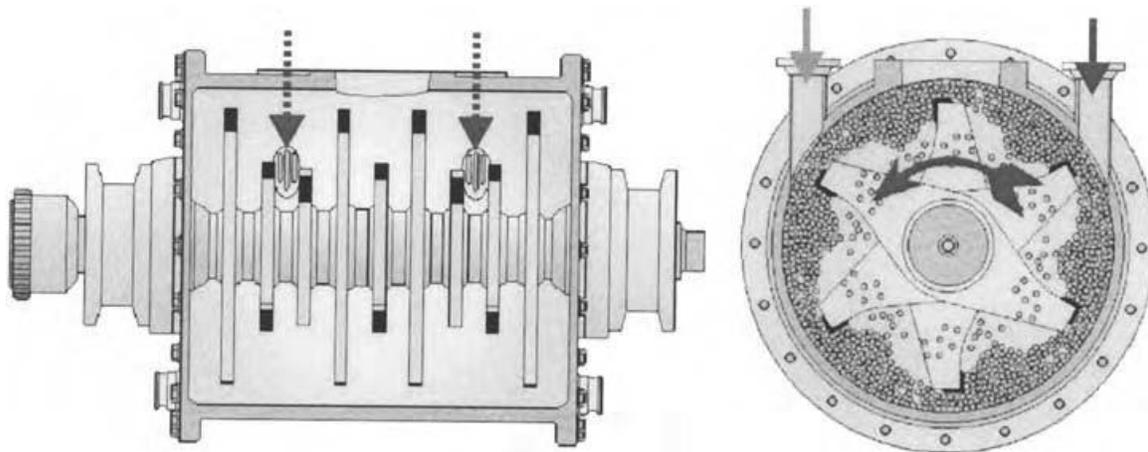


Figura 10. Esquema del funcionamiento de un molino atricionador horizontal (Zoz)

2.4.6 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 se muestran a continuación.

2.4.6.1 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.

2.4.6.2 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 gran 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

2.4.6.3 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 lo 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, 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 ($= M_b/M_p$) [31], la velocidad y frecuencia de las bolas está dada por:

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

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.

2.4.6.4 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.

2.4.6.5 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 sea posible que el contenedor de molienda y las bolas estén hechos de un material similar al que será 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 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.

2.4.6.6 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 a mayores valores de BPR menor será el tiempo de procesamiento requerido. Un alto valor de BPR debido a un incremento en la proporción en peso de las bolas, implica que el camino libre promedio de las bolas durante la 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 proceso de aleado y un refinamiento del tamaño de cristalita más rápido, sin embargo, la cantidad de polvo sintetizado es menor, y viceversa a bajos valores de BPR se incrementa la cantidad de polvo sintetizado pero el tiempo requerido para alcanzar el mismo tamaño de cristalita es mayor.

2.4.6.7 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.

2.4.6.8 Atmósfera 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 (atmósfera 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 atmósfera 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 atmósferas durante la molienda, nitrógeno o amoniaco se han utilizado para producir nitruros, el hidrógeno 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.

2.4.6.9 Agente de control de proceso

Para que el aleado mecánico se lleve a cabo, debe haber un equilibrio entre el proceso de soldado en frío 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 para reducir el excesivo soldado en frío. 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 frío de las partículas, su estabilidad térmica y química y de la cantidad de polvo y medio de molienda usado.

2.4.6.10 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.

2.4.7 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 [26-27]: 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 desintegramiento 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.

2.5 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.

2.5.1 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 [32]. 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 nanocristalinos 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 11 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 [33], 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.

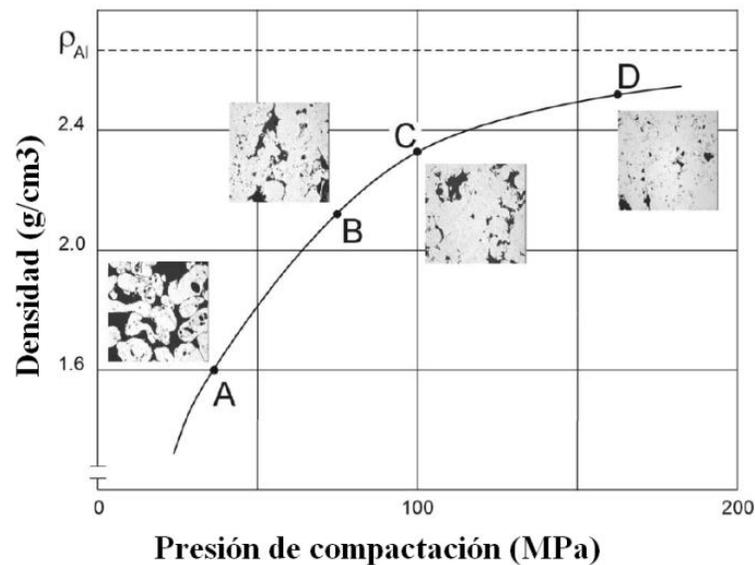


Figura 11. Curva de densificación para polvo de aluminio

La manera más común de compactación (Fig. 12), 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.

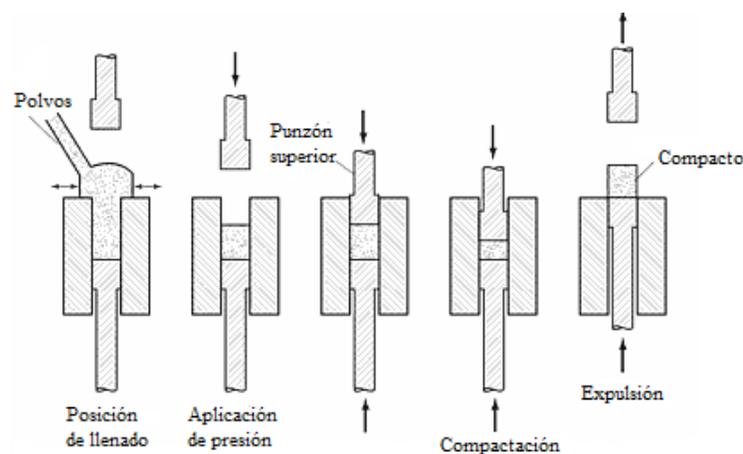


Figura 12. . Ciclo de compactación de los polvos

2.5.2 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), 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 [34]

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. El proceso de sinterización se divide en tres etapas: en la etapa inicial, 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. 13, 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 nanocristalinos pueda ocurrir a una temperatura menor que la requerida para polvos de materiales convencionales.

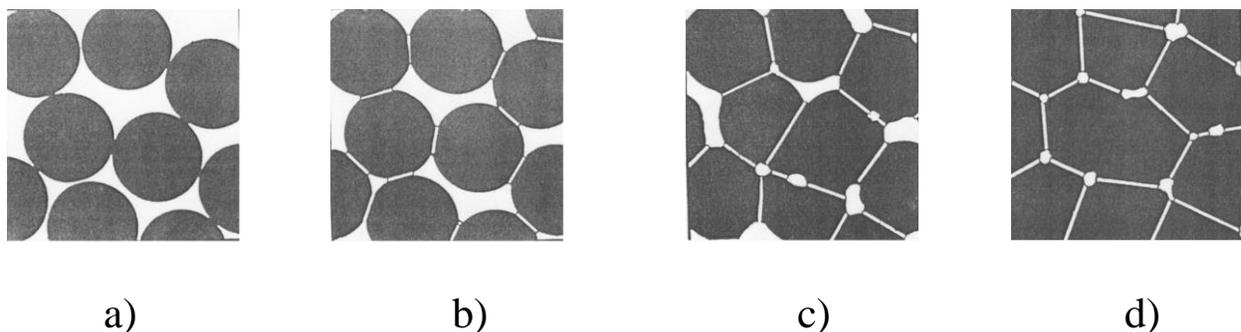


Figura 13. Etapas durante la sinterización, a) Polvo suelto, b) Etapa inicial, se forman los cuellos, c) Etapa intermedia, crecimiento de grano, d) Etapa final, los poros son esféricos y están aislados.

2.5.3 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 Δp , para el transporte de masa puede ser expresado como [35]:

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

donde γ_b es la energía de límite de grano, d es el tamaño de grano promedio, γ 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 nanocristalinos están en una condición metaestable, es 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 polvos nanoestructurados el control del crecimiento de grano; el cual inevitablemente compite con la sinterización; se vuelve un aspecto importante.

Varios trabajos de estudio relacionados con la estabilidad térmica de materiales nanoestructurados se han realizados, contrariamente a las expectativas, se han reportado observaciones experimentales que sugieren que el crecimiento de grano en materiales nanocristalinos 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 [26 36]. Sin embargo, se han reportado también casos de crecimiento anormal de grano [37-39].

De forma general, puede decirse que por una parte existe poca evidencia experimental y teórica que demuestren la posibilidad de producción de nanomateriales térmicamente estables y por otra parte, 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 estos métodos [37].

2.5.4 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. 14). 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 [40]:

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

2.5.4.1 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, (mm^2)

A_f = área final de la sección recta de la parte extruida, (mm^2)

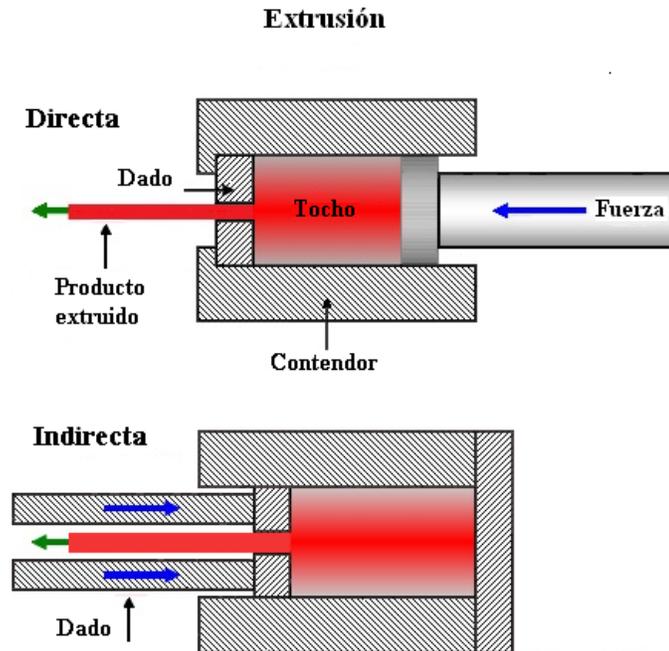


Figura 14. Procesos de extrusión

La relación de extrusión es una clara indicación de la cantidad de trabajado 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.

2.5.4.2 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.

2.5.4.3 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.

2.5.4.4 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 [41], 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 disminuye [42], 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.

2.6 Técnicas de caracterización empleadas 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:

2.6.1 Determinación del tamaño de cristalita en polvos de molienda mediante difracción de rayos X (DRX).

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

θ_B = Ángulo de Bragg

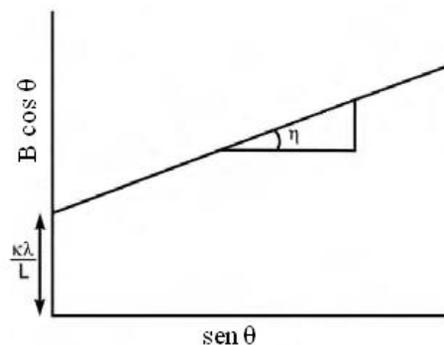
λ = Longitud de onda de los rayos X

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 [44], la cual se representa de la siguiente manera:

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



donde η es la deformación, β es el ancho de pico (rad), esta expresión representa la ecuación de una línea recta, de tal manera que al graficar $\beta \cos \theta$ vs $\sin \theta$, η es la pendiente y la ordenada al origen está dada por $k\lambda/L$, donde L es el tamaño de cristalita.

2.6.2 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

La función básica de un Microscopio electrónico de transmisión 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 emitido por un filamento colocado en la parte superior del equipo, viaja a través de la muestra y es aumentado como una imagen, la cual 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. 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 constituido, la figura 15 muestra un diagrama esquemático de una columna básica de MET con sus principales componentes [45].

2.6.2.1 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 [46]. 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 figura 16, 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.

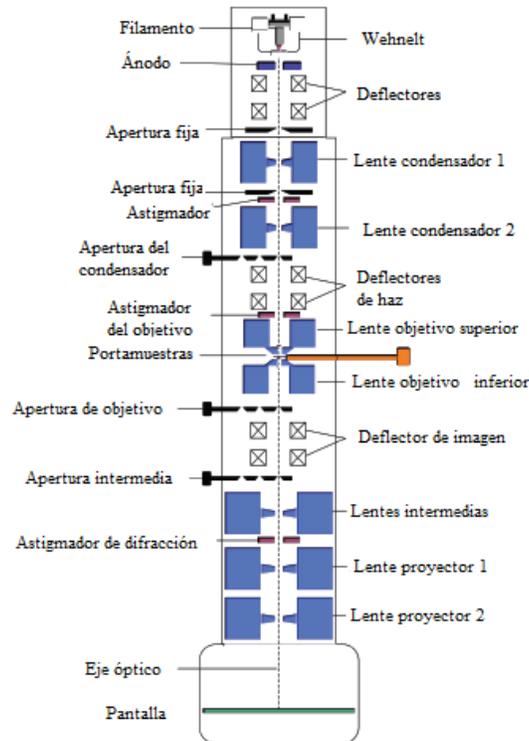


Figura 15. Principales componentes de un MET

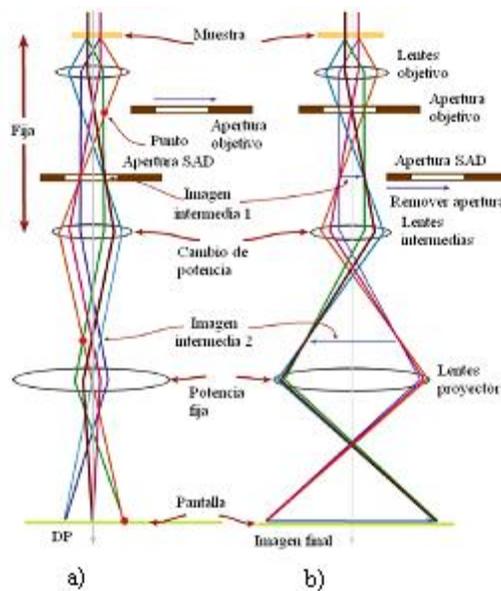


Figura 16. Las dos operaciones básicas del sistema de imagen del MET (a) modo difracción: el patrón de difracción (PD) se proyecta en la pantalla y (b) modo imagen: se proyecta la imagen sobre la pantalla.

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. 17), que son [45]:

- 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.

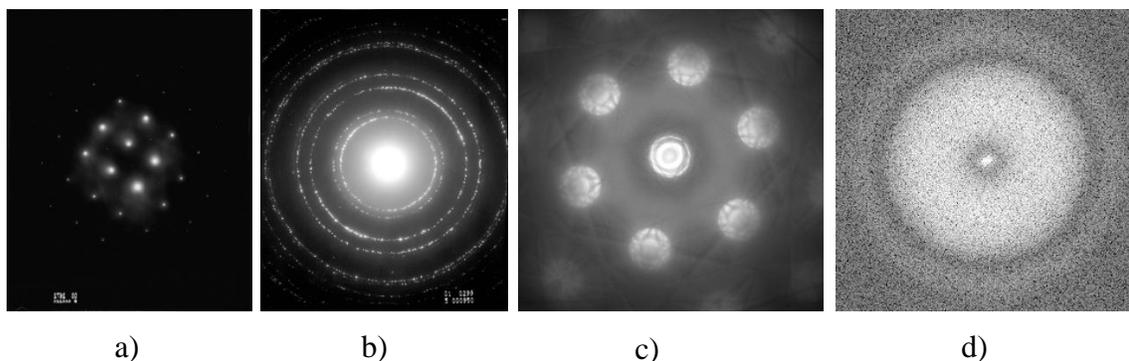


Figura 17. Tipos de patrones de difracción, a) de puntos, b) de anillos, c) de haz convergente y d) de un material amorfo

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.

2.6.3 Microscopio electrónico de barrido (MEB)

En el microscopio electrónico de barrido, un haz de electrones emitidos por un cátodo de tungsteno se focaliza sobre la superficie de la muestra y realiza un barrido siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. De la interacción del haz incidente y la muestra se generan diferentes formas de radiación, dos de las más sobresalientes y empleados son los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros, son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados, sin embargo, son electrones del haz incidente que han interactuado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir, depende de la topografía de la muestra.

La señal emitida por los electrones y la radiación resultante del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición del haz. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme se barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con el haz. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra.

El aumento de la imagen producido por el microscopio de barrido resulta de la relación entre las dimensiones de la imagen final y el área de la muestra que ha sido barrida. Así, por ejemplo, si la sonda barre un área de 1 mm^2 de la muestra y la imagen en la pantalla es de 100 mm^2 , ésta ha sido ampliada 100 veces. Este microscopio tiene un rango de aumentos que varía desde 10 hasta 200.000 con una distancia focal de 35 mm. El poder de resolución del microscopio es determinado directamente por el área mínima que la sonda es capaz de escanear. El menor diámetro de la sonda con un número mínimo de electrones.

Si la muestra no es buena conductora se acostumbra a recubrirla con una película conductora metálica o de carbono para evitar que ésta se cargue cuando sea irradiada.

Modos de operación: si el microscopio dispone de varios sistemas de detección es posible diferenciar entre energías electrónicas, principalmente entre la señal producida por los electrones secundarios y la generada por los electrones retrodispersados. Con los electrones secundarios se obtiene una imagen de apariencia tridimensional de la muestra, mientras que con los segundos, la imagen revela diferencias en la composición química por diferencias de contraste.

2.6.4 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°) en un microscopio electrónico de barrido (MEB), (Fig. 18 a). 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° , al interceptar con una pantalla de fosforo colocada delante de la muestra aparecen como bandas delgadas, estas bandas son llamadas bandas de Kikuchi, (Fig. 18 b), un patrón de electrones retrodispersados (EBSP) está compuesto de muchas bandas de Kikuchi [47]. 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.19) [48].

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 EBSD 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.

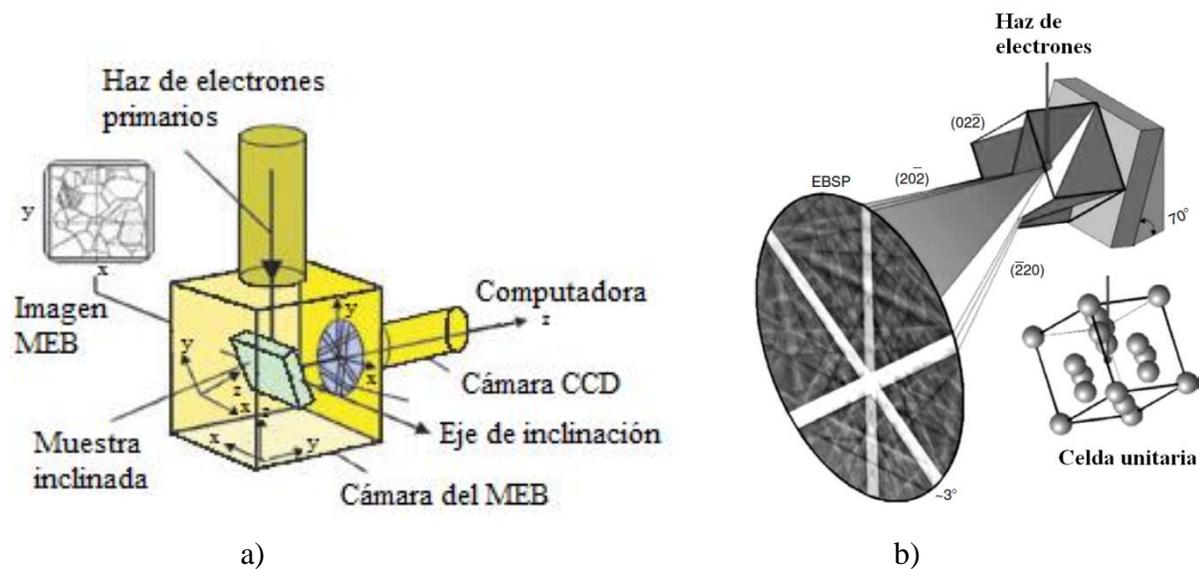


Figura 18. Principio de medición del EBSD, a) posicionamiento de la muestra y b) principio de formación de los patrones de Kikuchi

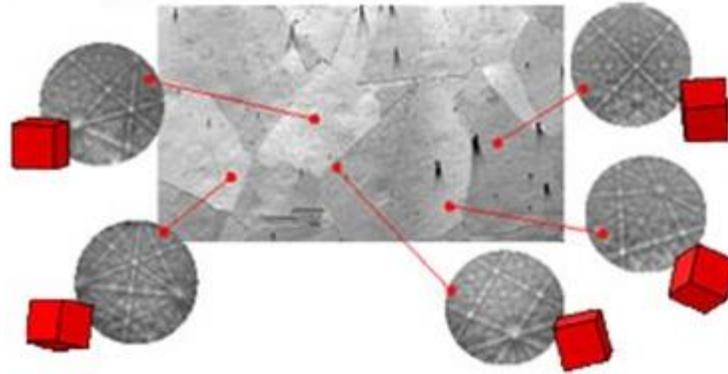


Figura.19. Patrones de EBSD en función de la orientación de los granos

2.6.5 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 ($< 10 \text{ nm}$), 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. Al impactarse los iones de Ga 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 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 [49]. 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 MET (100 nm) los cuales pueden ser preparados en pocas horas. [50]

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 MET. La secuencia para la preparación de una muestra por esta técnica es la siguiente (Fig. 20): primero se localiza el área de interés, sobre ésta área se deposita 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 MET. Después se realiza un corte para liberar el espécimen de la aguja del nanomanipulador. Una vez separado, la corriente del haz se va disminuyendo para pulir el espécimen 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 el microscopio.

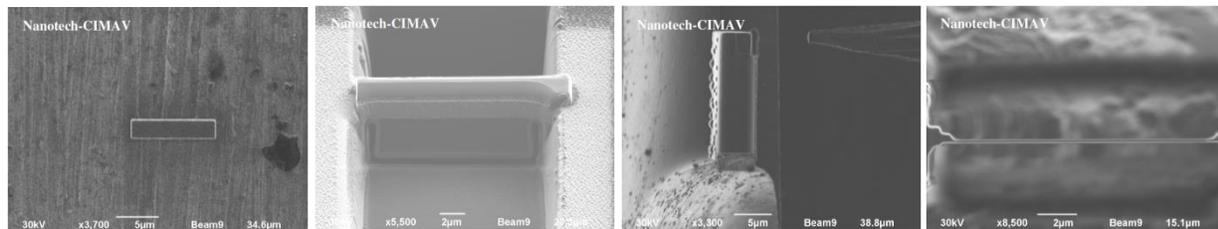


Figura 20. Preparación de muestra para MET mediante la técnica FIB lift out. a) Selección de área y recubrimiento con carbón, b) Elaboración de 2 cajas en ambos lados del área seleccionada, c) Fijado del espécimen mediante un depósito de carbón a un poste de una rejilla para MET y d) Adelgazamiento de la muestra hasta obtener un espesor entre 100 y 50 nanómetros.

3 Justificación.

En la fabricación de materiales compuestos (compósitos), tomando como base al aluminio y sus aleaciones y empleando como agente de refuerzo partículas de grafito, diferentes trabajos se han realizado y se ha demostrado que estas partículas son las responsables del mejoramiento de las propiedades en estos materiales. Flores M.I. y col. [51] trabajaron en la fabricación de un compuesto Aluminio-grafito mediante molienda mecánica seguida de extrusión en caliente y encontraron que con la adición de tan sólo 1% de partículas de grafito, el esfuerzo de cedencia se incrementa aproximadamente 25 % y el esfuerzo máximo aumenta en más del 30% sin afectar la ductilidad. Estrada I. y col. [52] al trabajar con la dispersión de nanopartículas de grafito en una aleación Al 7075 mediante aleado mecánico y extrusión en caliente, han reportado que la resistencia máxima y la dureza muestran un aumento considerable del 40 y 20 % respectivamente y que dichos incrementos son debidos a la adición de las partículas de grafito. Por otro lado, Mendoza Ruiz y col [53]. al dispersar mediante molienda mecánica, nanopartículas de grafito en una aleación de aluminio 6063 reportan un modesto incremento en las propiedades mecánicas al adicionar hasta 0.75 % de grafito, a contenidos mayores se observa una disminución considerable en las propiedades, dicho comportamiento es atribuido a la dispersión-aglomeración de las partículas de grafito durante el proceso de molienda. Varchola M. y col. [54] estudiaron los factores principales del sistema Al-C procesado mediante aleado mecánico y presentan las variaciones en la dureza y los cambios estructurales observados al someter dicho material a diferentes temperaturas de recocido. Dentro de los resultados obtenidos, se reporta la formación del carburo de aluminio (Al_4C_3) a una temperatura y un tiempo de permanencia de 550 °C y 3 h respectivamente. Este carburo es ampliamente utilizado como agente de refuerzo para las aleaciones de aluminio.

Los resultados favorables obtenidos en estos trabajos previos, son un motivo para continuar con el estudio del procesamiento de compósitos base aluminio, empleando como agente de refuerzo, partículas de grafito mediante la técnica de aleado mecánico debido a que aún falta mucho por hacer, por tal motivo, el presente trabajo se ha enfocado en la fabricación de un nanocompuesto mediante aleado mecánico, utilizando como material base la aleación 7075, y como fase de refuerzo partículas finas de grafito.

La motivación para esto, recae principalmente en dos aspectos:

- El empleo de la técnica de aleado mecánico, la cual es una excelente vía para fabricar materiales nanoestructurados.
- El uso de G como fase de refuerzo, lo cual a su vez tiene 2 objetivos: 1) actuar como fase de refuerzo para incrementar las propiedades mecánicas y 2) sustituir una parte del Zn dentro del compuesto.

Al disminuir el Zn:

1. Se obtendrá un material de menor densidad ($r_{zn} = 7.2 \text{ g/cm}^3$, $r_G = 2.1 \text{ g/cm}^3$)
2. Se disminuirá el costo de fabricación dado que el precio del Zn es de 2 dólares/ kg y el del G es de 1 dólar/ kg.

Hipótesis

Al procesar de manera conjunta polvos elementales puros y partículas finas de grafito, mediante aleado mecánico y extrusión en caliente, se logrará 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 nanoestructurado Al7075-G, con propiedades mecánicas superiores a las de la aleación Al 7075 fabricada por métodos convencionales.

Esta hipótesis se basa en que la adición de grafito provocará endurecimiento:

- 1) Por dispersión, debido a la formación de fases nanométricas de carburo de aluminio, Al₄C₃ (A. Halil, B. Bostan y col.), los cuales son formados por la reacción de una parte del grafito adicionado con el aluminio durante las etapas de sinterización y extrusión.
- 2) Por el incremento de la densidad de dislocaciones provocado por la disparidad térmica (thermal mismatch) generada por la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre el Al ($23.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) y el grafito ($\sim 1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) al calentar y enfriar estos materiales durante su procesamiento (R. George y col, R. J. Arsenault y col.)

Se pretende con ello, compensar la disminución del contenido de Zn en la aleación, incrementando al mismo tiempo las propiedades mecánicas de estos compósitos.

4 Objetivo general.

Fabricar mediante la técnica de aleado mecánico y extrusión en caliente, un nanocompósito basado en la aleación de aluminio 7075, partiendo de polvos metálicos puros y empleando como agente de refuerzo partículas finas de grafito (G).

Así mismo, el contenido de Zn del compuesto se irá disminuyendo, ésta disminución se compensará con la adición de partículas de G, con la intención de obtener un material con propiedades mecánicas superiores a los de la aleación 7075 fabricada por métodos convencionales (aleaciones comerciales).

4.1 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 del Zn del compuesto con la adición de partículas de grafito (G), sin que las propiedades mecánicas disminuyan.
- Obtener las condiciones óptimas de procesamiento (tiempo de molienda y composición química) para obtener un nanocompósito con propiedades mecánicas superiores a los de la aleación Al 7075 fabricada por métodos convencionales.

5 Materiales y métodos

5.1 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 μm y el 90% de éstas partículas tuvieron un tamaño menor a 84 μm .

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

5.2 Variables.

Tiempo de molienda: 0, 5 y 10 h

Contenido de grafito adicionado: 0.0, 0.5, 1.0 y 1.5 % (% peso).

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

5.3 Procedimiento experimental

Los compósitos fueron sintetizados procesando simultáneamente polvos elementales puros 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 10 h bajo una atmósfera 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 ($Al_{7075} 5Zn0G-M$), 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.

5.3.1 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 70g 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.

5.3.2 Consolidación.

Después de la molienda, los productos obtenidos fueron consolidados en muestras cilíndricas de 40 mm de diámetro, para ello se les aplicó una carga de 60 ton. para alcanzar un esfuerzo de 950 MPa aproximadamente.

5.3.3 Sinterización.

Después de la consolidación, las muestras se sinterizaron al vacío por 3 horas a una temperatura $550^{\circ}C$ y con una rampa de calentamiento de $50^{\circ}C$ por minuto.

5.3.4 Extrusión en caliente

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

5.4 Técnicas de caracterización

5.4.1 Microdureza Vickers (μHV)

La microdureza de los compósitos tanto en los productos de molienda, como en los extruidos se determinó mediante el método Vickers (HV). Para el caso de los polvos de molienda, una cantidad de éstos se montaron resina y se prepararon metalográficamente. 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. Estas pruebas se realizaron en un probador Wilson TUKON, MODELO 300FM, con una carga de 200 g y un tiempo de aplicación de 12 s. Se realizaron un total de 11 indentaciones por muestra.

5.4.2 Pruebas de resistencia a la tensión.

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

5.4.3 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 un ángulo de 20 a 100 grados (2θ), con un paso de 0.05 grados y un tiempo de 20 s/paso.

5.4.4 Microscopía electrónica

Para la caracterización de los compósitos obtenidos tanto en polvo (productos de molienda), como en los extruidos se emplearon las técnicas de microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión. En el primer caso se utilizó un MEB de la marca JEOL JSM6510-LV operado a un voltaje de 20 kV, y para el segundo un MET de la marca JEOL JEM2200F operado a un voltaje de 200 kV. Las muestras para MET fueron preparadas mediante corte, desbaste y pulido manual hasta obtener una laminilla de espesor aproximado de 100 μm , 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 MET 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.

La técnica de difracción de electrones retrodispersados (EBSD), también fue empleada 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. 21).

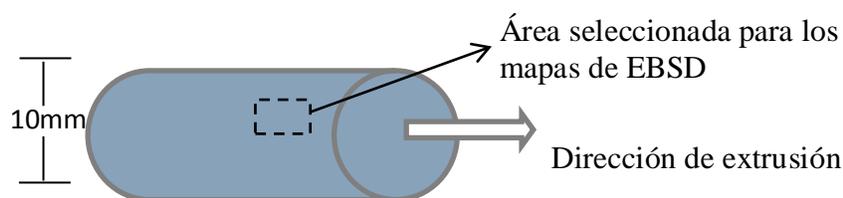


Figura 21. Sección de la muestra donde se realizaron los mapas de EBSD

6 Resultados y discusión.

6.1 Proceso de aleado mecánico (AM)

El tiempo de procesamiento es una de las variables de mayor importancia en el aleado mecánico, influye en el proceso de aleación, la morfología y tamaño de las partículas de polvo, así como también en el tamaño de cristalita o grano obtenido.

La figura 22 muestra mediante difracción de rayos X (DRX), la evolución del proceso de aleación en función del tiempo de molienda 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 (0 h 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 10 h 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 que la aleación Al7075 ha sido formada. Cabe aclarar que en la etapa de molienda no se aprecia la formación de segundas fases.

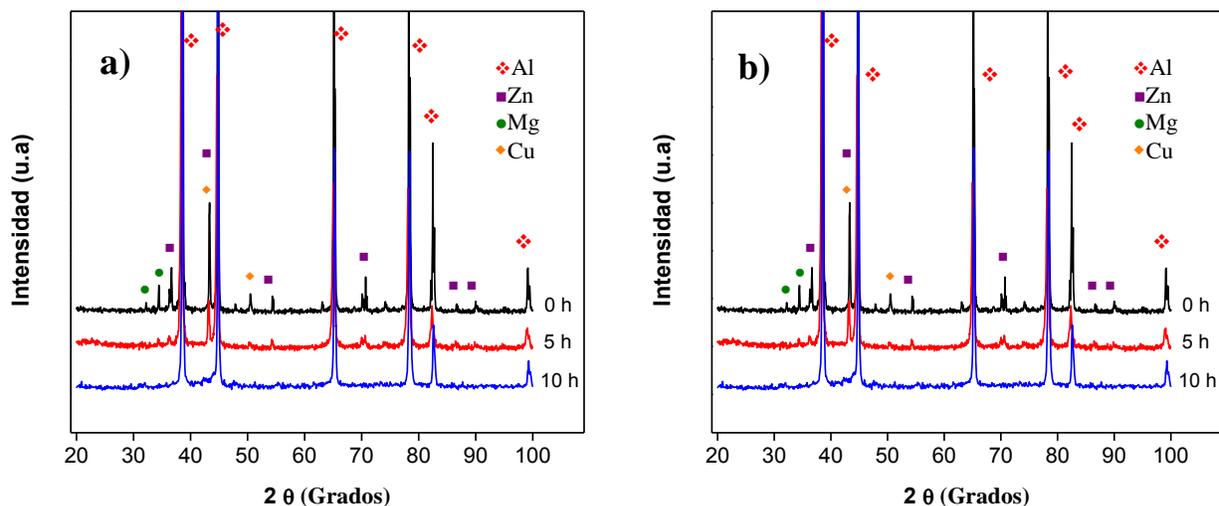


Figura 22. Patrones de DRX de polvos a varios tiempos de procesamiento y contenidos de Zn de a) 5.1 y b) 4.1 % respectivamente.

Es ampliamente sabido que la molienda mecánica genera deformación plástica severa en las partículas de polvo, en consecuencia se lleva a cabo la formación y eliminación de diferentes tipos de defectos estructurales (dislocaciones, vacancias, esfuerzos internos, etc), esto afecta directamente a la estructura cristalina y al parámetro de red (a) [55], así mismo, al entrar en solución átomos de elementos aleantes (Cu, Zn, etc) que poseen radios atómicos diferentes, tienen un efecto directo sobre el valor de a de la matriz (Al), por ejemplo, la disolución de Zn y Cu lo disminuyen, mientras que el Mg lo incrementa, de tal manera que la combinación de ambos efectos causa un gran desorden en el parámetro de red, este efecto se manifiesta en la posición (ángulo 2θ) de los picos característicos del Al en los patrones de difracción, los cuales tienden a desplazarse ligeramente a ángulos mayores o menores dependiendo el caso.

En la figura 23, se muestra un acercamiento de los picos correspondientes al plano 111 del aluminio en los polvos de molienda obtenidos y puede apreciarse claramente un desplazamiento hacia ángulos menores a medida que el tiempo de procesamiento aumenta, esto es debido a que con el tiempo, la cantidad de Zn y Cu disuelto dentro de la matriz de aluminio se incrementa, y dado que estos elementos están en mayor cantidad, tiene un mayor efecto.

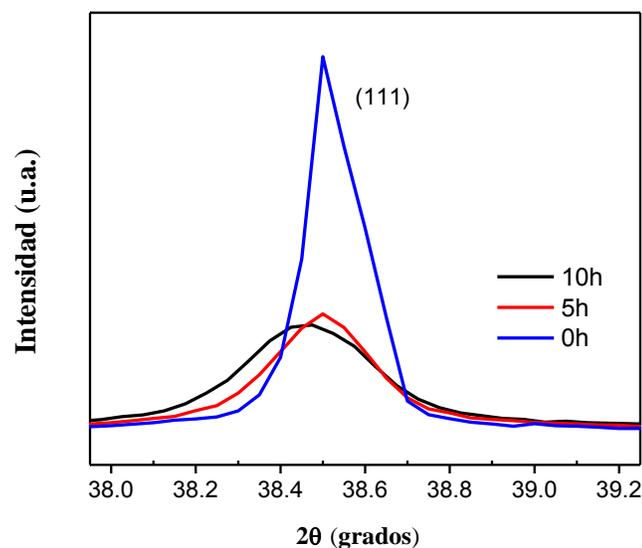


Figura 23. Picos de difracción correspondientes al plano (111) del aluminio para compósitos procesado a 0, 5 y 10 h, se aprecia un desplazamiento de su posición (2θ) al incrementarse el tiempo de procesamiento.

6.1.1 Evolución de la morfología de las partículas de polvo durante el aleado mecánico.

La evolución de las partículas de polvo en función del tiempo de molienda se muestra en la figura 24. Las partículas de aluminio iniciales tienen una morfología tipo esférica y presentan un tamaño inferior a $43\ \mu\text{m}$ (-325 mallas), fig. 24a. Mientras que el grafito adicionado como fase de refuerzo está en forma de hojuelas, fig. 24b, y presenta una amplia distribución de tamaño de partícula como puede verse en la imagen.

Después de 5 horas de molienda, las partículas de polvo obtienen una morfología en forma de hojuelas, característica típica de los procesos de aleado/molienda mecánica, y es provocado por la continua deformación de las partículas dúctiles de Al, en esta etapa el tamaño de las partículas es inferior a $500\mu\text{m}$, fig. 24c. Después de 10 h de molienda las partículas de polvo tienden a ser equiaxiales y su tamaño ha disminuido por debajo de $200\mu\text{m}$, fig. 24d, 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.

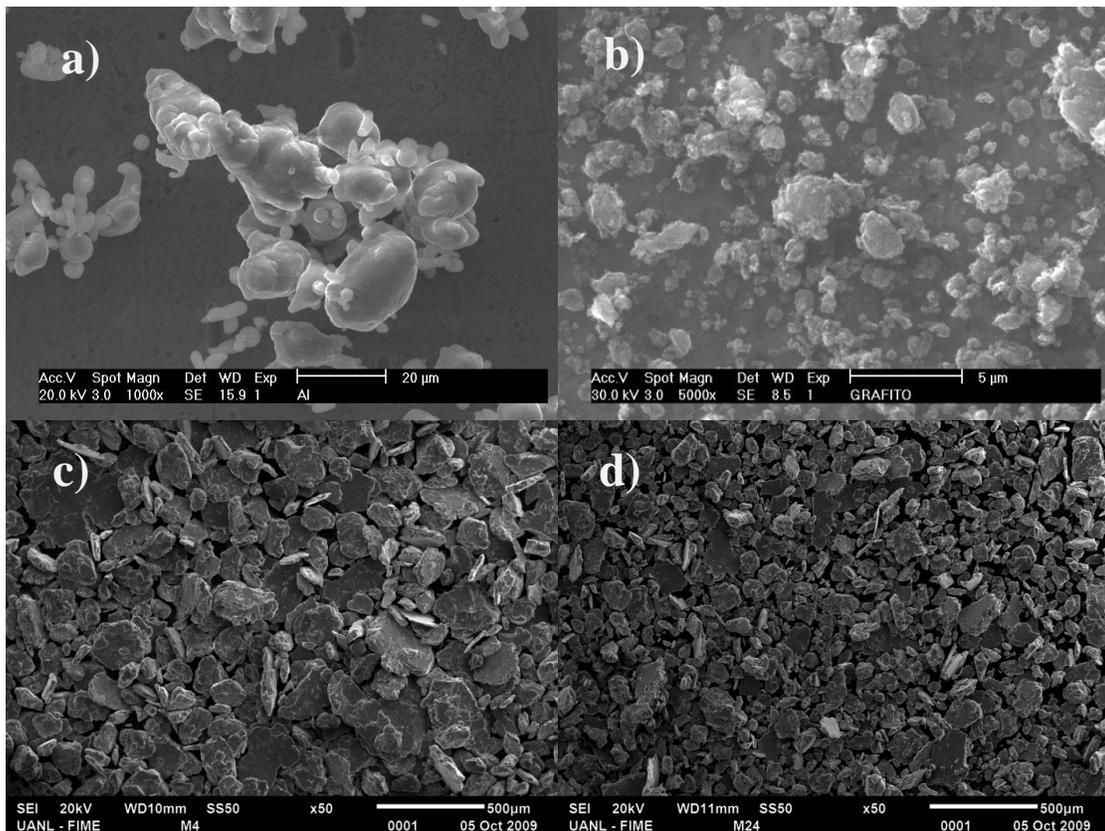


Figura 24. Micrografías de MEB, se muestra la evolución de los materiales en función del tiempo de procesamiento, a) polvos iniciales de Al, b) partículas de grafito iniciales; polvos de compósitos después de c) 5 h y d) 10 h respectivamente

6.1.2 Refinamiento del tamaño de cristalita

En el caso de materiales que tienen un tamaño de grano menor a $0.1\mu\text{m}$ (100nm .), de acuerdo a B.D. Cullity [43] es más preciso utilizar el término “tamaño de cristalita” que “tamaño de grano”. 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”.

Una de las características del proceso de aleado mecánico, es que produce un refinamiento del tamaño de cristalita 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 [26-27] [30, 56]. La disminución del tamaño de la cristalita en los materiales se manifiesta en los patrones de difracción de rayos X como un ensanchamiento de los picos característicos de la fase en estudio [57-59].

En la figura 25, se muestran los patrones de difracción para polvos de compósitos procesados a 0, 5 y 10 h, en ellos se observa como los picos correspondientes a la matriz de aluminio se ensanchan y su intensidad desciende considerablemente después de 5 h de procesamiento, esto es indicio de un refinamiento significativo de la estructura cristalina; después de 10 h, el cambio en la intensidad y ancho de los picos es menor, lo que indica un cambio menos significativo en el tamaño de cristalita. El cálculo del tamaño de cristalita, en función del tiempo de molienda mediante la ecuación de Scherrer se realizó utilizando el pico principal del aluminio (111) de estos patrones. Los resultados obtenidos de este cálculo se muestran en la figura 26. Es notorio como el tamaño de cristalita disminuye conforme se incrementa el tiempo de molienda, después de 5 h ha disminuido desde 918.2 nm (muestra de referencia) hasta valores de entre 50-60 nm, después de 10 h, llega a valores entre 45 y 52 nm, esto demuestra que se ha obtenido 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.

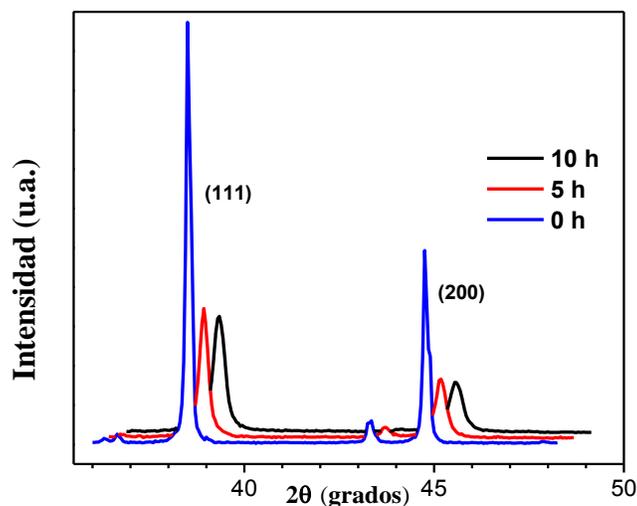


Figura 25. Patrones de DRX de polvos a diferentes tiempos de procesamiento, se aprecia una disminución en la intensidad y el ensanchamiento de los picos del Al a medida que el tiempo aumenta.

Una de las limitantes al calcular el tamaño de cristalita con la Ec. de Scherrer es que no se toma en cuenta el ensanchamiento de los picos debido a la deformación presente en la red cristalina, y esto provoca un error en la medición, debido a ello, el método de Williamson-Hall también fue empleado

para realizar estos cálculos [44, 60], los resultados completos obtenidos con este método se muestran en la figura 26. Los valores del tamaño de cristalita obtenidos con este método, son ligeramente inferiores a los calculados con la Ec. de Scherrer como es de esperarse. En las muestras con 5 h de molienda el tamaño disminuye hasta 42-60 nm, y en las que fueron procesadas por 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.

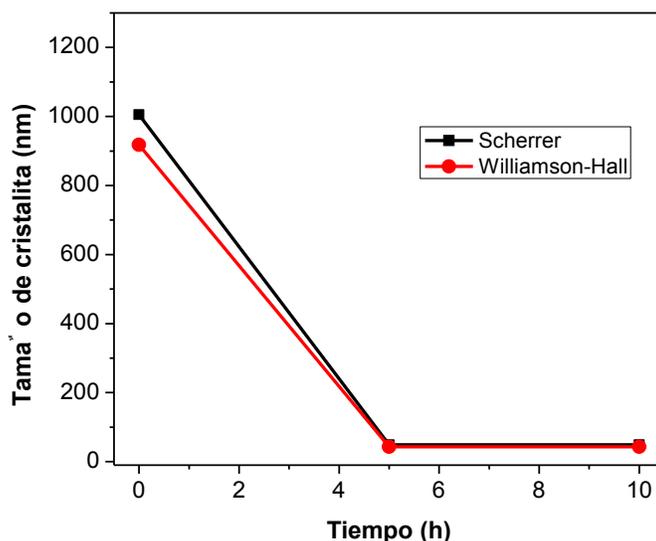


Figura 26. Tamaño de cristalita de los polvos de compósitos, en función del tiempo de procesamiento.

El tamaño de cristalita presente en los polvos de molienda se evaluó también mediante microscopía electrónica de transmisión (MET), con el fin de corroborar los resultados obtenidos con difracción de rayos X. Con la técnica de MET, el tamaño de cristalita se determina combinando imágenes de campo oscuro y campo claro permitiendo identificar mejor el contorno de los granos. La figura 27 presenta imágenes de partículas de polvo molidos durante 5 y 10 h, en esta figura puede apreciarse que los tamaños de las cristalitas en estas partículas presentan tamaños menores a los 50 nm para ambas muestras, cabe aclarar que bajo este modo es difícil determinar el tamaño exacto de las cristalitas, sin embargo los valores observados en estas imágenes son muy similares a los obtenidos mediante difracción de rayos X, y confirman la obtención de un material nanoestructurado.

Tabla 2. Tamaño de cristalita; obtenido con la Ec. de Scherrer; en polvos de compósitos sintetizados mediante AM.

Contenido		Tiempo de procesamiento (AM)		
% Zn	% G	5 h	10 h	Mezcla (0 h)
5.1	0	49.04 nm	49.29 nm	1005 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; obtenido con el método de Williamson-Hall; en polvos de compósitos

Contenido		Tiempo de procesamiento (AM)		
% 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	

6.1.3 Efecto del grafito en el proceso de aleado mecánico

Es bien conocido el efecto que el grafito tiene como agente lubricante, esta propiedad quedó de manifiesto en el presente trabajo. Durante el proceso de aleado mecánico pudo observarse que la adición de grafito a la mezcla de polvos propicia una disminución en el tamaño de partícula obtenido, en la figura 28, se muestran imágenes de partículas de polvo con diferentes contenidos de grafito procesadas a un mismo tiempo de molienda (10 h), 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, evitando el excesivo soldado de las partículas entre si y promoviendo con ello una disminución del tamaño de partícula de los polvos [61].

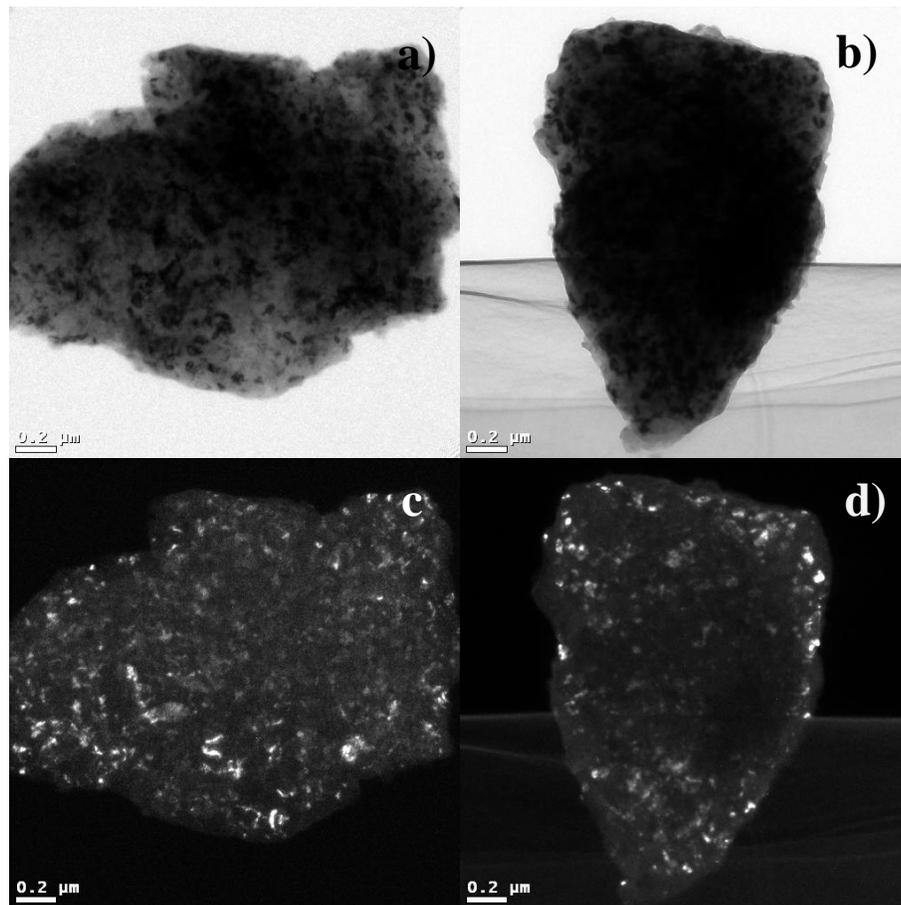


Figura 27. Imágenes de MET en campo claro de partículas de polvo molidas durante a) 5 h y b) 10 h y sus correspondientes imágenes en campo oscuro a c) 5 h y d) 10 h respectivamente.

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

La densidad del Zn es de 7.13 g/cm^3 , la del grafito es de 2.09 a 2.23 g/cm^3 , mientras que la del aluminio es de 2.7 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). Para evaluar dicho efecto, se eligieron los

compósitos con 10 h de procesamiento dado que a ese tiempo se alcanza el estado estable y el proceso de aleado mecánico se ha llevado a cabo completamente. De los resultados obtenidos (Fig.29); puede apreciarse que al disminuir el contenido de Zn disminuye la densidad de los polvos, ocurre lo mismo al incrementarse el contenido de grafito añadido. De tal manera que al disminuir el Zn a 3.1% y adicionando 1.0 % de grafito, la densidad disminuye en un 2.2 % en relación a la muestra de referencia $Al_{70}Zn_{30}$, a la cual no se le adicionó grafito.

Por otro lado, la densidad teórica de los compósitos también 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. (Fig. 30)

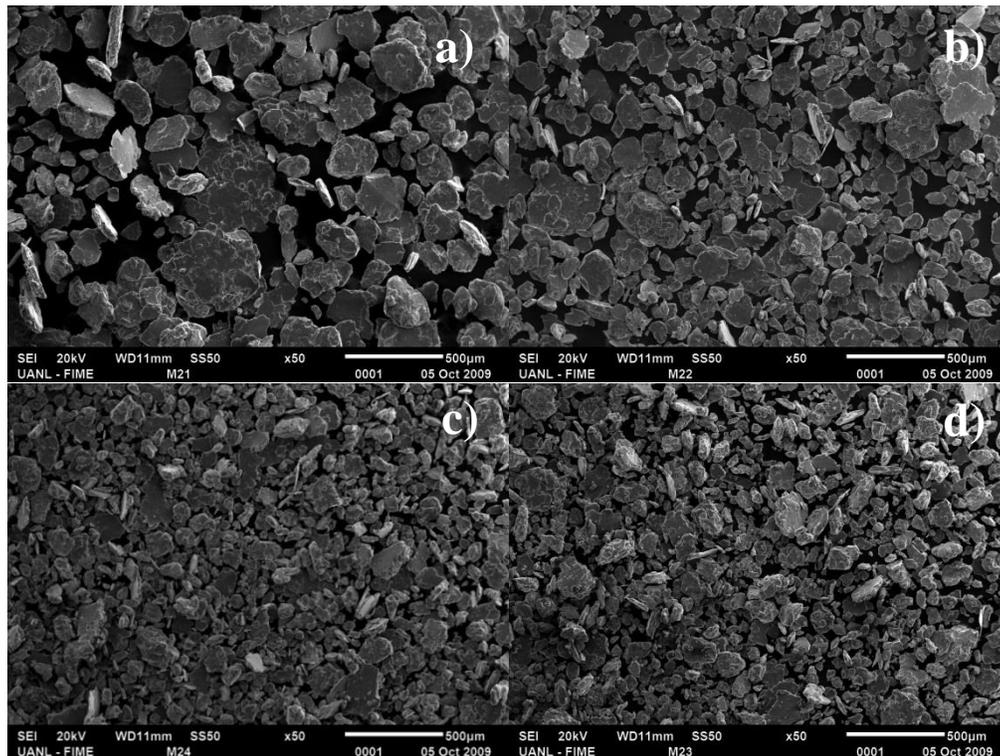


Figura 28. Polvos de compósitos procesados durante 10 h, con 3.1 de Zn %, y contenidos de G de a) 0.0, b) 0.5, c) 1.0 y d) 1.5 % peso respectivamente, el tamaño de partícula disminuye a medida que el contenido de G incrementa.

6.1.5 Microdureza de los compósitos

El proceso de AM se caracteriza por introducir deformación severa a las partículas de polvo, esto genera a su vez una gran variedad de defectos dentro del cristal como dislocaciones, vacancias, fallas de apilamiento y un incremento en el número de límites de grano, todos estos defectos provocan que el material experimente un considerable endurecimiento, por tal motivo, es de suma importancia 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 su procesamiento, es notorio en estos resultados el efecto positivo que tienen sobre esta propiedad el tiempo de molienda y el contenido de grafito. Después de 5 horas de procesamiento, 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 procesadas durante 10 h, el incremento de la microdureza es más significativo y va desde un 23 hasta un 79 %, esto es debido a varios factores: en primer lugar, conforme se incrementa el tiempo de molienda, aumenta la deformación sufrida por las partículas de polvo y la cantidad de defectos generados dentro de la red cristalina, por otro lado, se tiene una mayor cantidad de elementos en solución sólida, el Zn al entrar en solución dentro del Al genera distorsión de la red cristalina provocando endurecimiento, todos estos fenómenos dan como resultado un incremento mayor en la microdureza de los polvos. Debe notarse que el valor de microdureza a 10 h de procesamiento se incrementa 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.

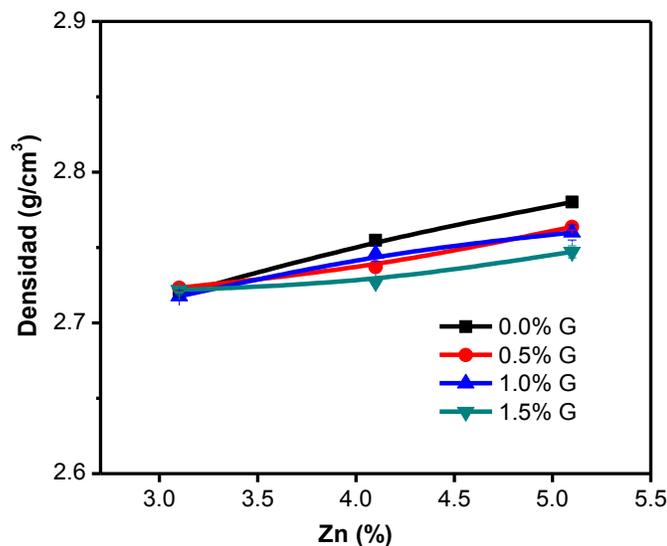


Figura 29. Densidad de los polvos de compósitos en función del contenido de Zn y G.

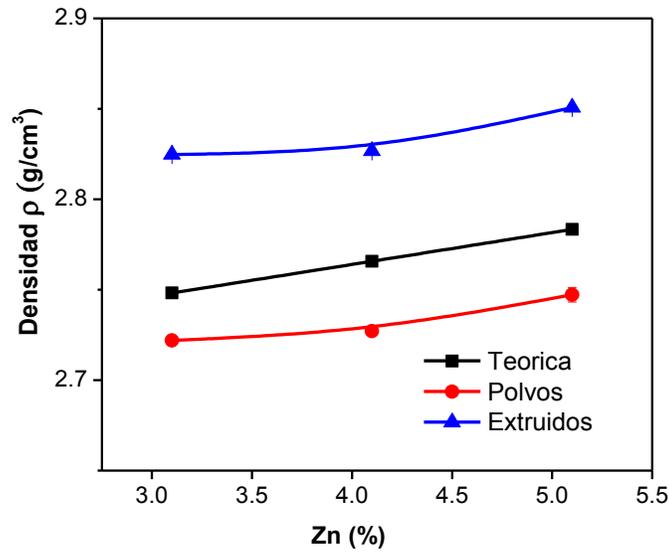


Figura 30. Densidad teórica y real de compósitos sintetizados con 10 h de molienda.

Tabla 4. Densidad teórica y real en polvos de compósitos procesados mediante AM por 10 h,

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

Tabla 5. Resultados de microdureza de compósitos obtenidos mediante AM.

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

6.2 Compósitos extruidos

6.2.1 Microestructura de los compósitos extruidos.

Los productos obtenidos del AM (compósitos Al7075-G), se encuentran en forma de polvos y deben ser consolidados para obtener un material completamente denso que pueda tener alguna aplicación. Para lograr esto, primero se realizó la compactación, después sinterización y finalmente extrusión en caliente. El empleo de calor en algunas etapas de este proceso es indispensable, pero el incremento de la temperatura en los polvos de molienda provoca cambios microestructurales, por lo que resulta de suma importancia revisar que ocurre con la microestructura de los compósitos una vez consolidados.

La figura 31 muestra los patrones de difracción de los compósitos consolidados, 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 muy probablemente durante la sinterización y/o extrusión, a continuación se analiza el origen de cada una de ellas.

Para el primer caso, se tiene que en las aleaciones de la serie 7000 (Al-Zn-Mg-Cu), tratables térmicamente y que endurecen por 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 debido a la aparición de precipitados de la fase $MgZn_2$ (η) [62]. 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 este estado se le denomina sobrevejecimiento. La secuencia de precipitación puede representarse de la siguiente manera:

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

Para el caso del carburo (Al_4C_3), se formación es debida a que 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 [61,63]. Por otro lado, se ha reportado en la literatura que la formación de esta fase también es posible mediante aleado mecánico, pero requiere tiempos más largos que los empleados en este trabajo [64,65], sin embargo a temperaturas arriba de 450 °C es posible la formación de esta fase de acuerdo a la siguiente reacción $4Al + 3C \rightarrow Al_4C_3$ [49], debido a ello, se asume que su formación se lleva a cabo durante las etapas de sinterización y/o extrusión. 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, de tal manera que existen dos fuentes de C, sin embargo de acuerdo a la figura 31, es claramente apreciable que la intensidad de los picos característicos de esta fase se incrementa conforme el contenido de grafito aumenta, lo cual demuestra que el efecto del contenido de grafito en la formación del carburo es más significativo que el del ACP.

La presencia del carburo de aluminio (Al_4C_3) dentro de la matriz de aluminio fue confirmada mediante observaciones de microscopia electrónica de transmisión (MET), en la figura 32 se presentan algunas imágenes de campo claro a diferentes aumentos, en ellas aparece esta fase en forma de bastón o plaqueta, tiene un ancho aproximado de 20 nm y una longitud variable, este carburo presenta una dureza entre 1000 y 14000 HV y ha sido ampliamente utilizada como elemento de refuerzo en la elaboración de diferentes compósitos [66-67]. Debido a su tamaño y a su extrema dureza puede actuar como obstáculos para el desplazamiento de las dislocaciones [68], las cuales al ver detenido su movimiento, comienzan a apilarse y provocan endurecimiento en los materiales.

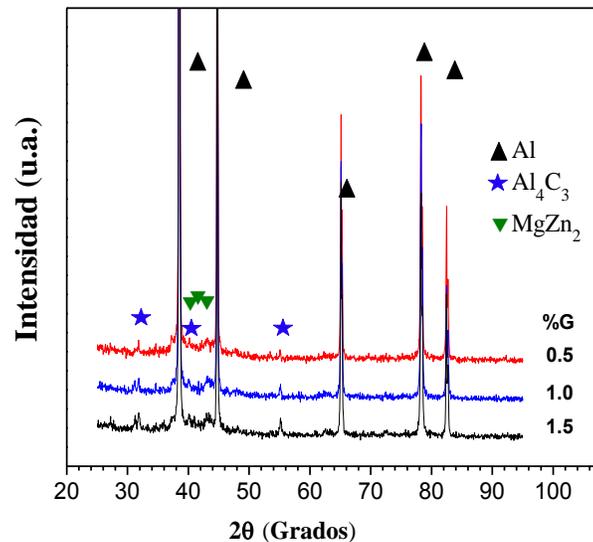


Figura 31. Patrones de difracción de compósitos extruidos con diferentes contenidos de G, se aprecia la formación de 2 nuevas fases: MgZn_2 y Al_4C_3



Figura 32. Imágenes de MET en campo claro del compósito $\text{Al}_{7075} 5\text{Zn}1.0\text{G}$ extruido, en ellas se muestra la fase Al_4C_3 .

6.2.2 Evolución del tamaño de grano en los compósitos.

En el proceso de aleado mecánico, los materiales son sometidos a deformación plástica severa, esto propicia la generación de una gran cantidad de defectos como dislocaciones, fallas de apilamiento, bandas de corte, etc., así como un considerable incremento en la fracción de límites de grano [3]. Estos defectos representan energía interna, de tal manera que los materiales obtenidos por aleado mecánico presenta una gran cantidad de energía interna almacenada lo cual los ubica en un estado metaestable. Por otro lado, la etapa de consolidación necesariamente implica el incremento de la temperatura de los polvos para la sinterización y extrusión, esto promueve la recristalización y el crecimiento de grano, de este modo, el proceso de consolidación es una etapa importante del proceso, y requiere de un análisis a fin de determinar que ocurre en ella con la microestructura de los compósitos obtenidos. Para el análisis de la microestructura se utilizaron las técnicas de microscopía electrónica de transmisión (MET) y de barrido (MEB).

Una vez consolidados, se analizaron mediante MET, una serie de muestras seleccionadas de los compósitos obtenidos para determinar la evolución de la microestructura después de dichos procesos. En la figura 33 se muestran imágenes en campo claro y campo oscuro de compósitos ($\text{Al}_{7075} 5\text{Zn}0.0\text{G}$) sintetizados con polvos previamente molidos a tiempos de 0, 5 y 10 h, en ellas se aprecia con claridad el tamaño de grano presente. En primera instancia puede observarse en estas imágenes que la microestructura ha cambiado, el tamaño de grano ha crecido y alcanza tamaños del orden de micras, muy probablemente es debido a que ocurrió una recristalización y crecimiento de grano. Por otro lado, debe notarse también 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 ($\text{Al}_{7075} 5\text{Zn}0\text{G-M}$) (Fig. 33 a), tiene el tamaño de grano más grande, en la imagen correspondiente a esta muestra pueden apreciarse solo algunos granos deformados y alargados en la dirección de la extrusión, su tamaño oscila entre 2 y 4 μm aproximadamente. En la muestra con 5 h de procesamiento, el tamaño de grano alcanza valores entre 0.5 y 1.5 μm aproximadamente, en la microestructura se observa una mayor cantidad de granos más pequeños, en esta muestra, los signos de la deformación son menos evidentes y los granos tienden a ser más equiaxiales. Finalmente en la muestra con 10 h de procesamiento el tamaño de grano obtenido está por debajo de 1 μm , como puede apreciarse con estas condiciones se obtiene el tamaño de grano más pequeño, así mismo, se tienen menos indicios de deformación y los granos son prácticamente equiaxiales.

Uno de los inconvenientes de la técnica de MET es que el área que se abarca 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 estas observaciones, se decidió analizar también los compósitos extruidos utilizando la técnica de difracción de electrones retrodispersados (EBSD).

La localización de la zona utilizada para estos análisis se muestra en la fig. 21. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 34 (mapas de EBSD), es conveniente mencionar que para estos análisis, se emplearon los mismos especímenes usadas en MET; figura 33 ($\text{Al}_{7075} 5\text{Zn}0.0\text{G}$). Estas imágenes confirman los cambios observados en la microestructura mediante microscopía de transmisión, es decir, un crecimiento significativo en el tamaño de grano, así mismo se observa también como 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) fig. 34a, la microestructura está constituida en su mayoría por granos grandes (más de 14 micras de longitud) deformados y elongados en la dirección paralela a la extrusión, sin embargo son visibles también algunos granos de tamaños inferior a una micra. El tamaño de grano promedio es de aproximadamente $4\ \mu\text{m}$, pero las barras de error de esta medición son amplias (fig. 35), evidencia de la gran variación en el tamaño de grano presente. En la muestra procesada por 5 h el tamaño de grano promedio disminuye hasta $1.5\ \mu\text{m}$ y el tamaño de las barras de error también disminuyen. Finalmente en la muestra de 10 h de procesamiento, la microestructura es más homogénea, tiene el tamaño de grano más pequeño ($1\ \mu\text{m}$ aproximadamente) y presenta una distribución de tamaños más cerrada. 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 de EBSD, éstos 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.

El tamaño de grano promedio calculado de los mapas de EBSD se reporta en función del tiempo de molienda al cual fueron previamente sometidas las muestras de polvo en la figura 35.

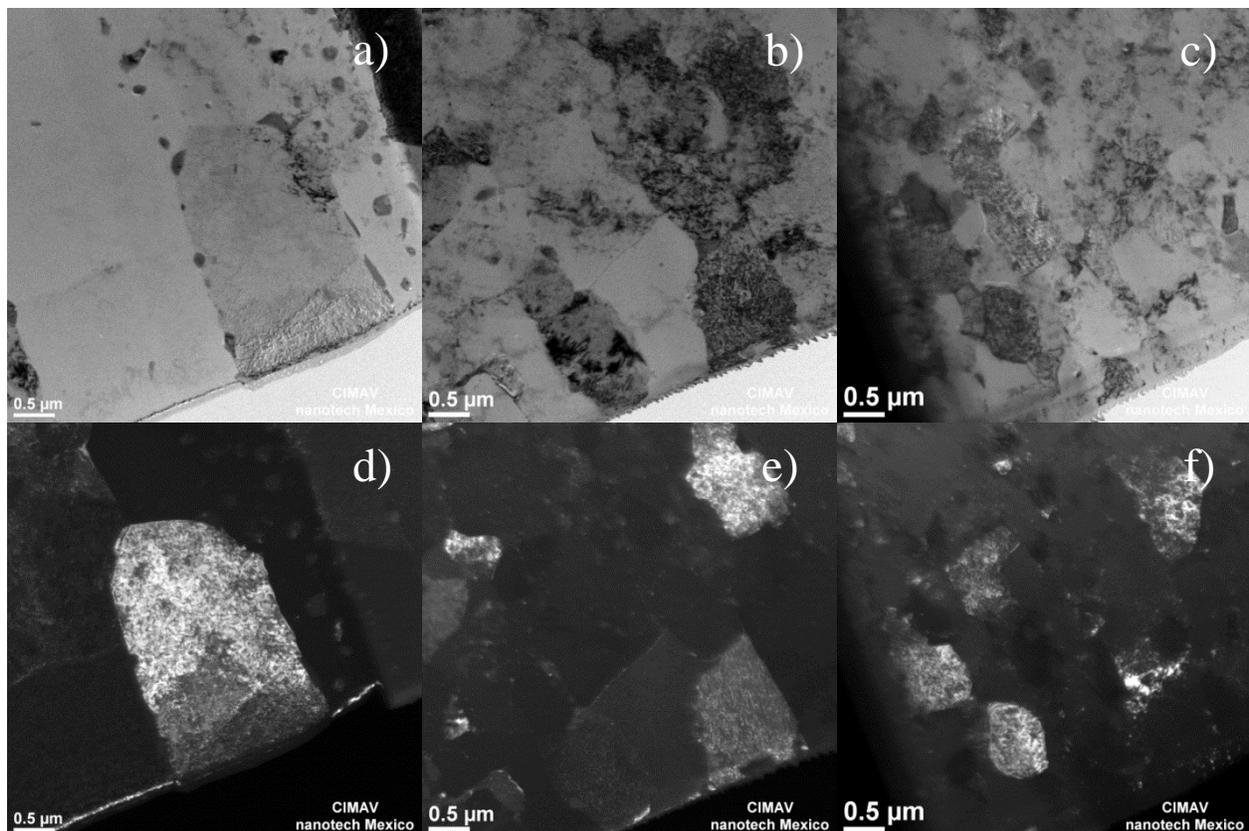


Figura 33. Imágenes de MET (campo claro), de compósitos extruidos provenientes de mezclas de polvos procesados mediante AM por: a) 0 h, b) 5 h y c) 10 h respectivamente, y las correspondientes imágenes en campo oscuro: d) 0 h, e) 5 h y f) 10 h respectivamente.

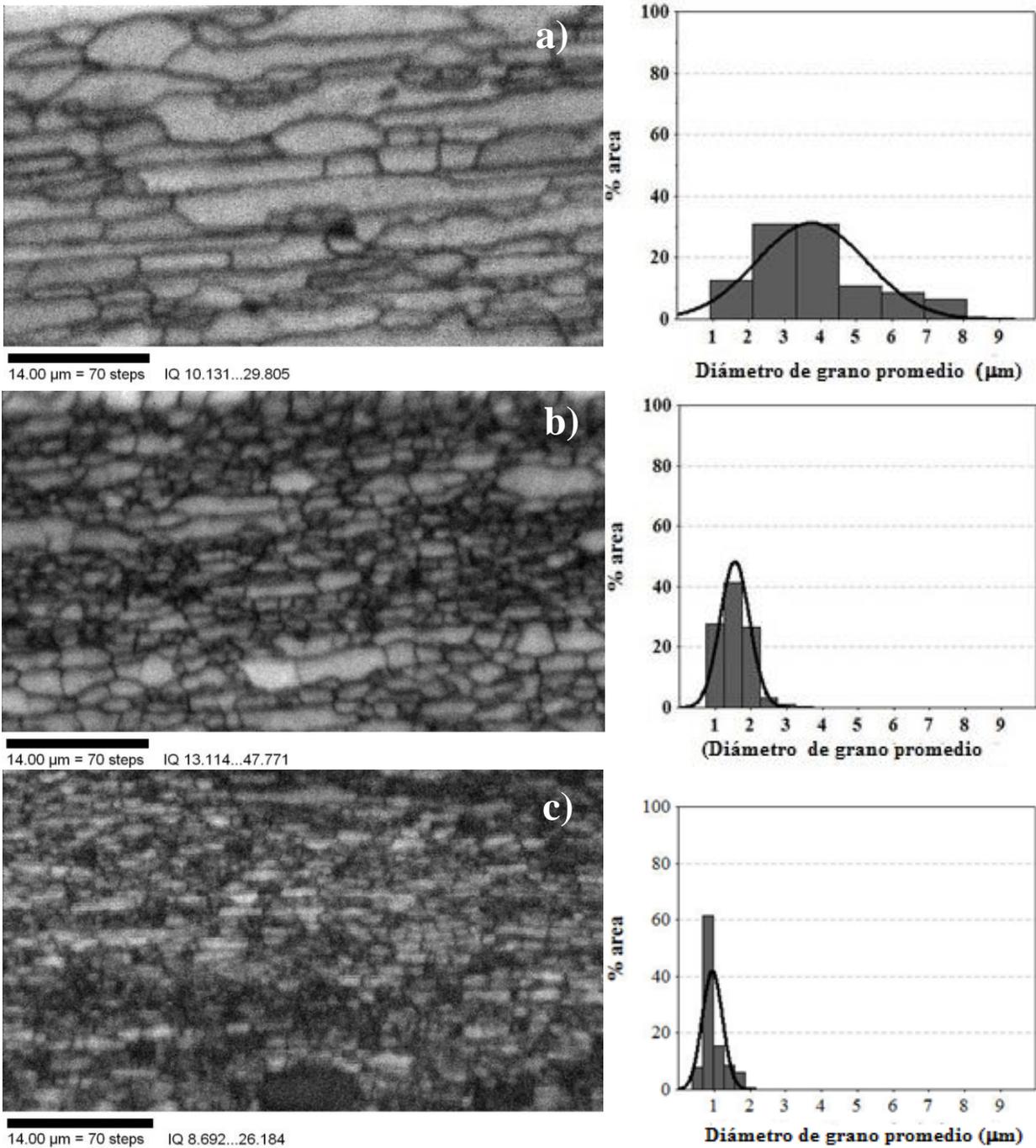


Figura 34. Mapas de EBSD en muestras de compósitos extruidos (Al₇₀₇₅ 5Zn0.0G) provenientes de mezclas de polvo previamente procesados por AM durante a) 0 h, b) 5h y c) 10 h.

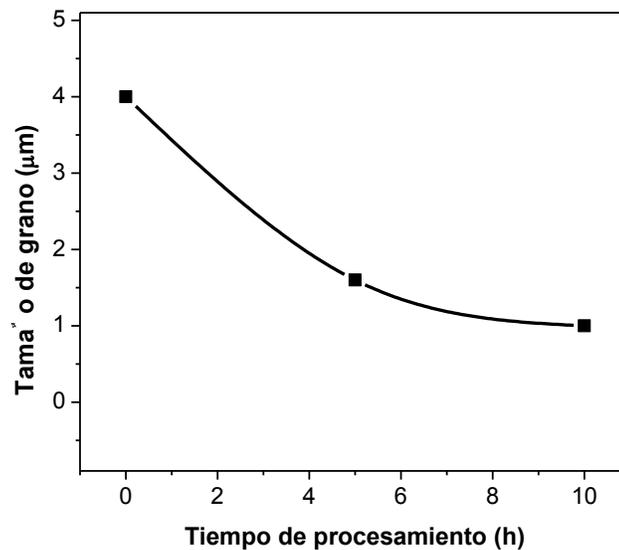


Figura 35. Tamaño de grano promedio obtenido de los mapas de EBSD vs tiempo de procesamiento mediante aleado mecánico al que fueron previamente sometidos los polvos.

El origen de los cambios observados en la microestructura de los compósitos consolidados, sin lugar a dudas recae en el hecho de que el proceso de aleado mecánico provoca deformación severa en el material, lo cual a su vez genera una gran cantidad de defectos en la red cristalina tales como dislocaciones, vacancias, fallas de apilamiento, etc., todos estos defectos representan energía almacenada, esta energía es la fuerza motriz para que ocurre la recrystalización, además, estos defectos pueden actuar como sitios preferenciales para la nucleación de nuevos granos durante las etapas de sinterización y extrusión, de tal manera que a medida que el tiempo de procesamiento mediante aleado mecánico se incrementa, también aumenta la energía interna, la cantidad de defectos dentro del material y el número de sitios para la nucleación de nuevos granos, por lo que la recrystalización es más fácil que se lleve a cabo; 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. Por tal motivo en el compósito procesado a 10 h, al tener tamaños de cristalita más pequeños la cantidad de defectos en la red cristalina es mayor y consecuentemente más energía almacenada [26,69], ocurre una recrystalización, pero presenta el menor crecimiento de grano como puede observarse en las imágenes correspondientes. Mientras que en la muestra sin moler, que tiene menor energía almacenada en comparación con las muestras sujetas a molienda, el proceso de recrystalización es mucho más lento y retardado.

El análisis mediante EBSD se realizó también en muestras adicionales de compósitos de diferente composición. En la figura 36 se muestran los mapas obtenidos para el compósito $Al_{70}Zn_{1.0}G$ fabricado con mezclas de polvos previamente molidos durante 5 y 10 h, en estas imágenes puede apreciarse también una recrystalización y crecimiento de grano, así mismo se observa como a mayores tiempos de procesamiento, el tamaño de grano disminuye. En la tabla 6 se reportan los resultados del tamaño de grano determinados mediante análisis de EBSD en las muestras de compósitos seleccionadas.

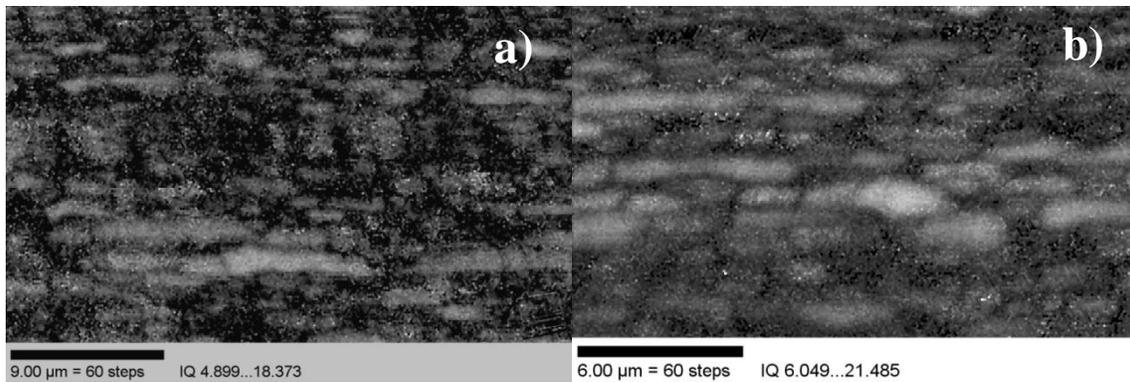


Figura 36. Mapas de EBSD obtenidos en compósitos $Al_{7075} 5Zn1.0G$ provenientes de mezclas de polvo procesados mediante AM durante: a) 5 y b) 10 h respectivamente.

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

Muestra	Tiempo de procesamiento (h)	Tamaño promedio de grano (μm)
$Al_{7075} 5Zn0G-M$	0	4
$Al_{7075} 5Zn0.0G$		1.6
$Al_{7075} 5Zn1.0G$	5	1.5
$Al_{7075} 5Zn1.5G$		1.3
$Al_{7075} 5Zn0.0G$		1
$Al_{7075} 5Zn1.0G$	10	1
$Al_{7075} 5Zn1.5G$		0.9

6.2.3 Propiedades mecánicas

Los resultados obtenidos de las pruebas mecánicas realizadas a los compósitos consolidados se reportan en la tabla 7. Como punto de comparación o material de referencia para estos resultados se utilizó el compósito ($Al_{7075} 5Zn0G-M$), el cual no fue procesado mediante aleado mecánico ni se le adicionó grafito, las variaciones en las propiedades mecánicas de los compósitos sintetizados están relacionadas a esta muestra. Al analizar los resultados, se puede observar que para las muestras provenientes de mezclas de polvos procesados 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 (σ_y) se incrementa un 46 %, el UTS un 18% y la microdureza Vickers (μHV) aumenta un 25%, incluso al disminuirse el contenido de Zn, las propiedades obtenidas son superiores. Estos resultados muestran que el contenido de G tiene un efecto positivo en las propiedades mecánicas obtenidas.

Para los compósitos procesados durante 10 h la mejoría obtenida en las propiedades es más significativa en todos los casos, inclusive al disminuir el contenido de Zn a su nivel más bajo. Por ejemplo, σ_y se incrementa hasta en un 75.8 %, el UTS un 54.5% y la microdureza hasta en un 65.6% en muestras con contenidos de Zn de 3.1 y 1.5 % de G, es decir, con 10 h de molienda y adiciones de G, es posible compensar la disminución en el contenido de Zn. Lo anterior pone de manifiesto que un incremento en el tiempo de procesamiento ocasiona una notable mejoría en las propiedades.

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

Muestra	Tiempo de AM (h)	σ_y (MPa)	Variación (%)	UTS (MPa)	Variación (%)	Microdureza Vickers (μHV)	Variación (%)
Al ₇₀₇₅ 5Zn0G-M	0	256.5	-----	349.5	-----	90.0	-----
Al ₇₀₇₅ 5Zn0.0G	5	280.0	9.2	368.5	5.4	83.0	-7.8
Al ₇₀₇₅ 5Zn0.5G	5	265.5	3.5	330.0	-5.6	92.0	2.2
Al ₇₀₇₅ 5Zn1.0G	5	295.5	15.2	366.0	4.7	97.0	7.8
Al ₇₀₇₅ 5Zn1.5G	5	376.0	46.6	413.0	18.2	113.0	25.6
Al ₇₀₇₅ 4Zn0.0G	5	228.0	-11.1	319.0	-8.7	80.0	-11.1
Al ₇₀₇₅ 4Zn0.5G	5	235.5	-8.2	313.5	-10.3	90.0	0.0
Al ₇₀₇₅ 4Zn1.0G	5	281.5	9.7	344.0	-1.6	97.7	8.6
Al ₇₀₇₅ 4Zn1.5G	5	320.0	24.8	386.0	10.4	111.8	24.2
Al ₇₀₇₅ 3Zn0.0G	5	211.5	-17.5	310.5	-11.2	80.0	-11.1
Al ₇₀₇₅ 3Zn0.5G	5	275.5	7.4	339.0	-3.0	96.0	6.7
Al ₇₀₇₅ 3Zn1.0G	5	288.0	12.3	354.0	1.3	101.0	12.2
Al ₇₀₇₅ 3Zn1.5G	5	302.0	17.7	385.5	10.3	101.5	12.8
Al ₇₀₇₅ 5Zn0.0G	10	365.0	42.3	437.0	25.0	127.0	41.1
Al ₇₀₇₅ 5Zn0.5G	10	305.0	18.9	400.0	14.4	100.0	11.1
Al ₇₀₇₅ 5Zn1.0G	10	382.0	48.9	452.0	29.3	120.0	33.3
Al ₇₀₇₅ 5Zn1.5G	10	446.0	73.9	520.0	48.8	141.0	56.7
Al ₇₀₇₅ 4Zn0.0G	10	315.0	22.8	397.0	13.6	115.0	27.8
Al ₇₀₇₅ 4Zn0.5G	10	360.0	40.4	430.0	23.0	116.0	28.9
Al ₇₀₇₅ 4Zn1.0G	10	362.0	41.1	426.0	21.9	128.0	42.2
Al ₇₀₇₅ 4Zn1.5G	10	428.0	66.9	463.0	32.5	139.0	54.4
Al ₇₀₇₅ 3Zn0.0G	10	305.0	18.9	380.0	8.7	100.0	11.1
Al ₇₀₇₅ 3Zn0.5G	10	390.0	52.0	460.0	31.6	127.0	41.1
Al ₇₀₇₅ 3Zn1.0G	10	389.0	51.7	452.0	29.3	126.0	40.0
Al ₇₀₇₅ 3Zn1.5G	10	451.0	75.8	540.0	54.5	149.0	65.6
Al ₇₀₇₅ -O	0	96.5	-62.4	221.0	-36.8	-----	-----
Al ₇₀₇₅ -T6	0	503.0	96.1	572.0	63.7	175.0	94.4
Al ₇₀₇₅ -T73	0	435.0	69.6	505.0	44.5	155.0	72.2

La figura 37, 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. [70], observaron un incremento en la microdureza de un compósito Al-C fabricado mediante molienda mecánica al adicionarle un 2% de G. M.I. Flores y col. [51], reportan un incremento de más del 30% de la resistencia mecánica de un compósito al adicionar 1% de G I. Estrada y col. obtuvieron incrementos del 40% y del 20% en la resistencia a la tensión y la dureza respectivamente en compósitos Al₇₀₇₅-C al adicionar 2% de grafito como reforzante [52], en todos estos casos, se ha observado que las partículas de grafito son las responsables del mejoramiento de las propiedades.

Por otro lado, la mejoría observada en las propiedades mecánicas debida al incremento del tiempo de procesamiento mediante aleado mecánico, es debido al aumento en la cantidad de defectos generados dentro de la red cristalina y al hecho de que a mayor tiempo de procesamiento se obtiene una distribución más homogénea de la fase de refuerzo (G) 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 [71]. 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 38, en ella se muestran el esfuerzo de cedencia y el UTS en función del tiempo de molienda (fig. 38 a) y sus correspondientes curvas esfuerzo vs deformación (fig. 38 b).

Adicionalmente, en la tabla 7 se presenta una comparación entre las propiedades mecánicas obtenidas y las reportadas en la literatura para la aleación Al₇₀₇₅ 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 Al₇₀₇₅ en la condición de recocido y muy similares a los de la condición de envejecido artificialmente (T73), esto nos demuestra que la adición de grafito a la aleación 7075 sintetizada mediante el proceso de aleado mecánico, es una buena vía para mejorar sus propiedades mecánicas.

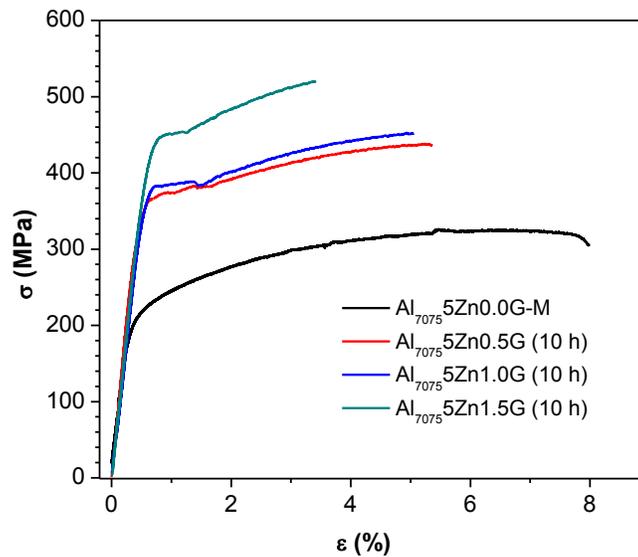


Figura 37. Curvas σ vs ϵ de compósitos con 5.1 % Zn y varios contenidos de G.

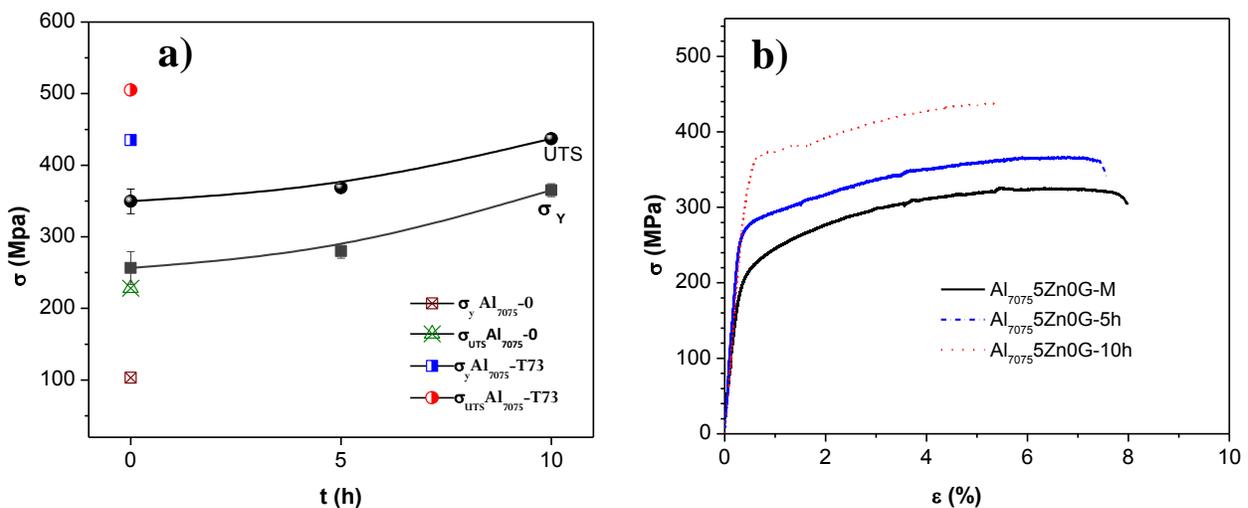


Figura 38. Esfuerzo de cedencia y UTS de compósitos extruidos ($Al_{7075} 5Zn0.0G$), a) en función del tiempo de procesamiento y b) las correspondientes curvas de esfuerzo vs deformación.

Como se ha visto, las propiedades mecánicas de los compósitos obtenidos cambian conforme el contenido de Zn, G y el tiempo de procesamiento de los polvos varían. Para determinar el grado en que cada una de estas variables afecta a la dureza y la resistencia a la tensión, se realizó un análisis estadístico (gráficos de efectos principales) con los resultados obtenidos de dichas variables, la figura 39 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.

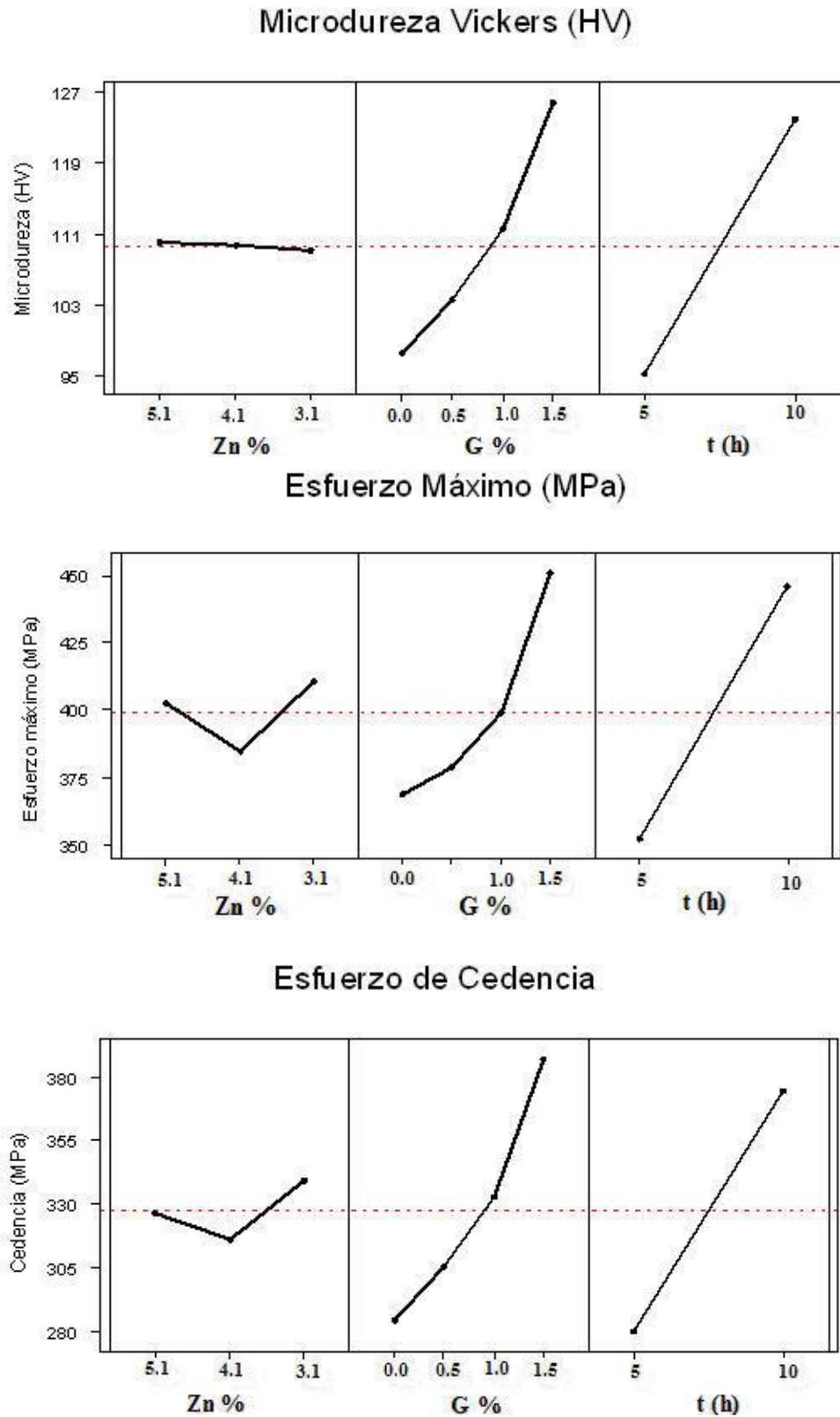


Figura 39. Gráficas de efectos principales de los resultados obtenidos de microdureza, esfuerzo máximo y esfuerzo de cedencia.

6.2.4 Densidad de los compósitos extruidos

En la tabla 8 se reportan los resultados de la densidad; determinada mediante el método de Arquímedes; de los compósitos después de sinterizados y extruidos. En general puede apreciarse como estos valores tienden a disminuir conforme el contenido de Zn disminuye fig. 40, esto es debido a la diferencia entre las densidades de estos elementos, el Zn es el elemento con mayor densidad ($\rho_{Al} = 2.7 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{Zn} = 7.2 \text{ g/cm}^3$, $\rho_G = 2.1 \text{ g/cm}^3$), de tal manera que al disminuir su concentración, disminuye la densidad del compósito obtenido.

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

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

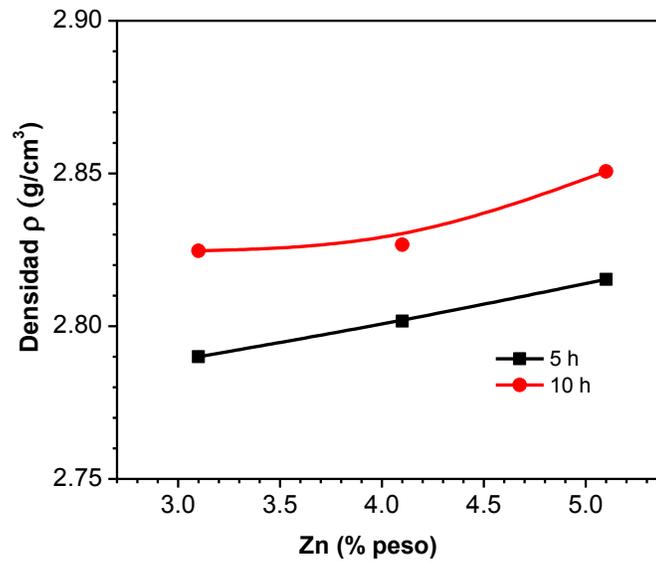


Figura 40. Densidad de los compósitos extruidos en función del contenido de Zn (procesados durante 5 y 10 h, el contenido de G se mantuvo constante en 1.5%)

6.2.5 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 sin que las propiedades mecánicas disminuyan, si no por el contrario, que éstas se incrementen y así obtener materiales más resistentes y más ligeros, de tal manera que la relación de resistencia/ peso aumente. En la figura 41a se muestra el comportamiento de la relación UTS/ρ , en función del contenido de G para compósitos con un contenido de Zn de 5.1 %, procesados 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 este efecto es más notorio en las muestras con 10 h de molienda en comparación con las de 5 h. fig. 41b. Con 10 h de procesamiento, el proceso de aleación se ha llevado a cabo en su totalidad, el tamaño de grano es más fino y se tiene una homogénea distribución de las partículas de grafito, todo esto ocasiona que las propiedades mecánicas se incrementan considerablemente y en consecuencia la relación resistencia/peso también aumenta.

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

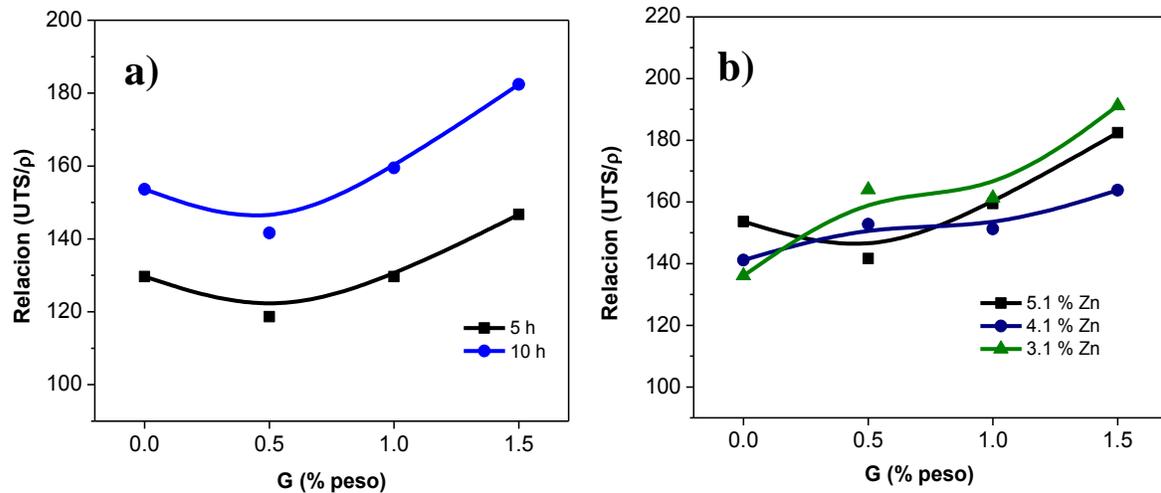


Figura 41. Relación UTS/ρ , en función del contenido de G para compósitos con: a) 5.1 % Zn, a 5 y 10 h de procesamiento y b) 10 h y diferentes contenidos de Zn.

6.2.6 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*) La 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*) El refinamiento del tamaño de grano, *v*) La formación de la fase Al_4C_3 y *vi*) La disparidad térmica o thermal mismatch entre la matriz y las partículas de grafito (G). A continuación se da una explicación acerca de cada uno de ellos.

i) 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 alcanza a ocurrir tal como lo demuestran los patrones de difracción de la figura 25, esta fase contribuye al endurecimiento de los compósitos, para que su presencia fuera de mayor relevancia es necesario someter las muestras a aun tratamiento térmico de envejecimiento y promover la formación de estos precipitados de forma controlada.

ii) Dispersión de Al_2O_3 durante el proceso de molienda, aunque no se encontró evidencia de la formación de esta fase, su presencia no se puede evitar debido a que las partículas de polvo de aluminio elemental tienden a formar de manera espontánea una delgada capa de este óxido sobre su superficie, durante el proceso de molienda esta capa se quiebra y es dispersada dentro de la matriz [72] y produce endurecimiento por dispersión.

iii) Inhibición del movimiento de las dislocaciones por las partículas de $MgZn_2$, Al_4C_3 , and Al_2O_3 , debido a su tamaño y dureza, estas partículas pueden interactuar con las dislocaciones y detener su movimiento (mecanismo de Orowan) y producir un endurecimiento.

iv) Refinamiento del tamaño de grano. Es un mecanismo de endurecimiento 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 fenómeno está presente en los compósitos sintetizados. En primera instancia se tiene que a medida que el tiempo de procesamiento mediante aleado mecánico se incrementa, el tamaño de grano final obtenido se reduce, esta reducción produce un incremento en el esfuerzo de cedencia y en el esfuerzo máximo o UTS como puede verse en la fig. 42. En esta figura se muestra un gráfico del esfuerzo de cedencia vs tamaño de grano obtenido para los compósitos Al₇₀₇₅ 5Zn0G-M (muestra de referencia) y el Al₇₀₇₅ 5Zn0.0G, previamente procesado mediante AM durante 5 y 10 h, en este gráfico se puede apreciar claramente que a medida que el tamaño de grano disminuye, el valor del esfuerzo de cedencia (σ_y) se incrementa, este comportamiento observado está de acuerdo con lo descrito en 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 [73]:

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

donde σ_y = es el esfuerzo de cedencia, σ_i = es el 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 y D = diámetro promedio de los granos.

Con los resultados de tamaño de grano obtenidos mediante EBSD, tabla 6, se realizó un gráfico del esfuerzo de cedencia vs el $D^{-1/2}$, fig. 43, a partir de ésta figura, puede notarse que σ_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.

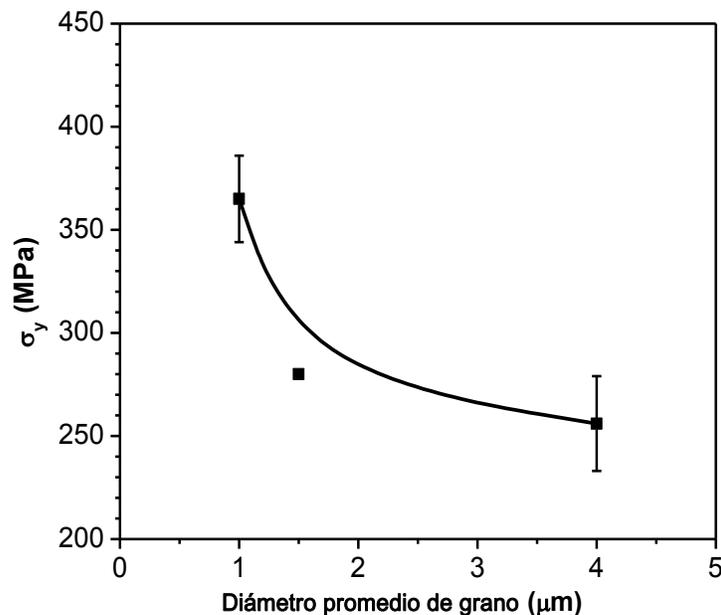


Figura 42. Esfuerzo de cedencia vs Tamaño de grano promedio obtenido para la muestras de Al₇₀₇₅ 5Zn0.0G extruidas.

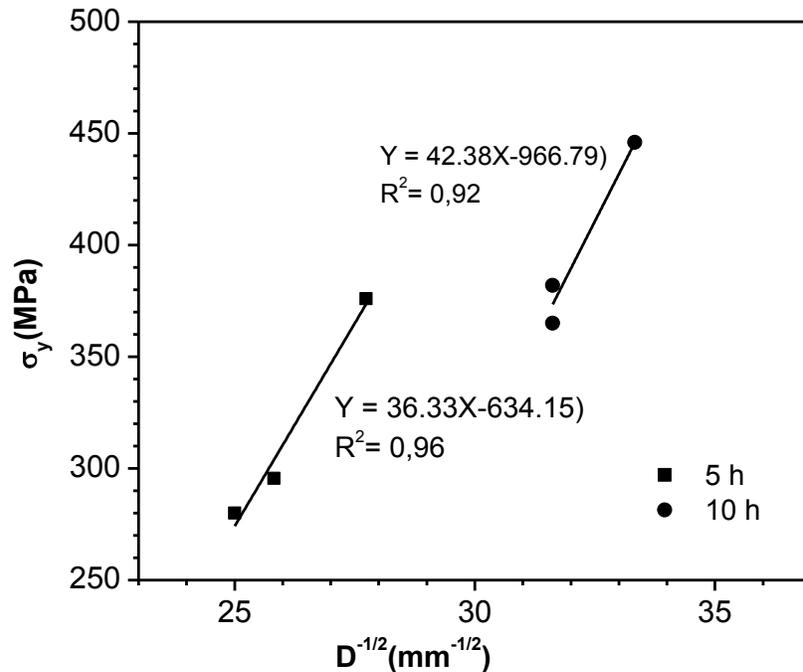


Figura 43. Gráficos σ_y vs $D^{-1/2}$ de muestras $Al_{7075} 5Zn0.0G$ procesadas durante 5 y 10 h

Tabla 9. Efecto del tiempo de procesamiento por AM sobre σ_i y K de la ecuación de Hall-Petch

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

v) Formación de la fase Al_4C_3 , una pequeña cantidad del G adicionado reacciona con el aluminio y forma carburo de aluminio, la evidencia de la formación y dispersión del Al_4C_3 en la matriz de aluminio, se presenta en las figuras 31 y 32, como puede observarse en ellas, el ancho de esta fase es de alrededor de 20 nm y su longitud aproximada es de 140 nm, esta es una fase muy dura, entre 1000 y 14000 HV aproximadamente [74] lo cual es entre 10 y 17 veces mayor que la dureza de la matriz de aluminio (tabla 7). Ha sido ampliamente reportado que la presencia de éste carburo tiene una

importante efecto de endurecimiento sobre los compósitos base aluminio, debido a que provocan distorsión en la red cristalina y a que puede actuar como una barrera para el movimiento de las dislocaciones [63, 67, 70]. La evidencia de la interacción entre las dislocaciones y el Al_4C_3 se muestra en la figura 44, en ésta figura pueden apreciarse las líneas de dislocaciones; flechas punteadas; acumuladas en la interface matriz-carburo.

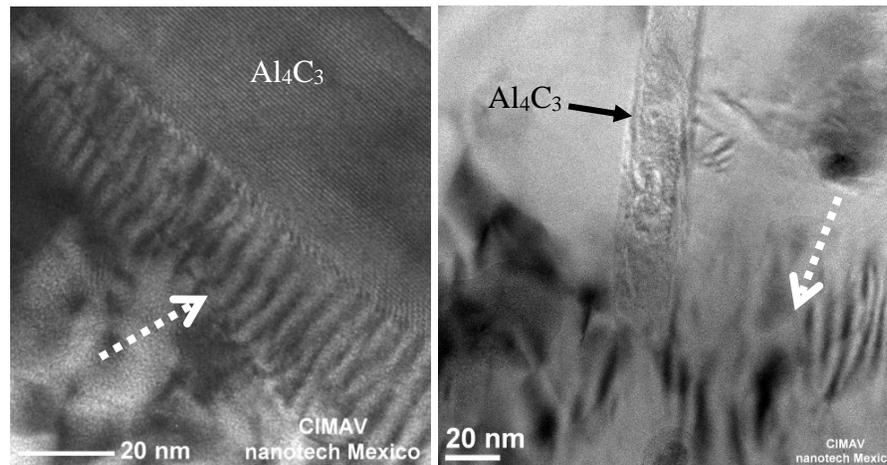


Figura 44. Imagen de TEM en campo claro de una muestra de compuesto extruida, se muestra la interacción del carburo de aluminio (Al_4C_3) y las dislocaciones (flechas punteadas).

vi) Disparidad térmica o thermal mismatch entre la matriz (Al) y las partículas de grafito (G), el grafito añadido como fase de refuerzo se encuentra homogéneamente disperso en la matriz de Al, la figura 45 muestra una imagen de MEB de emisión de campo del compuesto $\text{Al}_{70.75}\text{Zn}_{1.0}\text{G}$ con 10 h de molienda, en ella se aprecia una partícula de grafito inmersa en la matriz, esta partícula tiene una forma irregular y está completamente embebida en la matriz y muestra una buena adherencia a ella. Durante las etapas de sinterización y extrusión el material sufre un calentamiento/enfriamiento y se genera una disparidad térmica o thermal mismatch entre el aluminio y el grafito debido a la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica del Al ($\text{CTE} = 23.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) y el G ($\text{CTE} \sim 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) y provoca un incremento en la densidad de dislocaciones entre la matriz y las partículas de grafito [75-77], este fenómeno es descrito en el modelo de punzonamiento prismático (prismatic punching model) propuesto por R. J. Arsenault y col., el cual dice que las partículas de refuerzo presentes (G en nuestro caso) ejercen una fuerza de punzonamiento hacia la matriz generando con esto, 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 y viceversa, una disminución del tamaño de partícula de G genera un incremento en la densidad de dislocaciones.

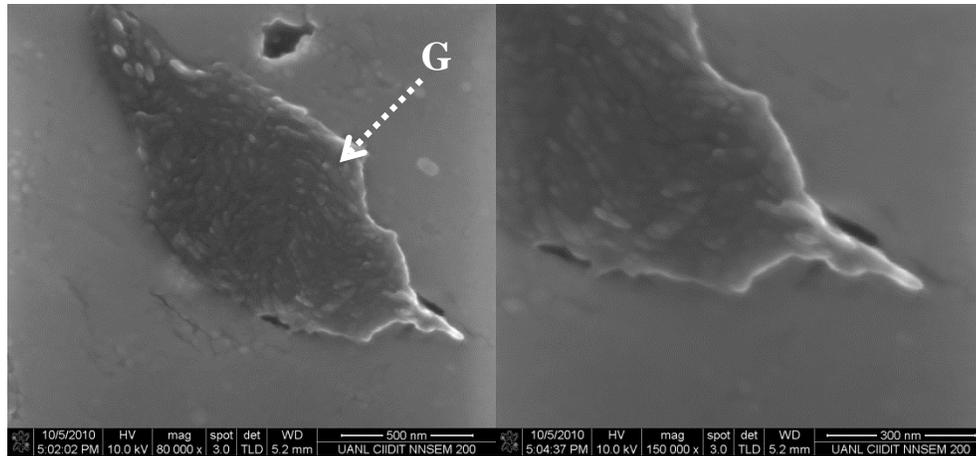


Figura 45. Micrografía de MEB, del compuesto $Al_{7075} 5Zn1.0G$ en condición de extruido, en ella se puede ver una partícula de G embebida en la matriz

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); ε = 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 provocan un aumento en la densidad de dislocaciones. La densidad de dislocaciones está relacionada con la resistencia, a mayor número de dislocaciones presente, mayor será la resistencia obtenida, 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, α = constante (1.25 para Al) [78], μ = módulo de corte (26×10^3 MPa para Al) b= vector de Burgers y ρ = la densidad de dislocaciones. La figura 46 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 añadido inicialmente a los compósitos (0.5 – 50 μm), como puede verse, a menor tamaño de partícula el esfuerzo de cedencia incrementa. Cabe aclarar que después del proceso de aleado mecánico, el tamaño de partícula del grafito dispersado dentro de la matriz disminuye y es probable que se encuentre en un rango de 0.5- 3.0 μm , con ello, la contribución que al endurecimiento de los compósitos es del orden de 20 – 30 MPa (fig. 46)

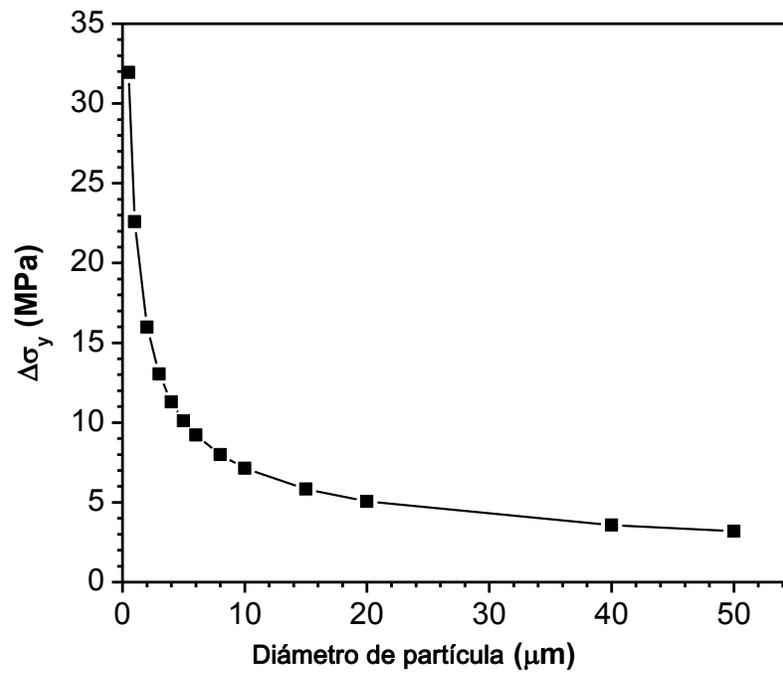


Figura 46. Esfuerzo de cedencia en función del tamaño de partícula de G

Todos estos mecanismos de endurecimiento presentes son los responsables del incremento observado en las propiedades mecánicas de los diferentes compósitos sintetizados durante este trabajo. Esto deja de manifiesto que es posible emplear partículas de G como agente de refuerzo en la aleación Al7075.

7 Sumario de conclusiones

- Se fabricaron compósitos Al₇₀₇₅-G mediante aleado mecánico y extrusión en caliente.
- Mediante éste proceso fue posible obtener de manera simultánea la formación de la aleación Al 7075, la homogénea distribución del G dentro de la matriz de Al y el refinamiento de grano.
- Durante la sinterización y extrusión, parte del grafito adicionado reacciona con el aluminio para formar carburo de aluminio (Al₄C₃), el cual contribuye al incremento de la dureza y la resistencia.
- Los resultados experimentales muestran que la resistencia mecánica y la dureza de los compósitos extruidos se incrementan de forma directa conforme aumenta el tiempo de aleado mecánico y el contenido de G.
- Los tres principales mecanismos causantes del incremento de las propiedades mecánicas son el refinamiento de grano, la formación del Al₄C₃ y el incremento en la densidad de dislocaciones debido a la disparidad térmica (thermal mismatch).
- Durante las etapas de sinterización y/o extrusión en caliente, se aprecia una recristalización de la microestructura.
- La densidad en las muestras disminuye conforme el contenido de Zn disminuye.
- Es posible compensar la disminución del contenido de Zn mediante la adición de partículas de grafito al compósito.
- Como producto final del presente trabajo se obtuvo un nanocompósito consolidado con propiedades mecánicas superiores a los de la aleación comercial 7075-O.
- Por lo tanto la adición de G es una vía para incrementar las propiedades mecánicas de ésta aleación.

8. Bibliografía

- [1] C. Suryanarayana, *Mechanical Alloying and Milling*, Marcel Dekker, 2004.
- [2] M. S. El-Eskandarany, «Mechanical alloying for fabrication of advanced engineering materials».
- [3] R. Siegel, «Nanostructured materials- Mind over matter,» *Nanostructured materials*, vol. 3, pp. 1-18, 1993.
- [4] E. Roduner, «Size matters: why nanomaterials are different,» *Chemical Society Reviews*, vol. 35, 2006.
- [5] F. D. d. C. Rodríguez, «Definición y clasificación de los nanomateriales,» de *Introducción a los nanomateriales*, 2012.
- [6] ASM Handbook, Composite, vol. Volume 21, 2001.
- [7] The Metals Handbook Desk Edition, 1998.
- [8] Handbook of Materials Selection, 2002.
- [9] P. K. Rohatgi, «Metal-matrix Composites,» 1993.
- [10] A. Mortensen y J. Llorca, «Metal Matrix Composites,» 2010.
- [11] H. Hofmann, «Advanced nanomaterials, Cours support,» 2009.
- [12] C. Suryanarayana, «The structure and properties of nanocrystalline materials: Issues and concerns,» *JOM*, vol. 54, 2002.
- [13] International, ASM, Metals Handbook, desk edition.
- [14] K. U. Kainer, «Metal Matrix Composites, Custom-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering,» 2006.
- [15] N. Chawla y K. K. Chawla, *Metal Matrix Composites*, 2006.
- [16] R. Mehrabian, R. G. Riek y M. C. Flemings, «Preparation and Casting of Metal-Particulate Non-Metal Composites,» *Metallurgical Transaction*, vol. 5, 1974.
- [17] A. Sato y R. Mehrabian, «Aluminum Matrix Composites: Fabrication and Properties,» *Metallurgical Transactions B*, vol. 7, 1976.
- [18] R. B. Bhagat, «High pressure infiltration casting: manufacturing net shape composites with a unique interface,» *Materials Science and Engineering: A*, vol. 144, 1991.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] C. Suryanarayana, «Mechanical alloying and milling,» *Progress in Materials Science*, vol. 46, 2001.

- [26] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, New York: Marcel Dekker, 2004.
- [27] M. S. El-Eskandarany, Mechanical alloying for fabrication of advanced engineering materials, Noyes Publications / William Andrew Publishing, 2001.
- [28] J. S. Benjamin y T. E. Volin, «The Mechanism of Mechanical Alloying,» *Metallurgical Transactions*, vol. 5, 1974.
- [29] 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.
- [30] C. L. De castro y B. S. Mitchell, «Nanoparticles from Mechanical Attrition,» de *Synthesis, Functionalization and Surface Treatment of Nanoparticles*, American Scientific Publishers, 2002.
- [31] 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.
- [32] C. C. Koch, Nanostructured Materials, Processing, Properties, and Applications, William Andrew Publishing, 2007.
- [33] M. Galanty, P. Kazanowski, P. Kansuwan y W. Z. Misiolok, «Consolidation of metal powders during the extrusion process,» *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 125, 2002.
- [34] R. German, Fundamentals of sintering, ASM Ceramic and Glass, vol. 4, 2003.
- [35] R. Raj, «Analysis of the Sintering Pressure,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 70, 1987.
- [36] R. W. Siegel, de *Materials Interfaces: Atomic Level Structure and Properties*, London, Chapman and Hall, 1992.
- [37] R. A. Andrievski, «Thermal stability of nanomaterials,» *Russian Chemical Reviews*, vol. 71, 2002.
- [38] 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.
- [39] T. Lin, C. Tan, B. Liu y A. McDonald, «Microstructure of AA2024-SiC nanostructured metal matrix composites,» *Journal of Materials Science*, vol. 43, 2008.
- [40] P. Saha, «Fundamentals of xtrusion,» de *Aluminum Extrusion Technology*, ASM International, 2000.
- [41] 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.
- [42] V. V. Zakharov, «Scientific Aspects of Deformability of Aluminum Alloys During Extrusion,» *Advanced Performance Materials*, vol. 2, 1995.
- [43] B. D. Cullity y S. R. Stock, Elements of X-Ray difraction, Prentice Hall, 201.
- [44] G. K. Williamson y W. H. Hall, «X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram,» *Acta Metallurgica*, vol. 1, 1953.
- [45] R. A. Ristau, *Transmission Electron Microscope Primary Training*, Institute of Materials Science University of Connecticut , 2012.
- [46] C. B. C. David B. Williams, Transmission Electron Microscopy A Textbook for Materials Science, Springer Science, Business Media, 2009.
- [47] 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.
- [48] T. Maitland y S. Sitzman, «Electron Backscatter Diffraction (EBSD), Technique and Materials, Characterization Examples,» de *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, Springer New York, 2007.

- [49] 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.
- [50] L. A. Giannuzi y F. A. Stevie, «A review of focused ion beam milling techniques for TEM specimen preparation,» *Micron*, vol. 30, 1999.
- [51] 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.
- [52] 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.
- [53] Mendoza-Ruiz D.C, Estrada-Guel I., Miki-Yoshida M., López-Gómez M. y Martínez-Sánchez R. , «Dispersion oGraphite Nanoparticles in a 6063 Aluminum Alloy by Mechanical Milling and Hot Extrusion,» *Reviews on Advanced Materials Science*, vol. Vol 18, pp. 280-283, 208.
- [54] M. Varchola, M. Besterçi y K. Sulleiová, «Mechanical alloying Al-C system and its stability,» *Materials Engineering*, vol. 16, 2009.
- [55] D. Olezak, V. Portnoy y H. Matyja, «Structure of mechanically alloyed Ni-Mo powders,» *Materials science forum*, Vols. %1 de %2312-314, 1999.
- [56] C. C. Koch, «Materials Synthesis by Mechanical Alloying,» *Annual Review of Materials Science*, vol. 19, 1989.
- [57] 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.
- [58] Z. R. Hesabi, A. Simchi y S. M. Seyed Reihani, «Structural evolution during mechanical milling of nanometric and micrometric Al₂O₃ reinforced Al matrix composites,» *Materials Science and Engineering: A*, vol. 428, 2006.
- [59] 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.
- [60] 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.
- [61] 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.
- [62] L. F. Mondolfo, *Aluminum Alloys: Structure and Properties*, Boston, MA: Butterworth & Co Ltd, 1976.
- [63] M. Besterçi, «Preparation, microstructure and properties of Al–Al₄C₃ system produced by mechanical alloying,» *Materials and Design*, vol. 27, 2006.
- [64] Y. Zhou y Z. Q. Li, «Structural characterization of a mechanical alloyed Al–C mixture,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 414, 2006.
- [65] 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.
- [66] Y. Ozcatalbas, «Investigation of the machinability behaviour of Al₄C₃ reinforced Al-based composite produced by mechanical alloying technique,» *Composites Science and Technology*, vol. 63, 2003.
- [67] A. Halil, «Production and characterization of in situ Al₄C₃ reinforced aluminum-based composite produced by mechanical alloying technique,» *Materials & Design*, vol. 25, 2004.

- [68] M. Besterçi y L. Parilák, «Microstructure and mechanical properties of Al₄C₃ materials,» de *Metallic Materials with High Structural Efficiency*, 2002.
- [69] F. J. Humphreys y M. Hatherly, *Recrystallization and related annealing phenomena*, ELSEVIER, 2004.
- [70] 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.
- [71] 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.
- [72] M. Besterçi, J. Ivan, L. Pesek, O. Velgosová y P. Hvizdos, «Damage mechanism of Al-12Al₄C₃,» *Materials letters*, vol. 58, 2004.
- [73] G. E. Dieter, *Mechanical Metallurgy*, McGraw-Hill, 1988.
- [74] L. Pesek, M. Besterçi y P. Zubko, «Local mechanical properties of phases in Al-Al₄C₃ mechanical alloyed system measured by depth sensing indentation technique,» *International Journal of Materials and Product Technology*, vol. 40, 2011.
- [75] R. George, K. T. Kashyap, R. Rahul y S. Yamdagni, «Strengthening in carbon nanotube/aluminium (CNT/Al) composites.,» *Scripta Materialia*, vol. 53, 2005.
- [76] R. J. Arsenault y N. Shi, «Dislocation generation due to differences between the coefficients of thermal expansion,» *Materials Science and Engineering*, vol. 81, 1986.
- [77] 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.
- [78] N. Hansen, «The effect of grain size and strain on the tensile flow stress of aluminium at room temperature,» *Acta Metallurgica*, vol. 25, 1977.