



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES
AVANZADOS, S. C.**

POSGRADO

**EFFECTO DE LA DISPERSIÓN DE PARTÍCULAS
NANOMÉTRICAS DE PLATA EN UNA ALEACIÓN DE
ALUMINIO 7075**

**TESIS QUE COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS DE MATERIALES PRESENTA:**

ALUMNO: RUBÉN FLORES CAMPOS

DIRECTOR DE TESIS: DR. ROBERTO MARTÍNEZ SÁNCHEZ

ASESOR DE TESIS: DRA. ROSA HILDA ESTRADA RUIZ

CHIHUAHUA, CHIHUAHUA

ENERO 2012

Lo que hacemos,
lo tenemos que hacer del conocimiento
no de la ignorancia o prejuicios.
Sólo el sonido de la ciencia
debe ser nuestra guía.

John Emsley
Nature's building blocks.

Dedicatoria

PENDIENTE

Agradecimientos

PENDIENTE

Índice

Resumen.....	1
I Introducción.....	3
1.1 Aluminio	3
I.2 Materiales compuestos	7
I.3 Molienda mecánica.....	7
I.3.1 El proceso de la molienda mecánica.....	8
I.3.1.1 Materia prima:.....	9
I.3.1.2 Tipos de molinos:.....	9
I.3.1.3 Variables del proceso:	11
I.4 Reforzamiento de metales y aleaciones	14
I.5 Teoría de dislocaciones	19
I.6 Propiedades mecánicas.....	21
I.7 Teorías de plasticidad.....	25
1.7.1 Deformación por deslizamiento.....	27
I.1 Hipótesis	32
I.2 Objetivo.....	33
I.2.1 Objetivos particulares:	33
II. Materiales y métodos	34
II.1 Introducción.....	34
II.2 Materiales	35
II.2.1 Aleación Al ₇₀₇₅	35
II.2.2 Nanopartículas de plata.....	35
II.3 Diseño de experimentos	35
II.3.1 Generación de rebaba metálica.....	36
II.3.2 Molienda mecánica.....	37
II.3.2.1 Generación de polvos de la aleación Al ₇₀₇₅	37
II.3.2.2 Generación de polvos del compósito nanoestructurado Al ₇₀₇₅ – Ag-C NP..	38
II.3.3 Caracterización de los productos de molienda	39
II.3.4 Generación de productos consolidados.....	40

II.3.5 Caracterización de productos extruidos.....	40
II.4 Técnicas experimentales.....	41
II.4.1 Densidad.....	41
II.4.2 Propiedades mecánicas.....	42
II.4.2.1 Ensayo de microdureza Vickers	42
II.4.2.2 Ensayo de tracción	43
II.4.3 Difracción de rayos X.....	45
II.4.4 Microscopia Electrónica de Barrido	46
II.4.5 Microscopia Electrónica de Transmisión	48
III. Resultados y discusión.....	50
III.1 Densidad.....	50
III.2 Propiedades mecánicas.....	52
III.3 Análisis estructural.....	65
III.3 Análisis morfológico	73
III.4 Análisis microestructural	79
III.5 Análisis general.....	87
III.6 Análisis estadístico	93
IV. Conclusiones	95
V. Bibliografía.....	96

Resumen

La presente tesis presenta los resultados obtenidos durante la investigación desarrollada para determinar las mejores condiciones de procesamiento de un compuesto nanoestructurado de la aleación Al₇₀₇₅ y nanopartículas de plata recubiertas de carbono, con el objetivo de generar un material con alta resistencia mecánica y baja densidad.

La dispersión de las nanopartículas dentro de la aleación Al₇₀₇₅ se realizó mediante la mezcla y la molienda mecánica en un molino de alta energía SPEX, después de la molienda se obtuvo polvo metálico, consistente de una matriz de aluminio con nanopartículas de plata dispersas en la misma. La obtención del material suficiente para poder conformarlo se realizó con moliendas consecutivas hasta obtener una cantidad adecuada de polvo metálico para su procesamiento posterior. Una vez obtenida esta cantidad el material fue compactado, sinterizado y extruido en caliente mediante extrusión indirecta, para obtener barras de los diferentes compósitos nanoestructurados.

La aleación Al₇₀₇₅ fue molida sin adición de nanopartículas de plata para tener un comparativo de material de control a los diferentes tiempos de molienda. Los compósitos nanoestructurados se obtuvieron mezclando diferentes cantidades de nanopartículas desde 0.5 hasta 2.0% de Ag-C NP y molidos a diferentes tiempos.

Se caracterizó tanto a los polvos metálicos como a las barras extruidas, para determinar las propiedades del material durante el procesamiento y una vez conformado el mismo.

La caracterización de los polvos metálicos y de las barras extruidas, se llevó a cabo mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, ensayos de microdureza y ensayos de tracción.

Con las diferentes técnicas de caracterización se determinó que las nanopartículas de plata tienen un efecto refinador en el tamaño de la partícula de polvo, así como en el tamaño de la cristalita, ya que actúa como un PCA, Además se encontró que las nanopartículas incrementan las propiedades mecánicas del compuesto nanoestructurado.

Summary

This thesis presents the results obtained during the research conducted to determine the best processing conditions of a composite nanostructured Al₇₀₇₅ alloy and silver nanoparticles coated with carbon, in order to generate a material with high mechanical strength and low density.

The dispersion of nanoparticles within the Al₇₀₇₅ alloy was performed by mechanical milling in a high energy mill SPEX, after milling metal powder was obtained, consisting of an aluminum matrix with dispersed silver nanoparticles into the aluminum. Obtaining sufficient material to conform required consecutive milling to obtain an adequate amount of metal powder for further processing. Once this amount was obtained, the material was compacted, sintered and hot extruded using indirect extrusion, to obtain rods for different nanostructured composites.

Al₇₀₇₅ alloy was milled without the addition of silver nanoparticles to have a comparative control material for different milling times. Nanostructured composites were obtained by mixing different amounts of nanoparticles from 0.5 to 2.0% Ag-C NP and milled at different times.

Both metal powders and extruded rods were characterized to determine the material properties during processing and once formed it.

The characterization of metal powders and extruded rods was carried out by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and transmission electron microscopy, microhardness tests and tensile tests.

With the different characterization techniques was found that silver nanoparticles have a refiner effect in the particle size of powder, as well as in the crystallite size, because it acts as a PCA, also was found that nanoparticles increase the mechanical properties of nanostructured composite.

I Introducción

Este capítulo presenta los fundamentos teóricos del reforzamiento mecánico de los materiales metálicos, así como las diferentes técnicas que se emplean para lograr este reforzamiento.

Primero se presentan las características del aluminio, material empleado en este trabajo, las aleaciones que éste puede formar, y los diferentes tratamientos térmicos a los que se pueden someter las aleaciones de aluminio para incrementar la resistencia mecánica. Otra forma de mejorar propiedades es generando materiales compósitos, por lo que se describe en qué consisten éstos y sus clasificaciones, posteriormente se presentan las técnicas de procesamiento de estos materiales. Por otra parte se presentan los diferentes tipos de reforzamiento de metales y aleaciones, las teorías de plasticidad y de dislocaciones, así como la forma de evaluación de las propiedades mecánicas.

1.1 Aluminio

El aluminio se utiliza en cientos de formas en la casa, la industria y el transporte. Los usos principales del aluminio son marcos de ventanas, agarraderas de puertas, tuberías, cables eléctricos, botes, carrocerías de automóviles, motores de combustión, piezas de aviones, barriles, envolturas de comida y latas de bebidas entre otros. El aluminio es ligero, tiene buena resistencia mecánica y es resistente a la corrosión.

Las características químicas del aluminio son las siguientes:

Símbolo químico: Al
Número atómico: 13
Peso atómico: 26.981538 g/g·mol
Punto de fusión 661°C
Punto de evaporación: 2467°C
Densidad: 2.7 g/cm³
Estructura cristalina: FCC
Parámetro de red: 4.04958 Å

El aluminio puro es blando y maleable, por eso se adicionan otros elementos para mejorar sus propiedades. Las aleaciones base aluminio son ampliamente usadas en la industria debido a su ligereza y resistencia a la corrosión (J. Emsley, 2003).

Las aleaciones de aluminio se clasifican de acuerdo al Sistema de Clasificación de Aleaciones Mecánicamente Procesadas de la Asociación de Aluminio (Aluminum Association Wrought Alloy Designation System), esta clasificación consiste de cuatro números, algunas veces incluyen letras antes o después de los números.

- El primer dígito define la serie del elemento mayor en la aleación
- El segundo dígito define las variaciones en la aleación original.
- El tercer y cuarto dígitos designan a una aleación específica dentro de la serie.

La tabla 1.1 muestra el significado del primer número de la clasificación de cuatro números para las aleaciones de aluminio.

Tabla 1.1. Principales elementos de aleación en el sistema de designación de las aleaciones trabajadas mecánicamente.

Aleación	Principales elementos de aleación
1 xxx	Principalmente aluminio puro
2 xxx	Cobre
3 xxx	Manganeso
4 xxx	Silicio
5 xxx	Magnesio
6 xxx	Magnesio y silicio
7 xxx	Cinc
8 xxx	Otros elementos (hierro o estaño)
9 xxx	Sin asignación

Las aleaciones de aluminio se pueden tratar térmicamente, dependiendo de los diferentes elementos de aleación será la modificación microestructural y en propiedades que se logren obtener después del tratamiento térmico. La designación de los diferentes tratamientos se muestra a continuación:

F, como se fabricó. Se aplica donde el control sobre las condiciones térmicas no es necesario.

O, recocido. Se aplica a las aleaciones que fueron recocidas para obtener la menor resistencia.

H, Endurecidos por deformación. Se aplica a los productos que incrementan su resistencia por endurecimiento por deformación.

W, Solubilizado. Aplica únicamente en las aleaciones que son envejecidas espontáneamente después del tratamiento térmico.

T, Tratada térmicamente para producir propiedades estables diferentes a las obtenidas con F, O, o H. Se aplica a productos que son térmicamente tratados con o sin endurecimiento por deformación suplementaria. La T siempre va seguida de uno o dos números.

T1, enfriado desde la elevada temperatura de trabajo y naturalmente envejecido a una condición sustancialmente estable.

T2, enfriado desde la elevada temperatura de trabajo, trabajado en frío, y naturalmente envejecido a una condición sustancialmente estable.

T3, solubilizado, trabajado en frío, y naturalmente envejecido a una condición sustancialmente estable.

T4, solubilizado y naturalmente envejecido a una condición sustancialmente estable.

T5, enfriado desde la elevada temperatura de trabajo, y envejecido artificialmente.

T6, solubilizado y envejecido artificialmente.

T7, solubilizado y sobre envejecido/estabilizado.

T8, solubilizado, trabajado en frío, y envejecido artificialmente.

T9, solubilizado, artificialmente envejecido y trabajado en frío.

T10, enfriado desde la elevada temperatura de trabajo, trabajado en frío, y envejecido artificialmente (J. G. Kaufman, 2000).

Dentro de las diferentes series de aluminio, la serie 7xxx es la serie de aleaciones que presenta la mayor resistencia dentro de las aleaciones de aluminio. La aleación 7075 es una aleación de la familia aluminio – cinc, la cual tiene la composición química que se muestra en la tabla 1.2.

Tabla 1.2.- Composición química de la aleación Aluminio 7075.

Componente (%)		Componente (%)		Componente (%)	
Al	87.10 - 91.40	Mg	2.10 – 2.90	Si Máx.	0.40
Cr	0.18 – 0.28	Mn Máx.	0.30	Ti Máx.	0.20
Cu	1.20 – 2.00	Otros, c/uMáx.	0.05	Zn	5.10 – 6.10
Fe Máx.	0.50	Otros, totalMáx.	0.15		

Esta aleación de aluminio se endurece por efecto de dispersión de los elementos intermetálicos de transición. Al solubilizar y envejecer artificialmente la aleación, se pasa por una serie de etapas lo que da por resultado la formación del compuesto denominado “M” ($MgZn_2$), generando una aleación de alta resistencia.

Elementos como el cobre y el manganeso se añaden para controlar el modo de las fases precipitadas y la naturaleza reticular de éstas (F. King, 1992), el cobre estabiliza y acelera la formación de las zonas de G. P., lo cual ayuda a mantener la resistencia en el producto final, además incrementa la temperatura crítica en la que las zonas de G. P., permiten la nucleación del compuesto “M” ($MgZn_2$), esto es favorable, ya que tratamientos a temperaturas mayores disminuyen la resistencia de la corrosión por esfuerzos. Sin embargo, si la aleación se temple a velocidades bajas, precipitan partículas gruesas que contienen cobre en los límites de grano con un subsecuente incremento en la susceptibilidad a la corrosión por esfuerzo (T. Sheppard, 1999).

Para incrementar el número de aplicaciones en donde el aluminio puede ser empleado se están generando nuevas aleaciones con un esfuerzo de cedencia alto y baja densidad, estas nuevas aleaciones serán bien recibidas en las industrias automotriz y aeronáutica, ya que al generar un material que sea ligero pero más resistente que los convencionales, se podrá reducir el espesor de los recubrimientos de las aeronaves, por ejemplo, o, con el mismo espesor, soportar una mayor carga.

Existen diversas técnicas para obtener nuevos materiales que tengan las propiedades arriba mencionadas, una técnica que resulta conveniente por su relativa facilidad de obtención y bajo costo de producción es la generación de aleaciones mediante la metalurgia de polvos (molienda mecánica y aleado mecánico). Esta técnica consiste en mezclar las partículas reforzantes junto con la aleación en polvo, seguido de una consolidación y posterior sinterizado, con lo que se genera un compuesto que es estable en un rango de temperaturas moderado [5, 6].

I.2 Materiales compuestos

Un material compuesto o compósito es una combinación macroscópica de dos o más materiales distintos, que tienen una interface reconocible entre ellos. Los compósitos se usan no solo por sus propiedades estructurales, sino también para aplicaciones eléctricas, térmicas, tribológicas y ambientales. Los compósitos modernos son usualmente optimizados para obtener un balance de propiedades para un rango determinado de propiedades.

Los materiales compuestos deben estar restringidos a aquellos materiales que contienen una matriz constituyente que une y provee forma a un arreglo de un constituyente de refuerzo más fuerte y más rígido. El compósito resultante tiene un balance de propiedades estructurales que son superiores a cualquiera de los constituyentes solos.

Los compósitos típicamente tienen una fase en forma de fibras o partículas que son más rígidas y resistentes que la fase de la matriz constituyente.

Los compósitos comúnmente se clasifican en dos diferentes niveles:

EL primer nivel de clasificación es usualmente hecho con respecto al constituyente de la matriz, estos incluyen compósitos de matriz orgánica (OMCs), compósitos de matriz metálica (MMCs), y compósitos de matriz cerámica (CMCs).

El segundo nivel de clasificación se refiere a la forma del reforzante, esto es, partículas reforzantes, fibras discontinuas (whisker) reforzantes, fibras continuas laminares reforzantes, y compósitos tejidos (arquitectura de fibras trenzadas y de punto).

Para generar un incremento en las propiedades, debe haber generalmente una fracción sustancial de volumen de los reforzantes (aprox. 10% o más). El reforzante se dice que es una partícula si todos sus tamaños son en general iguales. Estos compósitos reforzados por partículas incluyen aquellos reforzantes con forma de esferas, barras, laminillas, y cualquier forma con ejes iguales. Los reforzantes en forma de whisker con una relación de aspecto típica entre 20 y 100 aproximadamente, son considerados junto con las partículas como MMCs, y se clasifican como reforzantes discontinuos (ASM Hand book, 2001).

I.3 Molienda mecánica

La molienda mecánica (MM) es una técnica de procesamiento de polvos en el que éste es mezclado en un molino de bolas, donde el polvo es sujeto a colisiones a alta energía con las bolas. El proceso generalmente se lleva a cabo en una atmósfera inerte. Durante la molienda mecánica se involucra la soldadura y fractura de las partículas de

manera repetitiva un número elevado de veces en un molino de bolas de alta energía (L. Lü y M. O. Lai, 1988). Originalmente fue diseñado para producir dispersión de partículas reforzantes en superaleaciones para aplicaciones en la industria aeroespacial, pero se ha observado que la MM es capaz de sinterizar una variedad de fases en equilibrio y fuera del equilibrio de diferentes aleaciones partiendo de elementos puros o polvos pre aleados. El sintetizado de fases fuera del equilibrio incluye soluciones sólidas supersaturadas, fases cristalinas metaestables y fases cuasicristalinas, nanoestructuras y aleaciones amorfas.

La molienda mecánica y el aleado mecánico permiten la producción de materiales homogéneos partiendo de mezclas de polvos metálicos. Es una técnica en seco que emplea un molino de bolas de alta energía, en la cual, los polvos se mezclan, se sueldan y se deforman plásticamente hasta la fractura, debido a la alta energía que el molino proporciona al material, obteniendo al final un material transformado en una aleación homogénea. Las características que se pueden obtener al emplear el aleado mecánico se listan en la tabla 1.3.

Tabla 1.3. Atributos del aleado mecánico.

Producción de distribución fina de partículas de segunda fase.
Extensión de los límites de solubilidad sólida.
Refinamiento de tamaño de grano abajo del rango nanométrico.
Síntesis de nuevas fases cristalinas y cuasicristalinas.
Desarrollo de fases amorfas (vítreas).
Desordenado de intermetálicos ordenados.
Posibilidad de alear elementos de aleación difíciles.
Inducción (desplazamiento) de reacciones químicas a bajas temperaturas.
Procesos escalables.

Dos términos diferentes son comúnmente empleados en la literatura para describir el proceso de partículas en polvo en molinos de bolas de alta energía. El aleado mecánico (MA) describe el proceso cuando la mezcla de polvos (de diferentes metales o aleaciones) son molidos juntos. El otro término empleado es la molienda mecánica (MM), en la cual la molienda de polvos de composición homogénea (estequeométrica), tal como metales puros, intermetálicos, aleaciones prealeadas, donde no se requiere la transformación del material para homogeneizarlo. En muchas ocasiones estos términos se toman como iguales.

1.3.1 El proceso de la molienda mecánica.

El proceso de la MM comienza con la mezcla de los polvos en la proporción correcta y la carga del polvo mezclado en el molino junto con el medio de molienda (generalmente

bolas de acero). Esta mezcla es entonces molida durante un tiempo determinado hasta que la composición de cada partícula de polvo es idéntica a proporción de los elementos en la mezcla inicial del polvo. El polvo molido es entonces consolidado en una forma rígida y tratada térmicamente para obtener las propiedades y microestructura deseada. Por lo tanto, los componentes importantes en el proceso de aleado mecánico son: la materia prima, el molino y las variables del proceso.

I.3.1.1 Materia prima:

La materia prima empleada en el aleado mecánico se encuentra comercialmente disponible en polvos puros que tienen tamaños de partículas en el rango de 1 a 200 μm . El tamaño de la partícula no es muy crítico en el proceso, sin embargo, éste debe ser menor que el tamaño de las bolas de la molienda, esto es debido a que el tamaño de partícula del polvo disminuye exponencialmente con el tiempo y alcanza un tamaño de pocos micrómetros con solo pocos minutos de molienda.

I.3.1.2 Tipos de molinos:

Diferentes tipos de molinos de alta energía son empleados para producir polvos mecánicamente aleados. Éstos difieren en su capacidad, eficiencia de molienda y arreglos adicionales para enfriamiento, calentamiento, etc.

Molinos de agitación SPEX. Éstos pueden moler alrededor de 10 a 20 g de polvo, son utilizados comúnmente en laboratorios de investigación. Éstos cuentan con un pequeño bote, que contiene a la muestra y las bolas de molienda, asegurado por una agarradera y girado enérgicamente hacia atrás y hacia delante muchos miles de veces por minuto. El movimiento hacia atrás y hacia delante se combina con movimientos laterales en los extremos del bote, con lo que el bote aparenta generar una figura en 8 o el signo de infinito con su movimiento. Con cada giro del bote las bolas de acero se impactan contra la muestra y con los extremos del bote, generando el molido y mezclado de la muestra. Estos molinos se consideran como molinos de alta energía. La Figura 1.1 muestra el equipo empleado en este tipo de molinos.

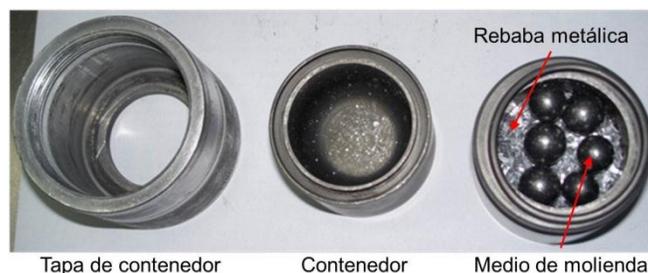


Figura 1.1. Equipo empleado en los molinos por agitación SPEX.

Molinos de bolas planetarios (Pulverizador). En este molino unos cuantos cientos de gramos de polvo pueden ser molidos. Estos molinos deben su nombre debido a que el movimiento de los botes se hace como el movimiento de los planetas. Éstos están arreglados en un disco de soporte rotativo y un mecanismo de movimiento especial los obliga a rotar alrededor de su propio eje. La fuerza centrífuga producida por los botes girando en su propio eje y la producida por la rotación del disco de soporte actúa sobre el contenido de los botes, que consisten en el material a moler y las bolas de molienda. Debido a que los botes y el disco de soporte giran en direcciones opuestas, las fuerzas centrífugas alternativamente actúan en la misma dirección y en dirección opuesta. Esto hace que las bolas de molienda se deslicen por la pared interna del bote, para después, junto con el material a ser molido se despegan de la pared del molde y viajan libremente hasta el lado opuesto del bote y colisionando nuevamente con la pared interna del bote, la Figura 1.2 muestra el mecanismo aquí descrito. Este tipo de molinos se puede considerar como molinos de baja energía.

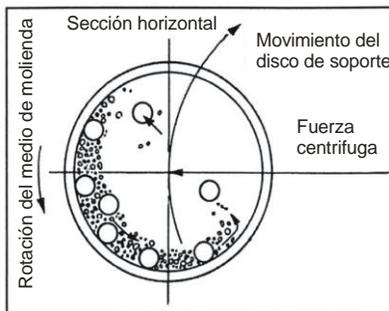


Figura 1.2. Representación esquemática del movimiento de las bolas de molienda dentro del molino.

Molinos de desgaste. Este tipo de molinos consiste en un tambor horizontal rotante medio lleno con pequeñas bolas de acero. Conforme el cilindro rota las bolas caen en el polvo metálico que está siendo triturado; la rapidez de la molienda se incrementa con la velocidad de rotación. A altas velocidades, sin embargo, la fuerza centrífuga que actúa en las bolas de acero excede la fuerza de gravedad, y las bolas quedan pegadas a la pared del tambor. En este punto la acción del pulverizado se detiene. Un molino de desgaste consiste de un tambor vertical con una serie de propulsores dentro de éste. Puestos progresivamente a ángulos derechos uno de otro, los propulsores energizan la carga de bolas, causando la reducción en el tamaño del polvo debido al impacto entre las bolas, entre las bolas y las paredes del contenedor, y entre las bolas, la flecha de agitación, y los propulsores. Alguna reducción en el tamaño de partícula parece tomar lugar entre la colisión de las mismas partículas y por deslizamiento de las bolas. Un poderoso motor hace girar los propulsores, los cuales agitan las bolas de acero en el tambor. Este tipo de molino puede moler grandes cantidades de polvo (de 0.5 a 40 kg). Son molinos de baja energía. La figura 1.3 muestra un esquema de un molino de este tipo.

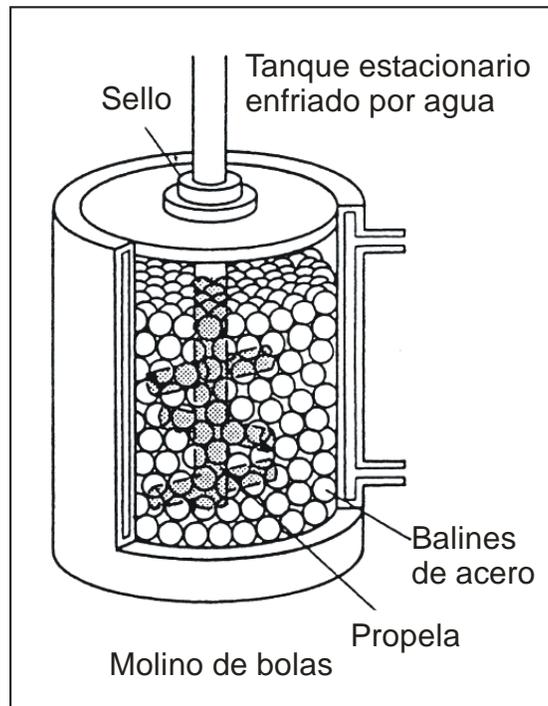


Figura 1.3. Representación del molino de desgaste.

Molinos comerciales. Este tipo de molinos son mucho más grandes que los descritos anteriormente y pueden procesar varios cientos de kilogramos. La producción se lleva a cabo en molinos de bolas con capacidades superiores a los 1250 kg.

I.3.1.3 Variables del proceso:

El aleado mecánico es un proceso complejo y por lo tanto involucra la optimización de un número de variables para obtener la fase o microestructura deseada. Algunos de los parámetros importantes que tienen un efecto en la constitución final del polvo son:

- Tipo del molino.
- Contenedor del molino.
- Velocidad del molino.
- Tiempo de molienda.
- Tipo, tamaño, y distribución de tamaño del medio de molienda.
- Relación del peso entre las bolas y el polvo.
- Cantidad de llenado del bote.
- Atmósfera del molino.
- Agente de control de proceso.
- Temperatura de molienda.

Todas estas variables no son completamente independientes. Por ejemplo, el tiempo óptimo de molienda depende del tipo de molino, tamaño del medio de molienda, temperatura del molino, relación entre bolas de molienda y polvo, etc.

Tipo de molino.

Los diferentes tipos de molinos difieren en su capacidad, velocidad de operación y su capacidad para controlar la operación variando la temperatura del molino y la minimización de la contaminación de los polvos.

Contenedor de molienda.

El material usado para el contenedor de la molienda es importante debido al impacto del desgaste medio de las paredes inertes del contenedor, cierta cantidad de material puede desprenderse e incorporarse en el polvo, esto puede modificar la química del polvo. Los contenedores más comunes están hechos de diferentes grados de acero. La forma del contenedor también parece ser importante, especialmente la forma interna, los de extremos planos parece ser que generan mejores resultados.

Velocidad de molienda.

A mayor velocidad de giro del contenedor habrá mayor energía dentro del polvo, pero dependiendo del tipo de molino, existen ciertas limitaciones de la velocidad máxima a la que pueden ser empleados. Por ejemplo, en los molinos convencionales, al incrementar la velocidad de giro del molino se incrementa la velocidad con la que las bolas se mueven. Arriba de cierta velocidad crítica, las bolas quedarán unidas a la superficie del contenedor y no caerán para ejercer ninguna fuerza de impacto. Por lo tanto, la velocidad máxima debe ser justo por debajo de este valor crítico para que las bolas caigan desde la altura máxima posible para generar una energía de colisión máxima.

Otra limitación es que a altas velocidades la temperatura del recipiente puede alcanzar un valor alto, esto puede ser ventajoso si se requiere que ocurra difusión en el sistema para homogeneizar y/o alear los polvos. Pero, en ciertos casos, el incremento de la temperatura puede ser una desventaja debido a que acelera los procesos de transformación causando una descomposición de las soluciones sólidas supersaturadas.

Tiempo de molienda.

El tiempo de molienda es el parámetro más importante. Normalmente el tiempo se escoge para obtener un estado estacionario entre las partículas de polvo fracturadas y soldadas en frío. El tiempo requiere variaciones dependiendo del tipo de molino, la intensidad de molienda, la relación entre polvo y las bolas, y la temperatura de molienda. El tiempo se decide dependiendo del tipo de sistema a moler, sin embargo, el nivel de contaminación se incrementa si el polvo es molido más tiempo del requerido.

Medio de molienda.

Los materiales más comunes empleados como medio de molienda son las aleaciones de acero. La densidad de éstas debe ser grande para producir fuerzas de impacto altas. Es deseable tener un medio de molienda del mismo material que el recipiente que contiene los polvos, y que éste sea del mismo tipo que el polvo para evitar la contaminación.

El tamaño del medio de molienda también tiene influencia en la eficiencia de molienda. Generalmente, un tamaño grande (y alta densidad) del medio de molienda es útil ya que el mayor peso de éstas transferirá mayor energía de impacto al polvo, aunque tamaños menores pueden favorecer la formación de compuestos o fases amorfas debidas posiblemente a una mayor energía de fricción que se genera entre partículas de polvo y bolas de molienda.

A pesar de que la mayoría de las investigaciones emplean un solo tamaño de medio de molienda, algunas investigaciones han empleado diferentes tamaños de bolas. Se ha predicho que la mayor energía de colisión pueden ser obtenida si se emplean bolas con diferentes diámetros. En los estados iniciales de molienda, el polvo que está siendo molido forma una capa en la superficie del medio de molienda y también se solda en frío. Esto es ventajoso ya que previene excesivo desgaste del medio de molienda y también disminuye la contaminación del polvo debido al medio de molienda. No obstante, el espesor de esta capa debe mantenerse en un mínimo para evitar la formación de un producto final heterogéneo. Pero, la desventaja de este recubrimiento de polvo es que es difícil separar. Una combinación de bolas grandes y pequeñas durante la molienda minimizan la cantidad de soldado en frío y la cantidad de polvo recubriendo la superficie de las bolas. La explicación de esto es que los diferentes tamaños de bolas producen fuerzas cortantes que pueden ayudar a desprender el polvo de la superficie de las bolas.

Relación en peso de las bolas y polvo.

La relación en peso de las bolas y el polvo (BPR), es una variable importante en el proceso de molienda. Una relación general de 10:1 es comúnmente usada en molinos pequeños, en molinos grandes la relación puede ser de 50:1 y hasta 100:1.

El BPR tiene un efecto significativo en el tiempo requerido para alcanzar una fase particular en el polvo siendo molido. A mayor BPR, menor tiempo requerido. Condiciones suaves (bajos valores de BPR, bajas velocidades de rotación, etc.) de molienda generan fases metaestables, mientras que condiciones duras de molienda generan fases en equilibrio.

Cantidad de llenado del contenedor.

Es necesario que exista suficiente espacio para las bolas y las partículas de polvo para que se muevan libremente durante la molienda. Generalmente el 50% del espacio del recipiente se deja vacío.

Atmósfera de la molienda.

El mayor efecto de la atmósfera de molienda es la contaminación del polvo. Los polvos son molidos en contenedores que han sido vaciados o llenados con un gas inerte como el argón o el helio para evitar la oxidación y/o contaminación de los polvos.

Normalmente la carga y descarga de los polvos del contenedor se lleva a cabo dentro de una atmósfera controlada.

Agentes de control del proceso.

Las partículas de polvo se sueldan en frío unas con otras, especialmente si son dúctiles, debido a la alta deformación plástica experimentada por éstas durante la molienda. Pero, el aleado correcto de los polvos solo puede ocurrir cuando se mantiene un balance entre el número de partículas soldadas en frío y el número de partículas fracturadas. Un agente de control del proceso (PCA) se adiciona a la mezcla del polvo durante la molienda para reducir el efecto de soldado en frío. Los PCAs pueden ser sólidos, líquidos, o gases. Son generalmente compuestos orgánicos, que actúan como agentes de superficie activos. Los PCAs son absorbidos por la superficie de la partícula de polvo y minimiza el soldado en frío entre las partículas y además inhibe la aglomeración. Los PCAs se emplean en un nivel del 1 – 5% en peso del total de la carga de los polvos. Los agentes empleados pueden contener carbono, oxígeno, hidrógeno, entre otros, durante el proceso, éstos se combinan con los polvos formando carburos y óxidos que son dispersados homogéneamente en la matriz, con lo que se obtiene un pequeño aumento en la resistencia y la dureza del material. El incremento en el empleo de PCAs reduce el tamaño de partícula final a un mismo tiempo de operación.

Temperatura de molienda.

La temperatura de molienda es otro importante parámetro en la constitución del polvo molido. Debido a que procesos difusivos ocurren durante la formación de las fases aleadas, es de esperarse que la temperatura de molienda tenga un efecto significativo en cualquier sistema de aleación (C. Suryanarayana, 2001).

I.4 Reforzamiento de metales y aleaciones

El reforzamiento de metales y aleaciones ha sido uno de los principales objetivos en el mejoramiento de la eficiencia estructural de muchos productos tales como los empleados en la industria aeroespacial, espacial y automotriz. Los mecanismos de reforzamiento son aquellos que impiden el movimiento conservativo de las dislocaciones, y estos se pueden clasificar como siguen:

a) Reforzamiento por solución sólida

El reforzamiento por solución sólida es el incremento en el esfuerzo de flujo que resulta de la interacción entre los átomos de soluto en la solución y el movimiento de las dislocaciones. Los átomos de soluto pueden interactuar con las dislocaciones en una variedad de mecanismos tales como:

- Interacción atómica. Se da debido a la interacción mutua de los campos de esfuerzos elásticos los cuales rodean al átomo de soluto y a las dislocaciones de borde. Por lo que el endurecimiento debido a la interacción elástica escala directamente con el desajuste del soluto. Los átomos sustitucionales solo impiden el movimiento de dislocaciones de borde, mientras que las dislocaciones de tornillo no se ven afectadas por la presencia de estos. En el caso de átomos de soluto intersticiales, ambas dislocaciones interactúan, por lo que son más efectivos para obtener endurecimiento por solución sólida. Aparte de la magnitud y naturaleza del desajuste de los átomos de soluto, la concentración de éstos también afecta el endurecimiento general del metal.
- Interacción de módulos. Ocurre cuando los átomos de soluto localmente alteran los módulos del cristal, las bases de esta alteración debe tener sus orígenes en efectos electrónicos.
- Interacción por fallas de apilamiento. Los átomos de soluto que preferentemente son segregados a las fallas de apilamiento quedan contenidos entre los pares de dislocaciones parciales, y disminuyen la energía de falla de apilamiento, así, al moverse la dislocación, ésta es mecánicamente separada por la región rica en soluto, y la carga externa debe de hacer trabajo para que se reconstruya el par de dislocaciones parciales.
- Interacción eléctrica. Si los átomos de soluto tienen valencia diferente a la de los átomos del solvente, entonces los átomos del solvente se vuelven centros de carga en la red y tienen la oportunidad de interactuar con las dislocaciones.
- Interacción de orden de corto alcance. La tendencia de los átomos de soluto a ordenarse ellos mismos tal que pueden tener más del número de equilibrio de vecinos diferentes se conoce como ordenamiento. El efecto opuesto es la aglomeración (clustering) en donde los átomos se agrupan juntos. Los átomos de soluto que tienden a presentar aglomeración u ordenamiento de corto alcance pueden dar lugar al reforzamiento debido a que el movimiento de las dislocaciones tiende a re-arreglar los vecinos más próximos y por ende a disminuir el grado de orden o aglomeración. Esta interacción es de corto alcance.
- Interacción de orden de largo alcance. Soluciones que forman superredes de largo alcance dan lugar a reforzamiento, debido a que las dislocaciones modifican la periodicidad de largo alcance a través del plano de deslizamiento. En una superred hay un arreglo periódico de largo alcance de átomos diferentes. El principio de endurecimiento es el mismo que para la interacción de ordenamiento de corto alcance, donde la dislocación

interrumpe la periodicidad de largo alcance creando vecinos más cercanos del mismo tipo de átomo a lo largo del plano activo de deslizamiento. Las regiones de desorden introducidas por los planos de deslizamiento de las dislocaciones son llamadas bordes de anti – fase debido a que los átomos a través del plano de deslizamiento están “fuera de fase” con respecto a la estructura de superred energéticamente preferida. Existen dos o más sitios de red equivalentes en una superred, el ordenamiento puede empezar en diferentes partes del cristal y formar la misma superred, pero con variaciones en la forma en que los átomos de A y B ocupan esos sitios equivalentes. En el punto donde estas regiones se afectan, la red está fuera de fase. El lugar de estos puntos es una región bidimensional conocida como borde de anti – fase térmico (Thermal anti – phase boundary APB) debido a que se origina por efectos térmicos en lugar que por deformaciones. La contribución primaria al reforzamiento debido a las interacciones por ordenamiento de largo alcance es la intersección de las dislocaciones deslizantes y las APBs. Esto típicamente conduce a un incremento en el área de APB conforme la deformación continúa y conduce a un incremento en el esfuerzo de flujo. Es el incremento en el área de APB debido a la deformación inducida la que causa que las aleaciones ordenadas se endurezcan por trabajo más rápidamente que sus equivalentes desordenadas.

b) Reforzamiento por partículas de segunda fase

El reforzamiento por partículas se refiere al incremento en la resistencia que ocurre cuando partículas pequeñas de segunda fase están presentes. La naturaleza de estas partículas puede ser desde zonas de GP, que son regiones ricas en soluto, con la misma estructura de la matriz, o compuestos intermetálicos. Las partículas pueden ser intrínsecas al sistema y formar precipitados o pueden ser introducidas mediante aleado mecánico. Sin importar su origen, las partículas impiden el movimiento de las dislocaciones de manera análoga a la descrita para átomos de soluto. La principal diferencia es en la escala, ya que, incluso partículas muy pequeñas son muy grandes comparadas con átomos de soluto, por lo tanto, la interacción entre las dislocaciones y las partículas es generalmente de largo alcance.

El reforzamiento por interacciones dislocación – partícula de segunda fase se puede dar por dos mecanismos:

- Las dislocaciones no cortan la partícula, sino que sobrepasan la partícula, dejando circuitos de dislocación alrededor de la partícula, este mecanismo de reforzamiento recibe el nombre de mecanismo de Orowan.
- Las dislocaciones cortan o atraviesan las partículas.

El reforzamiento es controlado por el espaciamiento entre las partículas (J. C. Williams y A. W. Thompson, 1981).

El grado de reforzamiento debido a partículas de segunda fase depende en la distribución de éstas en la matriz, La dispersión puede ser descrita de acuerdo a: la forma de las partículas, especificando la fracción volumétrica, el diámetro promedio de partícula, y / o por la separación entre las partículas. Todos estos factores están interrelacionados así que un factor no puede cambiar sin afectar a los otros. Por ejemplo, para una fracción de volumen de partículas de segunda fase dada, disminuyendo el tamaño de partícula decrece la distancia promedio entre partículas. Para un tamaño de partícula dado, la distancia entre partículas disminuye con un incremento en la fracción de volumen de la segunda fase.

Las partículas finas de segunda fase adicionadas a la matriz metálica pueden actuar como barreras a las dislocaciones. Estas partículas pueden actuar como partículas impenetrables, a través de las cuales la dislocación puede moverse únicamente por cambios bruscos en la curvatura de la línea de dislocación. Por otro lado, también pueden actuar como partículas coherentes a través de las cuales de las dislocaciones pueden pasar, pero solo a niveles de esfuerzo mucho más altos que aquellos requeridos para mover la dislocación dentro de la matriz. Así las partículas de segunda fase actúan en dos diferentes formas debido a que retardar el movimiento de las dislocaciones. Dependiendo del tipo de partícula, éstas pueden ser cortadas por las dislocaciones o éstas resisten el corte y las dislocaciones se ven forzadas a pasar sobre ellas.

Cuando la partícula es pequeña y/o blanda, las dislocaciones pueden cortarla y deformarla. Hay seis propiedades de la partícula que afectan la facilidad con la que éstas pueden ser cortadas. Esto ocurre si, la partícula forma:

- Deformaciones coherentes. Las deformaciones coherentes surgen del desajuste de los precipitados, los cuales distorsionan la matriz y causan un campo de esfuerzos de dilataciones en la región del precipitado. El campo de dilatación puede interactuar con los componentes del campo de esfuerzo de la dislocación e impedir su movimiento.
- Energía de falla de apilamiento entre partícula y matriz. La interacción entre las dislocaciones y los precipitados puede ser dominada por la variación local en el ancho de la falla cuando la dislocación deslizante entra y es contenida dentro de las partículas. Hirsch y Kelly han analizado este tipo de reforzamiento y han encontrado que la variación en el esfuerzo de flujo es linealmente proporcional a la diferencia en la energía de falla de apilamiento entre el precipitado y la matriz.
- Estructura ordenada entre ambas fases. Si las partículas tienen una estructura ordenada, entonces, el corte de éstas por dislocaciones deslizantes introduce el APB's. La contribución al reforzamiento debido a precipitados ordenados es proporcional a la energía de borde de anti – fase térmico (Thermal anti – phase boundary APB) elevada a la tres medios. El reforzamiento por partículas ordenadas es relativamente complejo y el modelo detallado depende del tamaño y espaciado de los precipitados. Generalmente las dislocaciones se mueven en pares (o más complicado en grupos) porque la segunda dislocación restituye el orden en el precipitado.

- Efecto de los módulos, la diferencia o similitud de éstos. Debido a que la energía de una dislocación depende linealmente en el módulo local, las partículas que tienen un módulo que difiere significativamente de la matriz interactuarán con la dislocación por un aumento o una disminución en su energía conforme pase por ellas.
- Esfuerzos de fricción de la red. Este mecanismo de reforzamiento ha recibido relativamente poca visibilidad debido a que es típicamente sobrepasado por otros mecanismos.
- Energía interfacial y morfología de la partícula. Cuando una partícula es cortada por un paso de una dislocación, se crea un vector de Burgers en la interfase partícula – matriz. Si la relación de superficie a volumen de las partículas es relativamente alta, entonces este incremento en el área superficial puede ser significativo y puede representar un incremento sustancial en la energía total del sistema. Tal energía debe ser administrada por el esfuerzo externo y, por lo tanto, se ve reflejada en un incremento de la resistencia. Este tipo de reforzamiento es claramente más importante en los precipitados con forma plana ya que éstos tienen la máxima relación de superficie – volumen. Este reforzamiento es linealmente proporcional a la energía interfacial γ_s .

Orowan propuso un mecanismo en el cual el esfuerzo de cedencia está determinado por el esfuerzo de corte requerido para curvar una línea de dislocación entre dos partículas separadas una distancia λ , donde $\lambda > r$. El esfuerzo requerido para forzar la dislocación entre los obstáculos es:

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

donde λ es el espaciamiento entre partículas, que se calcula de la siguiente manera:

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

donde f es la fracción volumétrica de partículas esféricas de radio r .

La mayoría de las teorías sobre reforzamiento con partículas de segunda fase están basadas en partículas esféricas ideales. Sin embargo, la forma de la partícula puede ser importante, principalmente porque cambia el espaciamiento entre partículas λ . A una misma fracción de volumen, partículas con forma de barras y planas incrementan su resistencia cerca de dos veces más que las partículas esféricas (G. E. Dieter, 1988).

Los mecanismos de reforzamiento por solución sólida y por partículas tienen una influencia directa en la manera en que el material se deforma. La presencia de cualquiera de éstos, o de ambos, pueden conducir a una transición en el modo del deslizamiento comparándolo con una matriz pura. Por lo que su presencia puede tener

implicaciones importantes con respecto a las propiedades del material que las contenga. Un mejoramiento importante en la resistencia no es generalmente útil si este incremento viene acompañado por una drástica reducción en ductilidad u otra propiedad importante.

Aunado a los dos mecanismos de reforzamiento mostrados, el tamaño de grano es un factor importante en las propiedades de los materiales. El rol de los límites cristalográficos como barreras para el deslizamiento se conoce desde hace más de 60 años. Es bien conocido que el refinamiento de grano incrementa el esfuerzo de fluencia. Primero Hall y al último Petch encontraron una relación del comportamiento del material en relación al tamaño de grano:

$$\sigma_y = \sigma_0 + kd^{1/2}$$

donde d es el tamaño de grano y σ_0 y k son constantes del material.

La contribución de los límites de grano para el reforzamiento de los materiales es debido a, primero, el bloqueo en el movimiento de las dislocaciones al encontrar una frontera con un alto grado de desorden, y segundo, a la generación de dislocaciones en los límites de grano, este último es el que domina la fluencia. Los materiales policristalinos no se deforman homogéneamente, y zonas de deslizamiento complejo, diferentes a las zonas de deslizamiento en el interior del grano, se generan cerca del límite de grano (J. C. Williams y A. W. Thompson , 1981).

I.5 Teoría de dislocaciones

Una dislocación es un defecto lineal de la red que es responsable de casi todos los aspectos de la deformación plástica de los metales. La existencia de las dislocaciones es necesaria para explicar el valor tan bajo el esfuerzo de cedencia observado en cristales reales.

El concepto de dislocación fue propuesto independientemente por Taylor, Orowan, y Polanyi en 1934, pero la idea quedo relativamente sin desarrollar hasta el final de la segunda guerra mundial. Hubo un periodo de aproximadamente 10 años en el cual la teoría del comportamiento de las dislocaciones fue desarrollado extensivamente y aplicada prácticamente a cada aspecto de la deformación plástica de los metales. Debido a que no existían métodos reales para detectar las dislocaciones en los metales, fue necesario construir muchas de estas teorías en base a observaciones indirectas del comportamiento de las dislocaciones. Sin embargo, en los últimos 20 años la investigación extensiva ha desarrollado una variedad de técnicas para observar y estudiar las dislocaciones en materiales reales. Estos estudios no han dejado duda de que las dislocaciones existen, y más importante, han provisto verificaciones experimentales para la mayoría de los conceptos teóricos de la teoría de dislocaciones.

Prácticamente todas las técnicas experimentales para detectar dislocaciones utilizan el campo de deformación (strain field) alrededor de la dislocación para incrementar su tamaño efectivo. Estas técnicas experimentales pueden ser clasificadas en dos categorías, aquellas que involucran reacciones químicas con la dislocación, y aquellas que utilizan cambios físicos en el sitio de la dislocación.

Los métodos químicos incluyen técnicas de picadura por ataque y técnicas de precipitación. Los métodos basados en la estructura física en la dislocación incluyen microscopia electrónica de transmisión de películas finas, y técnicas de difracción de rayos X.

La técnica química más simple es la que usa un ataque químico el cual forma una picadura en el punto donde una dislocación intersecta la superficie. Las picaduras por ataque son formadas debido a que el campo deformado que rodea a la dislocación causa un ataque químico preferencial.

En metales, la formación de picaduras en las dislocaciones parece ser dependiente de la pureza. Debido a la segregación del soluto en la dislocación, la región alrededor de la dislocación llega a ser anódica al material que la rodea, y consecuentemente ataque preferencial ocurre en la dislocación.

En ciertos sistemas puede ser posible distinguir entre dislocaciones de borde y de tornillo, y entre dislocaciones de borde positivas y negativas. La técnica puede también ser usada para estudiar el movimiento de las dislocaciones. Sin embargo, se debe tener cuidado para asegurar que las picaduras son formadas únicamente en sitios de dislocación y que todas las dislocaciones intersectando la superficie sean reveladas. Generalmente se aplica a materiales con baja densidad de dislocaciones (10^6 cm^{-2}).

Otra técnica para detectar dislocaciones es formando un precipitado visible a lo largo de la línea de dislocación. Usualmente una pequeña cantidad de impurezas es adicionada para formar el precipitado después de un tratamiento térmico. El procedimiento recibe el nombre de “decoración” de la dislocación.

El método más poderoso disponible hoy en día para la detección de las dislocaciones en metales es la microscopia electrónica de transmisión de películas delgadas. Láminas delgadas, menores a 1 mm de espesor, son adelgazadas mediante deformación por electropulido a un espesor de alrededor de 1000 \AA ($=100 \text{ nm}$). Con este espesor la muestra es transparente a los electrones en el microscopio electrónico. En microscopia electrónica de transmisión convencional, líneas individuales de dislocaciones pueden ser observadas debido a que la intensidad del haz de electrones difractados es alterada por el campo deformado de la dislocación. El ancho de la imagen difractada en una dislocación en películas delgadas es del orden de 100 \AA ($=10 \text{ nm}$) así que esta técnica puede ser usada a densidades de dislocación arriba de 10^{11} cm^{-2} . Con esta técnica es posible observar redes de dislocaciones, fallas de apilamiento, apilamiento de dislocaciones en los límites de grano, barridos de Lomer – Cottrell, y muchas otras características estructurales de la teoría de dislocaciones. El movimiento de dislocaciones ha sido observado generando esfuerzos térmicos en la

película delgada con el haz de electrones o usando arreglos especiales en el microscopio electrónico.

El microscopio electrónico de transmisión es la técnica más poderosa y universalmente empleada disponible para estudiar las dislocaciones en sólidos. Aplicando las teorías cinemáticas y dinámicas de difracción de electrones, es posible hacer análisis detallado de las imágenes para determinar el número de dislocaciones, su vector de Burgers, y los planos de deslizamiento en los cuales se encuentran. Sin embargo, esta técnica tiene sus desventajas. Debido a que solo una muy pequeña cantidad de material es examinado en la muestra, mucho cuidado se debe de poner en obtener una muestra representativa. Es posible alterar los defectos de la estructura durante el corte y pulido de la muestra, y la estructura de las dislocaciones se pueden relajar en muestras muy delgadas. El mayor defecto del microscopio electrónico de transmisión es que no es muy efectivo en detectar esfuerzos de rango alto, o en dar mucha información sobre la longitud de las líneas de deslizamiento o alturas de los escalones superficiales (G. E. Dieter, 1988).

I.6 Propiedades mecánicas

La resistencia de los materiales es una rama del conocimiento la cual trata con las relaciones entre las fuerzas internas, la deformación y las cargas externas. En el método general de análisis usado en la resistencia de materiales el primer paso es asumir que el miembro está en equilibrio. Las ecuaciones de equilibrio estático se aplican a las fuerzas que actúan en alguna parte del cuerpo para obtener las relaciones entre las fuerzas externas que actúan en el miembro y las fuerzas internas que resisten la acción de las cargas externas. Debido a que las ecuaciones de equilibrio deben ser expresadas en términos de las fuerzas que actúan externamente sobre el cuerpo, es necesario hacer las fuerzas internas de resistencia en fuerzas externas. Esto se logra haciendo pasar un plano a través del cuerpo en el punto de interés. La parte del cuerpo que cae en un lado del plano cortante es removido y reemplazado por las fuerzas que se ejercen en la sección de corte de la parte del cuerpo que permanece. Ya que las fuerzas que actúan en el “cuerpo libre” lo mantienen en equilibrio, las ecuaciones de equilibrio pueden aplicarse al problema.

Las fuerzas internas de resistencia son usualmente expresadas por el esfuerzo que actúa sobre cierta área, así que la fuerza interna es la integral del esfuerzo por el área diferencial sobre la cual actúa. Para poder evaluar esta integral, es necesario conocer la distribución del esfuerzo sobre el área del plano de corte. La distribución del esfuerzo se obtiene por la observación y medición de la distribución de la deformación en el miembro, debido a que el esfuerzo no puede ser físicamente medido. No obstante, ya que el esfuerzo es proporcional a la deformación para pequeñas deformaciones, la determinación de la distribución de la deformación provee la distribución del esfuerzo. La expresión para el esfuerzo es entonces sustituida en las ecuaciones de equilibrio, y éstas son resueltas en términos de las cargas y las dimensiones del miembro.

Suposiciones importantes en la resistencia de materiales son que el cuerpo a ser analizado es continuo, homogéneo, e isotrópico. Un cuerpo continuo es aquel que no contiene espacios vacíos de ningún tipo. Un cuerpo es homogéneo si tiene las mismas propiedades en todos los puntos. Un cuerpo es considerado isotrópico cuando sus propiedades no varían con respecto a la dirección u orientación.

Mientras que los materiales ingenieriles como el aluminio, el acero, etc., pueden parecer que cumplen estas condiciones, vistos en una escala macroscópica, es claramente aparente cuando se ven en el microscopio que son todo menos homogéneos e isotrópicos.

La mayoría de los metales están hechos con más de una fase, con diferentes propiedades mecánicas, tal que a nivel microscópico éstos son heterogéneos. Incluso, cada fase usualmente exhibe segregación química, y por lo tanto, las propiedades no serán idénticas de un punto a otro. Los metales están hechos de un agregado de granos que tienen diferentes propiedades en diferentes direcciones cristalográficas. La razón por la cual la resistencia de los materiales describe el comportamiento de los metales reales es que, en general, los granos cristalinos son tan pequeños que, para una muestra de un volumen macroscópico, los materiales son estáticamente homogéneos e isotrópicos. No obstante, cuando los metales son severamente deformados en una dirección particular, como en laminación, las propiedades pueden ser anisotrópicas a escala macroscópica.

La experiencia muestra que todos los materiales sólidos pueden ser deformados cuando se sujetan a cargas externas. Se ha encontrado que a cierta carga límite un sólido recuperará sus dimensiones originales cuando la carga es retirada. La recuperación de las dimensiones originales de un cuerpo deformado se conoce como comportamiento elástico. La carga límite recibe el nombre de límite elástico, si el límite elástico se excede, el cuerpo experimentará una deformación permanente cuando la carga sea retirada. Un cuerpo que es permanentemente deformado se dice que ha experimentado una deformación plástica. Si la carga no excede el límite elástico, la deformación del cuerpo es proporcional a la carga aplicada. Esta relación se conoce como ley de Hooke.

Si una carga se aplica a un extremo de una barra, y la barra experimenta un ligero incremento en la longitud y decremento en el diámetro, el material se ha deformado una cantidad δ , llamada elongación. La deformación lineal e es la relación del cambio de la longitud con respecto de la longitud original, y se conoce como deformación ingenieril.

$$e = \frac{\delta}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0}$$

la deformación es adimensional.

Cuando esta carga se aplica, ésta es balanceada por las fuerzas de resistencia internas del material $\int \sigma dA$, donde σ es el esfuerzo normal al plano de corte y A es el

área de sección transversal del cuerpo. La ecuación de equilibrio para esta situación es.

$$P = \int \sigma dA$$

Si el esfuerzo se distribuye uniformemente sobre toda el área A, se tiene que:

$$\sigma = \frac{P}{A}$$

Donde σ se conoce como esfuerzo ingenieril. Debajo del límite elástico la ley de Hooke se considera válida, así que el esfuerzo es proporcional a la deformación.

$$\frac{\sigma}{e} = E$$

La constante E es el módulo de elasticidad, o módulo de Young.

Los principales datos de las propiedades mecánicas de un material dúctil se obtienen de un ensayo de tracción, en el cual una muestra diseñada especialmente, se sujeta a una carga axial que va incrementándose hasta que la muestra falla. La carga y la elongación son medidas a intervalos de tiempo definidos durante la prueba y son expresados como esfuerzo y deformación de acuerdo a las ecuaciones previamente vistas. Los datos obtenidos de un ensayo de tensión son generalmente graficados en un diagrama esfuerzo – deformación. La Figura 1.4 muestra una curva típica de esfuerzo – deformación para una material dúctil. La porción inicial OA de la curva es la región elástica la cual obedece a la ley de Hooke. El punto A es el límite elástico, definido como el esfuerzo mayor que el metal puede resistir sin experimentar una deformación permanente cuando la carga se retira. La determinación del límite elástico es muy tediosa, nada rutinaria, y dependiente de la sensibilidad de los instrumentos de medición. Por esta razón es común reemplazarlo por el límite proporcional, punto A'. El límite proporcional es el esfuerzo al cual la curva esfuerzo – deformación se desvía de la linealidad. La pendiente de la curva esfuerzo – deformación en esta región es el módulo de elasticidad.

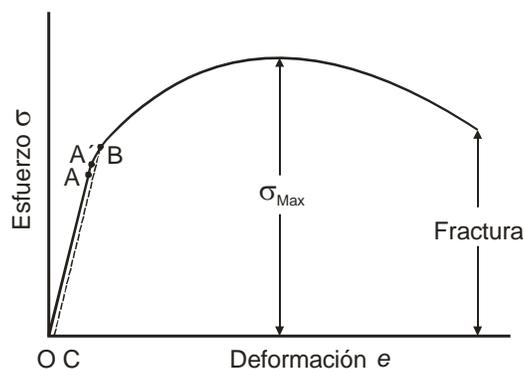


Figura 1.4. Curva típica esfuerzo – deformación.

Para propósitos ingenieriles el límite del comportamiento elástico es descrito por la resistencia de fluencia, punto B. La resistencia de fluencia está definida como el esfuerzo que producirá una pequeña cantidad de deformación permanente, generalmente igual a una deformación de 0.002. En la Figura 1.4, este porcentaje de deformación es la línea OC. La deformación plástica empieza cuando el límite elástico es excedido. Conforme la deformación plástica de la muestra se incrementa, el metal se hace más resistente (endurecimiento por deformación) por lo que la carga requerida para extender la muestra se incrementa con la deformación. Eventualmente la carga alcanza un valor máximo. La carga máxima dividida por el área original de la muestra es la resistencia tensil última (UTS). Para un metal dúctil, el diámetro de la muestra comienza a disminuir rápidamente más allá de la carga máxima, por lo que la carga requerida para continuar con la deformación cae hasta que la muestra falla. Debido a que el esfuerzo está basado en el área original de la muestra, este también disminuye de la carga máxima a la fractura. El gráfico aquí descrito recibe el nombre de gráfico esfuerzo – deformación ingenieril.

La curva esfuerzo – deformación ingenieril no da una indicación verdadera de las características de la deformación del material debido a que se construye en base a las dimensiones originales de la muestra, y estas dimensiones cambian constantemente durante la prueba. Por lo que es necesario basarse en las dimensiones instantáneas durante la prueba.

La ecuación describe el concepto convencional de la deformación lineal.

$$e = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{1}{L_0} \int_{L_0}^L dL$$

La definición de deformación es satisfactoria para deformaciones elásticas donde ΔL es muy pequeño. Pero en la deformación plástica la deformación es grande, y durante la extensión la longitud calibrada cambia considerablemente. Ludwik propuso la definición de la deformación verdadera, o deformación natural, ε . En esta definición de deformación el cambio en la longitud es referida a la longitud instantánea, en vez de la longitud original.

$$\varepsilon = \int_{L_0}^L \frac{dL}{L} = \ln \frac{L}{L_0}$$

La relación entre la deformación verdadera y la deformación ingenieril es

$$\varepsilon = \ln \frac{L}{L_0} = \ln(1 + e)$$

El esfuerzo verdadero es la carga en cualquier instante dividido por el área de sección transversal sobre la cual está actuando

$$\sigma = \frac{P}{A} = \frac{P A_0}{A_0 A}$$

pero por las relaciones de constancia de volumen se tiene que

$$\frac{A_0}{A} = \frac{L}{L_0} = e + 1$$

Por lo tanto:

$$\sigma = \frac{P}{A_0} (e + 1) = s(1 + e)$$

Con estas relaciones se describe, de manera general el comportamiento plástico de los metales cuando se someten a cargas uniaxiales (G. E. Dieter, 1988).

I.7 Teorías de plasticidad

Las teorías de plasticidad describen el comportamiento de los materiales a deformaciones donde la ley de Hooke ya no es válida. Un número de aspectos de la deformación plástica hacen a las formulaciones matemáticas de la teoría de la plasticidad más complejas que para la descripción del comportamiento de un sólido elástico. La deformación elástica depende únicamente de los estados iniciales y finales del esfuerzo y la deformación, mientras que la deformación plástica depende de la forma en que la carga alcanzó su estado final. Además, en la deformación plástica no es fácil medir constantes que relacionen el esfuerzo y la deformación como con el módulo de Young en la deformación elástica.

El fenómeno del endurecimiento por deformación es difícil de acomodar dentro de las teorías de plasticidad sin introducir matemáticas complejas. También, muchos aspectos del comportamiento real del material tales como anisotropía, histéresis elástica, y el efecto Bauschinger no pueden ser tratados fácilmente con las teorías de plasticidad. Sin embargo, la teoría de la plasticidad ha sido una de las más activas áreas de la mecánica. Desde el punto de vista de diseño, la plasticidad predice la carga máxima la cual puede ser aplicada a un cuerpo sin causar excesiva fluencia. Un aspecto importante de la plasticidad es obtener un mejor entendimiento de los mecanismos de la deformación plástica de los metales y como se ve afectada por los defectos cristalinos.

La curva esfuerzo – deformación obtenida de un ensayo uniaxial es de fundamental interés en plasticidad cuando la curva se grafica en términos del esfuerzo real y la deformación real. La Figura 1.5 muestra una curva típica de esfuerzo real – deformación real. La ley de Hooke es válida hasta un cierto esfuerzo de cedencia σ_0 . Más allá del σ_0 el metal se deforma plásticamente. La mayoría de los metales se endurecen por deformación en esta región, por lo que para generar mayor deformación

se requieren valores más altos de esfuerzo que el valor inicial de la fluencia. Sin embargo, a diferencia de la situación en la región elástica, el esfuerzo y la deformación no están relacionados por una simple constante de proporcionalidad. Si el metal se deforma hasta el punto A, cuando la carga se retira la deformación inmediatamente disminuirá de ϵ_1 a ϵ_2 por una cantidad σ/E . El decremento en la deformación $\epsilon_1 - \epsilon_2$ es la deformación elástica recuperable.

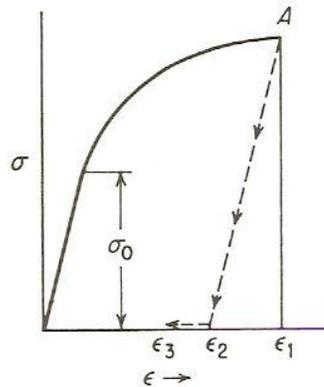


Figura 1.5. Curva típica de esfuerzo – deformación.

Una curva de esfuerzo verdadero – deformación verdadera es llamada como curva de flujo. Muchos intentos se han hecho para encontrar ecuaciones matemáticas que se ajusten a la curva. La expresión más común es:

$$\sigma = K\epsilon^n$$

donde K es el coeficiente de endurecimiento por deformación y se obtiene a $\epsilon = 1.0$ y n, el exponente de endurecimiento por deformación, es la pendiente de un gráfico $\log \sigma - \log \epsilon$. Esta ecuación es válida únicamente desde el inicio del flujo plástico y hasta la carga máxima en donde la muestra comienza a formar encuellamiento.

La Figura 1.6a muestra la curva de flujo para un material rígido perfectamente plástico. Para este material idealizado, una muestra en tracción es completamente rígida (cero deformación elástica) hasta que alcanza el esfuerzo de fluencia, con el cual el material fluye plásticamente a un esfuerzo constante de flujo (cero endurecimiento por deformación). La Figura 1.6b ilustra la curva de flujo para un material perfectamente plástico con una región elástica. Una aproximación más realista es aproximar la curva de flujo por dos líneas rectas correspondientes a las regiones elásticas y plásticas (Figura 1.6c).

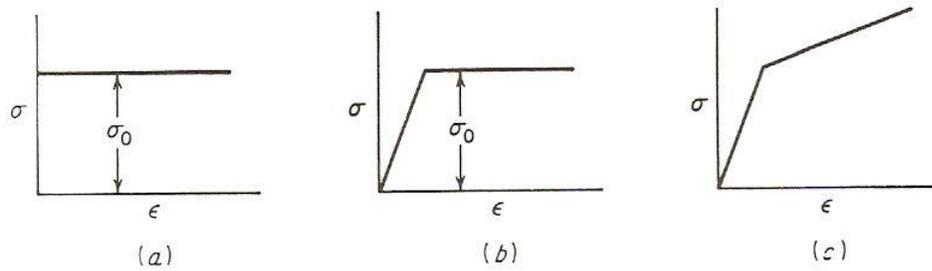


Figura 1.6. Curvas de flujo ideales. a) Material rígido idealmente plástico; b) material plástico ideal con región elástica; c) material con endurecimiento por deformación (G. E. Dieter, 1988).

1.7.1 Deformación por deslizamiento

El método usual de deformación plástica en los metales es por deslizamiento de bloques del cristal sobre otro bloque a lo largo de planos cristalográficos definidos, llamados planos de deslizamiento. La Figura 1.7 muestra la imagen clásica del deslizamiento. En la Figura 1.7a, un esfuerzo cortante es aplicado a un cubo de metal con una superficie pulida, el deslizamiento ocurre cuando el esfuerzo cortante excede un valor crítico. Los átomos se mueven un número entero de distancias interatómicas a lo largo del plano de deslizamiento, y un escalón se produce en la superficie pulida (Figura 1.7b). Si la superficie es nuevamente pulida después de que el deslizamiento ocurrió, la línea de deslizamiento desaparecerá (Figura 1.7c).

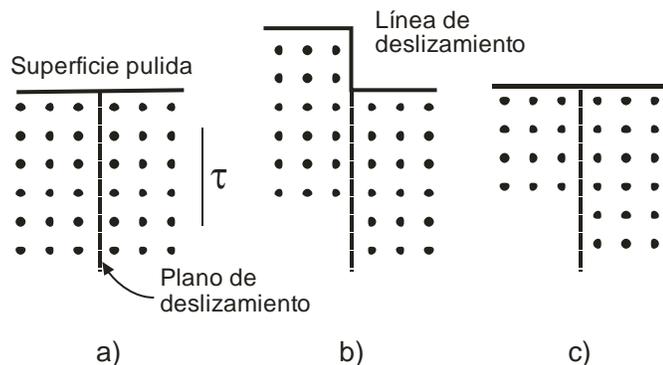


Figura 1.7. Diagrama esquemático de la idea clásica de deslizamiento.

El hecho de que un monocristal permanece como monocristal después de la deformación plástica homogénea impone limitantes en la manera en la cual la deformación plástica puede ocurrir. El deslizamiento ocurre en direcciones específicas en ciertos planos cristalográficos. Generalmente el plano de deslizamiento es el plano de mayor densidad atómica y la dirección de deslizamiento es la dirección más compacta dentro del plano de deslizamiento. Debido a que los planos de mayor densidad atómica son los planos mayormente espaciados en la estructura cristalina, la

resistencia al deslizamiento es generalmente menor que para cualquier otro plano. El plano de deslizamiento y la dirección de deslizamiento establecen el sistema de deslizamiento.

En la estructura cúbica centrada en las caras, los planos octaédricos $\{111\}$ y las direcciones $\langle 110 \rangle$ son los sistemas de mayor empaquetamiento. Hay 8 planos $\{111\}$ en la celda unitaria FCC. Sin embargo, los planos de las caras opuestas al octaedro son paralelos entre ellos, por lo que hay únicamente 4 sets de planos octaedros. Cada plano $\{111\}$ contiene tres dirección $\langle 110 \rangle$, por lo que, la estructura FCC tiene 12 posibles sistemas de deslizamiento. Ciertos metales muestran sistemas de deslizamiento adicionales con incremento en la temperatura. El aluminio se deforma en el plano $\{110\}$ a temperaturas elevadas.

El deslizamiento ocurre por traslación de uno de los planos de átomos sobre otro, es posible hacer una estimación razonable del esfuerzo de corte necesario para causar tal movimiento en un cristal perfecto. Considere dos planos de átomos sujetos a esfuerzo de corte homogéneo (Figura 1.8). Se asume que el esfuerzo de corte actúa a lo largo del plano de deslizamiento con la dirección de deslizamiento. La distancia entre átomos en la dirección de deslizamiento es b , y el espacio entre planos adyacentes es a . El esfuerzo de corte causa un desplazamiento x en la dirección de deslizamiento entre el par de planos adyacentes. El esfuerzo de corte es inicialmente cero cuando los dos planos coinciden y es cero cuando se han movido una distancia b , esto es, cuando el punto 1 del plano de arriba está sobre el punto 2 del plano de abajo, el esfuerzo cortante es cero. El esfuerzo es cero cuando los átomos de arriba están a medio camino con respecto de los átomos de abajo, ya que están en una posición simétrica. Entre estas posiciones cada átomo es atraído hacia el átomo más cercano de la otra columna, así que el esfuerzo cortante es una función periódica del desplazamiento.

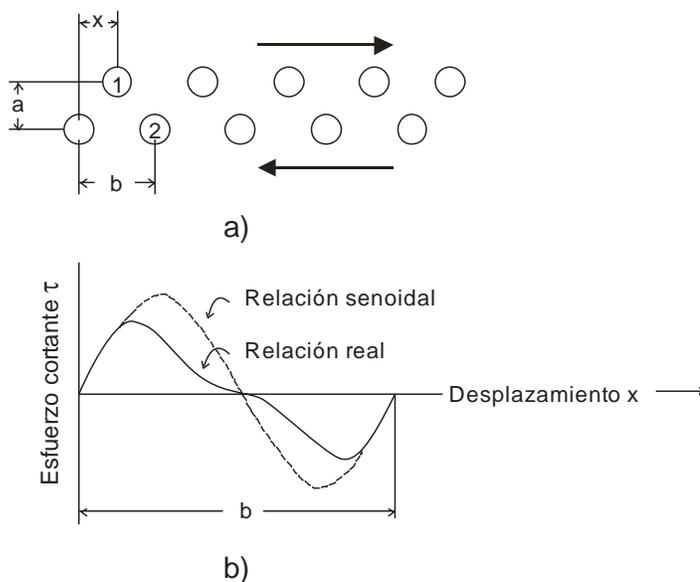


Figura 1.8. a) Desplazamiento de un plano de átomos sobre otro plano atómico; b) variación del esfuerzo de corte con respecto al desplazamiento en la dirección del deslizamiento.

Como una primera aproximación, la relación entre el esfuerzo de corte y el desplazamiento puede ser expresada por una función senoidal.

$$\tau = \tau_m \text{sen} \frac{2\pi x}{b}$$

donde τ_m es la amplitud de la onda del seno y b es el periodo. A valores pequeños de desplazamiento, la ley de Hooke se aplica.

$$\tau = G\gamma = \frac{Gx}{a}$$

Para valores pequeños de x/b , la ecuación puede escribirse

$$\tau = \tau_m \frac{2\pi x}{b}$$

Combinando las ecuaciones se obtiene una expresión para el esfuerzo máximo cortante requerido para que ocurra deslizamiento.

$$\tau_m = \frac{G}{2\pi} \frac{b}{a}$$

En una primera aproximación b puede ser tomada igual que a , con lo que resulta que el esfuerzo teórico de un cristal perfecto es aproximadamente igual al módulo de corte dividido por 2π .

$$\tau_m = \frac{G}{2\pi}$$

El módulo de corte para metales está en el rango de 20 a 150 GPa. Por lo que ésta ecuación predice que el esfuerzo de corte teórico debe estar en el rango de 3 a 30 GPa, mientras que los valores reales del esfuerzo de corte requerido para producir deformación plástica en metales monocristalinos están en el rango de 0.5 a 10 MPa. Debido a que la resistencia teórica de corte de metales cristalinos es al menos 100 veces mayor que el esfuerzo observado, se debe concluir que otro mecanismo que solo deslizamiento de átomos es el responsable del deslizamiento, este mecanismo son las dislocaciones.

El concepto de dislocación fue introducido para explicar la discrepancia entre la resistencia al corte de los metales observada y teórica. En una red perfecta todos los átomos arriba y abajo del plano de deslizamiento están en posiciones de mínima energía. Cuando el esfuerzo de corte se aplica al cristal, la misma fuerza que se opone al movimiento actúa en todos los átomos. Cuando hay una dislocación en el cristal, los

átomos alejados de la dislocación están en posiciones de mínima energía pero en la dislocación solo una pequeña cantidad de movimiento del átomo es requerida. De acuerdo a la Figura 1.9a el plano extra de átomos en la dislocación de borde está en 4. Bajo la acción del esfuerzo cortante, un movimiento muy pequeño de los átomos a la derecha permitirá a este medio plano alinearse con el medio plano 5', al mismo tiempo cortando el medio plano 5 de sus vecinos abajo del plano de deslizamiento. Por este proceso la línea de dislocación de borde se ha movido de su posición inicial entre los planos 4' y 5' a una nueva posición entre los planos 5' y 6'. Debido a que los átomos alrededor de la dislocación están simétricamente colocados en lados opuestos a la dislocación, fuerzas iguales y opuestas se oponen y permiten el movimiento. La Figura 1.9b muestra la situación del movimiento de la dislocación, cuando el semiplano alcanza una superficie libre resulta en un escalón por deslizamiento de tamaño de un vector de Burgers, o una distancia interatómica.

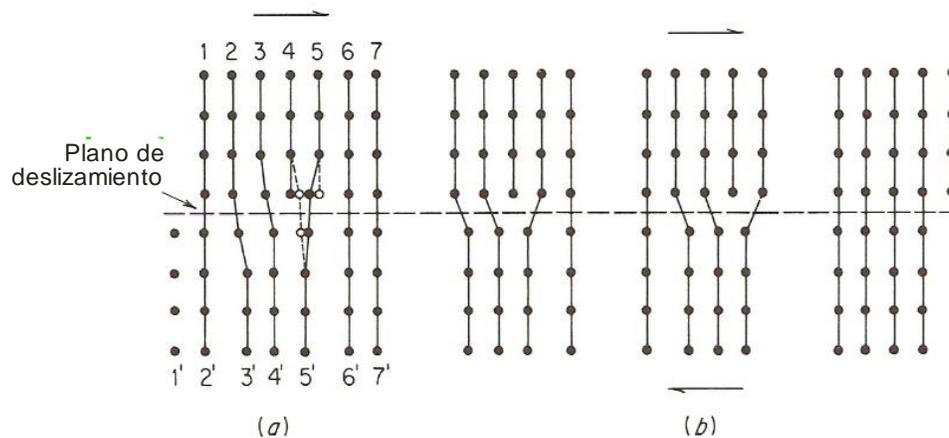


Figura 1.9. a) Movimiento atómico cerca de la dislocación en deslizamiento; b) movimiento de una dislocación de borde.

Una forma de entender el deslizamiento por movimiento de dislocaciones fue propuesta por Cottrell. Considere que la deformación plástica es la transición de un estado de no deslizamiento a un estado de deslizamiento (Figura 1.10a). Para que ocurra esta transición se requiere vencer una barrera energética, para disminuir esta barrera, el material deslizante crecerá a expensas de la región sin deslizarse por el avance de la región interfacial (Figura 1.10b). La región interfacial es una dislocación. Para minimizar la energía de transición, se espera que el espesor de la interfase w sea pequeño. La distancia w es el ancho de la dislocación, a menor tamaño del ancho de la dislocación, menor es la energía interfacial, pero más ancha la dislocación, menor la energía elástica del cristal porque entonces los espacios atómicos en la dirección de deslizamiento es cercana al espaciamento de equilibrio. Así, el ancho de la dislocación se determina por el balance entre estos dos cambios de energía opuestas.

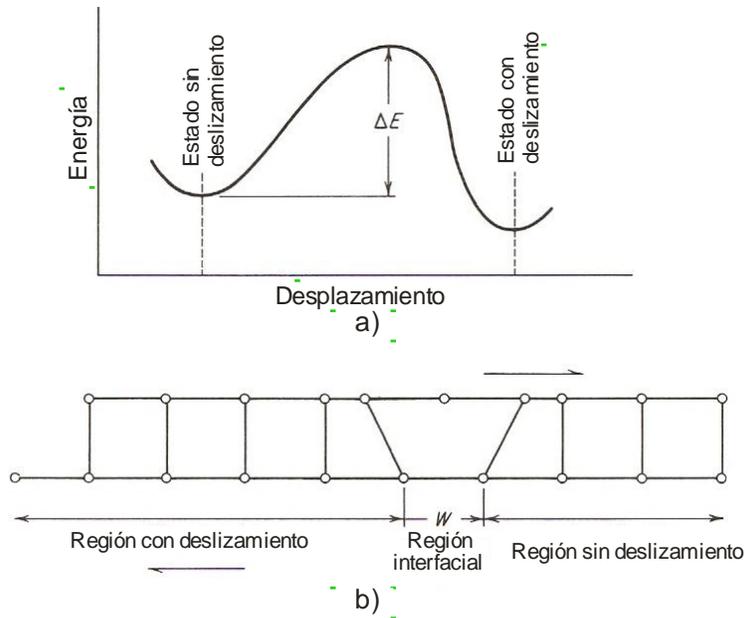


Figura 1.10. a) Cambio de la energía de un estado sin deslizamiento a un estado con deslizamiento; b) estados en el crecimiento de la región de deslizamiento.

Una de las principales características de la deformación plástica en metales es el hecho de que el esfuerzo de corte requerido para producir deslizamiento se incrementa continuamente con incrementos en la deformación de corte. El incremento en el esfuerzo requerido para causar deslizamiento en el material previamente deformado se conoce como endurecimiento por deformación, o endurecimiento por trabajo.

El endurecimiento por deformación es causado por la interacción de las dislocaciones entre ellas y con las barreras las cuales impiden su movimiento a través de la red cristalina. Se sabe que el número de dislocaciones en un cristal se incrementa con la deformación sobre el número presente en un cristal recocido. La densidad de dislocaciones en un cristal bien recocido es de 10^5 a 10^6 cm^{-2} , mientras que la densidad de dislocaciones en un metal trabajado en frío es 10^{10} a 10^{12} cm^{-2} . La multiplicación de dislocaciones puede alcanzarse por la condensación de vacantes, por regeneración bajo esfuerzos aplicados de dislocaciones por el mecanismo de Frank – Read o un mecanismo múltiple de deslizamiento cruzado, o por emisión de dislocaciones de un límite de grano de ángulo grande. (R. E. Reed-Hill y R. Abbaschian, 1994).

I.1 Hipótesis

La presencia de partículas de segunda fase dispersas de manera homogénea dentro de una matriz metálica incrementa la resistencia mecánica de los materiales, ya que éstas impiden el movimiento de las dislocaciones, lo que genera el aumento en la resistencia mecánica.

Si el tamaño de las partículas es del orden nanométrico, la resistencia mecánica se incrementará y la ductilidad disminuirá relativamente poco.

I.2 Objetivo

El presente proyecto de investigación se propone evaluar la factibilidad técnica de un método alternativo para la generación de aleaciones base aluminio con una elevada resistencia mecánica y alta ductilidad. Este método toma como base la adición de partículas nanométricas de plata en la matriz de aluminio.

Esta propuesta de tesis doctoral se basa en el principio metalúrgico del endurecimiento por dispersión de partículas de segunda fase. Estas partículas impiden el movimiento de las dislocaciones con lo que se incrementa la resistencia mecánica del material.

I.2.1 Objetivos particulares:

- Generar compósitos de aluminio 7075 con partículas nanométricas de plata, mediante la técnica de metalurgia de polvos (molienda mecánica).
- Encontrar las condiciones de operación óptimas para la obtención de estos compósitos.
- Evaluar las propiedades mecánicas de los materiales obtenidos mediante ensayos de tracción y microdureza.
- Evaluar la estructura de los materiales microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión.
- Evaluar la microestructura del material mediante difracción de rayos X.
- Entender el fenómeno de endurecimiento que ocurre en estas aleaciones mediante la observación y comparación de los resultados obtenidos.

II. Materiales y métodos

En este capítulo se presenta el desarrollo experimental empleado durante el desarrollo del presente trabajo de investigación. Desde el material empleado, hasta las diferentes técnicas de conformado y caracterización de los compósitos nanoestructurados.

Se muestra la preparación que los materiales requirieron durante las diferentes etapas para que éste pudiera ser primero conformado y evaluado.

II.1 Introducción

El objetivo general del presente trabajo de investigación fue evaluar la factibilidad metalúrgica de generar nanocompósitos de la aleación Al₇₀₇₅ y nanopartículas de plata recubiertas con carbono, para incrementar la resistencia mecánica de la aleación.

Se realizaron una serie de ensayos de molienda mecánica para generar el polvo de la aleación Al₇₀₇₅ y del compósito nanoestructurado de la aleación Al₇₀₇₅ con adiciones de nanopartículas de plata recubiertas de carbono, a diferentes tiempos de molienda. El análisis de estos polvos permitió evaluar el efecto de la concentración de estas nanopartículas en la aleación, así como el efecto del tiempo de molienda sobre la misma.

Los polvos obtenidos se evaluaron mediante en el microscopio electrónico de barrido y el microscopio electrónico de transmisión, así como en el difractómetro de rayos X, para determinar las características estructurales y microestructurales del material, por otra parte se evaluaron las propiedades mecánicas de los polvos mediante ensayo de microdureza Vickers.

Los polvos fueron compactados bajo presión uniaxial, sinterizados bajo una atmósfera protectora y extruidos en caliente mediante extrusión indirecta para obtener barras de material conformado, de este material se generaron probetas para la determinación de las diferentes propiedades de la aleación y de los compósitos nanoestructurados obtenidos, una parte del material fue maquinada para obtener probetas de tracción de acuerdo a la norma ASTM E8M, así como probetas para evaluar la microdureza, otra parte del material sirvió para la determinación de la densidad del material, la caracterización microestructural, estructural y morfológica de las diferentes aleaciones y nanocompósitos obtenidos, empleando, para su evaluación la máquina de ensayos universal y el microdurómetro, el microscopio electrónico de barrido, el microscopio electrónico de transmisión, y el difractómetro de rayos X.

II.2 Materiales

II.2.1 Aleación Al₇₀₇₅

La aleación Al₇₀₇₅ empleada durante la presente investigación es una aleación comercial que es obtenida mediante conformación mecánica y tratada térmicamente con el tratamiento T6 (solubilizada y envejecida artificialmente). Esta aleación está endurecida, por lo que fue necesario disminuir su dureza.

II.2.2 Nanopartículas de plata

Las nanopartículas de plata están recubiertas de carbono (Ag-C NP) y presentan un rango de tamaños entre los 5 y 50 nm. Son producidas mediante una descarga de arco y estabilizadas con carbono mediante una fuerte de hidrocarburos. Las nanopartículas son un producto de Nanotechnologies, Inc. (Austin, TX).

Las nanopartículas de plata se van a distribuir homogéneamente en la matriz de aluminio durante la molienda mecánica, y debido a esta distribución estas nanopartículas actúan como partículas de segunda fase, con lo que se incrementa la resistencia mecánica del material.

II.3 Diseño de experimentos

Un diseño factorial de dos factores, de efectos fijos, no balanceado se propuso para confirmar la hipótesis de que la adición de nanopartículas de plata cambian las propiedades mecánicas de la aleación Al₇₀₇₅. Los tratamientos o factores son: el tiempo de molienda con tres niveles; 5, 10 y 15 horas respectivamente, y la cantidad de nanopartículas de plata adicionadas a la aleación con cinco niveles; 0.0, 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0%.

En base a la información anterior, el modelo estadístico para este diseño es el siguiente (P. H. Gutiérrez, 2008):

$$Y_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + (\alpha\beta)_{ij} + \varepsilon_{ijk};$$

$$i = 1, 2, \dots, a; j = 1, 2, \dots, b; k = 1, 2, \dots, n$$

donde:

μ es la media general

α_i es el efecto debido al i-ésimo nivel del factor A.

β_j es el efecto debido al j-ésimo nivel del factor B.

$(\alpha\beta)_{ij}$ es el efecto de interacción en la combinación ij y ε_{ijk} es el error aleatorio que sigue una distribución normal con media cero y varianza constante σ^2 ($N(0, \sigma^2)$) y son independientes.

Siendo las hipótesis:

Para el tratamiento Tiempo de molienda

H_0 : Efecto del tiempo en el esfuerzo máximo = 0

H_1 : Efecto del tiempo en el esfuerzo máximo $\neq 0$

Para el tratamiento % de nanopartículas de plata

H_0 : Efecto de % de nanopartículas en el esfuerzo máximo = 0

H_1 : Efecto de % de nanopartículas en el esfuerzo máximo $\neq 0$

Efecto de la interacción de ambos tratamientos: Tiempo de molienda x % de nanopartículas.

H_0 : tiempo x % de nanopartículas = 0

H_1 : tiempo x % de nanopartículas $\neq 0$

El análisis de resultados se realizó en el paquete estadístico PASW Statistics 18 con una significancia del 1%. Se empleó el modelo lineal general (MLG) lo que mostró la significancia de la interacción así como de los efectos principales tanto del tiempo de molienda como del contenido de nanopartículas de plata en el cambio de las propiedades mecánicas de la aleación Al₇₀₇₅ (R. O. Kuehl, 2000).

II.3.1 Generación de rebaba metálica

La aleación Al₇₀₇₅ en su condición de llegada presenta una condición endurecida con el tratamiento térmico T6 (161 HBN), esto es, la aleación está envejecida artificialmente, para eliminar la dureza que presenta la aleación se realizó un tratamiento térmico de recocido, el cual consistió en calentar la aleación a 206°C y mantenerla durante 1 hora, posteriormente la aleación se llevó a 413°C y se mantuvo durante 23 horas, el enfriamiento se realizó al aire quieto. La dureza al final del tratamiento fue de 65 HBN.

La pieza tratada se montó en una máquina – herramienta fresadora, y mediante maquinado se produjo rebaba fina con un tamaño máximo de 7 mm. Durante el maquinado la pieza de trabajo y la herramienta se enfriaron con alcohol isopropílico.

Una vez generada la rebaba de Al₇₀₇₅, ésta fue limpiada para quitar cualquier contaminante que pudiera traer del proceso de maquinado. Esta limpieza se realizó sumergiéndola en una tina de ultrasonido con glicerina durante 15 minutos, se secó y posteriormente se sumergió en una tina de ultrasonido con alcohol etílico durante 15 minutos, y se secó.

Se pasó un magneto sobre la rebaba seca para eliminar posibles partículas de hierro que pudiera traer está después del proceso de maquinado, la rebaba que era atraída al magneto fue eliminada.

II.3.2 Molienda mecánica

La molienda mecánica se realizó en un molino de alta energía SPEX – 8000M, el cual utiliza un contenedor de acero endurecido, así como seis balines de acero como medio de molienda, se utilizaron dos tamaños diferentes de balines, tres balines grandes con un tamaño de 12.69 mm y tres balines pequeños con un tamaño de 11.09 mm, con el fin de asegurar una mayor área de contacto entre el medio de molienda y el polvo.

Antes de empezar con las pruebas de molienda, el contenedor y el medio de molienda fueron limpiados y recubiertos con aluminio para disminuir la contaminación de hierro en los polvos.

El método empleado para la realización de la molienda mecánica se describe a continuación:

1. Se pesan 10 gramos de material y se colocan dentro del contenedor, se agregan los balines y se adiciona 0.25 ml de metanol como agente de control de proceso.
2. Se realiza vacío para eliminar la mayor cantidad de oxígeno posible y se llena el recipiente con argón, para tener una atmósfera inerte dentro del contenedor, para evitar la oxidación de las nuevas superficies generadas durante la molienda.
3. Se tapa el contenedor y se ajusta dentro del molino SPEX.
4. Se inicia la molienda.

II.3.2.1 Generación de polvos de la aleación Al₇₀₇₅

Se emplearon diferentes tiempos de molienda para la aleación Al₇₀₇₅, con el objeto de evaluar la modificación en las propiedades de la aleación con relación al tiempo de

molienda, los tiempos empleados fueron 0, 5, 10, 15 y 20 horas. La tabla 2.1 muestra la secuencia de realización de los experimentos.

Tabla 2.1. Condiciones experimentales para obtener la aleación Al₇₀₇₅ mediante la molienda mecánica.

Muestra	Condición
	Tiempo (h)
RFC001	0
RFC002	5
RFC003	10
RFC004	15
RFC005	20

II.3.2.2 Generación de polvos del compuesto nanoestructurado Al₇₀₇₅ – Ag-C NP

Los compósitos nanoestructurados se realizaron mediante molienda mecánica agregando nanopartículas de plata recubiertas con carbono a la rebaba de aleación Al₇₀₇₅, la carga total del contenedor se mantuvo en 10 gramos, una vez mezcladas las nanopartículas de plata y la aleación, se molieron a diferentes tiempos para evaluar la modificación en las propiedades de la aleación con relación al tiempo de molienda, los tiempos empleados fueron 5, 10 y 15 horas. El porcentaje en peso de nanopartículas utilizado fue de 0.5%, 1.0%, 1.5% y 2.0%. La tabla 2.2 presenta la secuencia de realización de los experimentos para obtener los nanocompósitos.

Tabla 2.2. Condiciones experimentales para obtener los compósitos nanoestructurados Al₇₀₇₅ – Ag-C NP mediante la molienda mecánica.

Muestra	Condición	
	tiempo (h)	Ag-C NP (%)
RFC002	5 h	0.00
RFC009	5 h	0.50
RFC010	5 h	1.00
RFC011	5 h	1.50
RFC012	5 h	2.00
RFC003	10 h	0.00
RFC013	10 h	0.50
RFC014	10 h	1.00
RFC015	10 h	1.50
RFC016	10 h	2.00
RFC004	15 h	0.00
RFC017	15 h	0.50
RFC018	15 h	1.00
RFC019	15 h	1.50
RFC020	15 h	2.00

II.3.3 Caracterización de los productos de molienda

Las moliendas mecánicas se caracterizaron:

- a. **Microestructuralmente** en un difractómetro de rayos X Siemens, con el objeto de determinar los elementos presentes en el material, así como para determinar el tamaño de cristalita del material.
- b. **Morfológicamente** en un microscopio electrónico de barrido JEOL – SM 5800 para determinar la morfología de los polvos obtenidos después de la molienda.
- c. **Estructuralmente** en un microscopio electrónico de transmisión Philips CM 200 con la finalidad de demostrar la presencia de las nanopartículas de plata en el polvo obtenido de la molienda, así como la estructura del material.

- d. **Mecánicamente** en un microdurómetro FM-07, para determinar la microdureza del material después de cada condición de molienda.

II.3.4 Generación de productos consolidados

Una vez obtenido la cantidad necesaria de polvo, este material se consolidó empleando el siguiente procedimiento:

Los polvos se compactaron a una presión de 450 MPa durante 2 minutos para generar una pastilla de 40 mm de diámetro y aproximadamente 40 mm de alto.

Una vez obtenidas las pastillas, éstas se sinterizaron en un horno con atmósfera controlada de argón, con un flujo de 100 cc Ar/min. El tratamiento de sinterizado consistió en precalentar a 200°C durante 2 horas luego calentar a 460°C y mantener durante 4 horas, por último calentar a 475°C y permanecer durante 18 horas, el enfriamiento se dio dentro del horno.

Las piezas sinterizadas se extruyeron en caliente a 520°C con extrusión indirecta con una relación de extrusión de 25:1 para producir barras de 10 mm de diámetro y aproximadamente 500 cm de longitud.

II.3.5 Caracterización de productos extruidos

Las barras extruidas se caracterizaron:

- a. **Microestructuralmente** en un difractómetro de rayos X Panalytical X'Pert PRO, con el objeto de determinar los elementos presentes en el material, así como para determinar el tamaño de cristalita del material.
- b. **Morfológicamente** en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM7401F para determinar la morfología de las barras extruidas.
- c. **Estructuralmente** en un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2200FS con la finalidad de demostrar la presencia de las nanopartículas de plata en el polvo obtenido de la molienda, así como la estructura del material.
- d. **Mecánicamente** en un microdurómetro Buehler, para determinar la microdureza del material después de la extrusión, así como en una máquina universal Shimadzu con una celda de carga 250 kN y un desplazamiento de cabezal de 0.066 mm/s. Las probetas se maquinaron de acuerdo a la norma ASTM E8M, y las propiedades que se evaluaron del ensayo de tracción fueron:

- a. Escuerzo de cedencia.
- b. Esfuerzo máximo.
- c. Ductilidad.

La Figura 2.1 muestra un diagrama de flujo del diseño del experimento empleado en esta investigación.

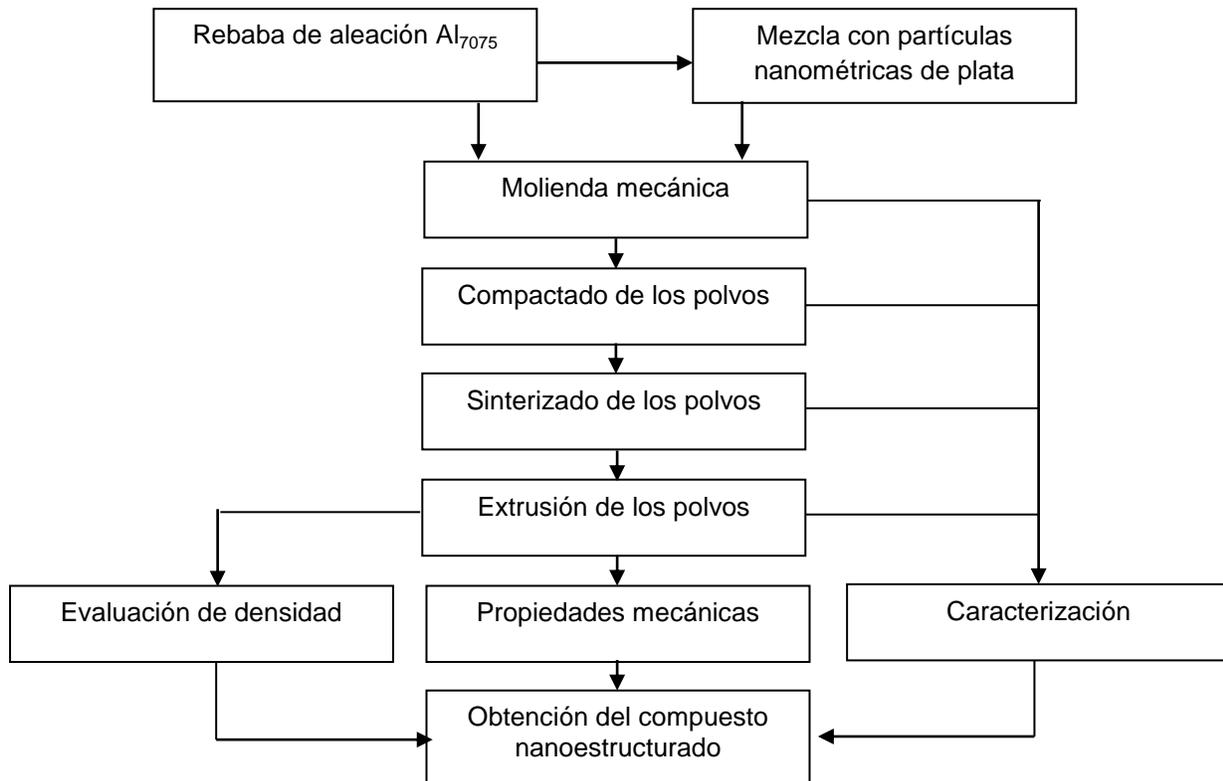


Figura 2.1. Diagrama de flujo que muestra la secuencia experimental empleada durante la presente investigación.

II.4 Técnicas experimentales.

II.4.1 Densidad

La densidad, ρ , de un cuerpo se define como la masa por unidad de volumen. Para un cuerpo homogéneo la densidad es una característica de la sustancia de la que el mismo está compuesto. Cada sustancia tiene una densidad característica de la misma,

por lo que la densidad es una propiedad muy útil para saber de forma fácil y rápida de que está hecho un objeto. Arquímedes descubrió un principio que establece que:

“Todo cuerpo sumergido en el seno de un fluido, sufre una fuerza ascendente (empuje) cuyo valor es igual al peso del fluido desalojado por el cuerpo.”

El empuje E se determina mediante la ecuación:

$$E = mg = \rho_{fluido}gV$$

donde E es la fuerza de empuje, ρ_{fluido} es la densidad del fluido, V es el volumen del fluido desplazado por algún cuerpo sumergido en el fluido, g es la aceleración de la gravedad y m es la masa del cuerpo.

Si un cuerpo se sumerge en un fluido, éste presentará un valor de masa m_E :

$$m_E = \frac{E}{g} = V\rho_{fluido} = \frac{m_{cuerpo}}{\rho_{cuerpo}}\rho_{fluido}$$

La determinación de la densidad de un cuerpo se realiza primero midiendo la masa del cuerpo m_{cuerpo} , después midiendo la masa del cuerpo m_E en un fluido de densidad conocida, y aplicando la ecuación siguiente:

$$\rho_{cuerpo} = \frac{m_{cuerpo}}{m_E}\rho_{fluido}$$

II.4.2 Propiedades mecánicas

II.4.2.1 Ensayo de microdureza Vickers

La dureza está relacionada con las propiedades elásticas y plásticas del material. El valor de dureza obtenido en una prueba determinada solo sirve como comparación entre materiales o tratamientos. Los resultados obtenidos pueden utilizarse para estimar otras propiedades mecánicas.

El ensayo de microdureza Vickers cae dentro de la categoría de resistencia a la indentación, donde la muestra está en reposo sobre una plataforma rígida y un indentador de geometría determinada se imprime sobre la muestra bajo una carga estática determinada. El valor de dureza que se obtiene es proporcional al área de la mella que se imprime una vez retirada la carga de prueba.

El indentador del ensayo Vickers es un indentador piramidal de diamante de base cuadrada con un ángulo incluido de 136° entre las caras opuestas (Figura 2.2). El intervalo de carga está generalmente entre los 10 y 1000 gramos. La diagonal medida

del ensayo de dureza se sustituye en la ecuación siguiente para obtener el valor de dureza Vickers.

$$HV = \frac{1.584L}{d^2}$$

donde:

L = carga aplicada, en kg

d = Longitud de la diagonal del cuadrado de la impresión, en mm. (S. H. Avner, 1979).

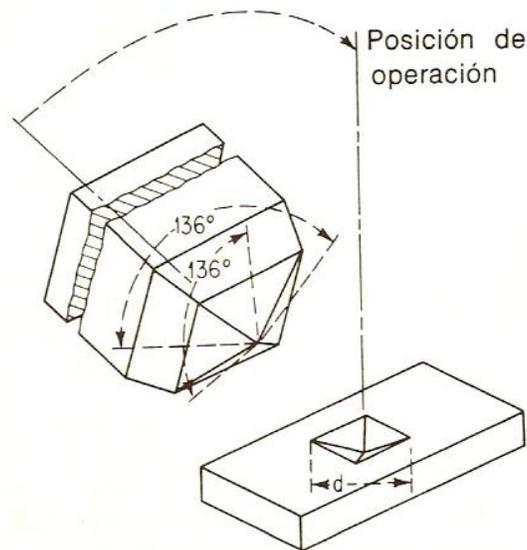


Figura 2.2. Indentador Vickers.

II.4.2.2 Ensayo de tracción

Los principales datos de las propiedades mecánicas de un material dúctil se obtienen de un ensayo de tracción, en el cual una muestra diseñada especialmente, se sujeta a una carga axial que va incrementándose hasta que la muestra falla. La carga y la elongación son medidas a intervalos de tiempo definidos durante la prueba. Si se grafican los valores de carga y de alargamiento se genera un gráfico conocido como carga – alargamiento, este gráfico depende fuertemente del tamaño y forma de la probeta a analizar. Esta dependencia se elimina introduciendo los términos de esfuerzo y de deformación, que no dependen de la forma del material.

El esfuerzo se puede obtener dividiendo la carga aplicada entre el área de sección transversal, y la deformación se determina dividiendo el alargamiento medio entre la

longitud original marcada en la probeta. Si se grafica ahora el esfuerzo y la deformación se obtiene el gráfico esfuerzo – deformación ingenieril, que es de donde se obtienen las propiedades mecánicas.

La Figura 2.3 muestra una curva típica de esfuerzo – deformación para una material dúctil. La proporción inicial OA de la curva es la región elástica la cual obedece a la ley de Hooke. El punto A es el límite elástico, definido como el esfuerzo mayor que el metal puede resistir sin experimentar una deformación permanente cuando la carga se retira. La determinación del límite elástico es muy tediosa, nada rutinaria, y dependiente de la sensibilidad de los instrumentos de medición. Por esta razón es común reemplazarlo por el límite proporcional, punto A'. El límite proporcional es el esfuerzo al cual la curva esfuerzo – deformación se desvía de la linealidad. La pendiente de la curva esfuerzo – deformación en esta región es el módulo de elasticidad.

Para propósitos ingenieriles el límite del comportamiento elástico es descrito por la resistencia de fluencia (S_0), punto B. La resistencia de fluencia está definida como el esfuerzo que producirá una pequeña cantidad de deformación permanente, generalmente igual a una deformación de 0.002. En la Figura 2.3, este porcentaje de deformación es la línea OC. La deformación plástica empieza cuando el límite elástico es excedido. Conforme la deformación plástica de la muestra se incrementa, el metal se hace más resistente (endurecimiento por deformación) por lo que la carga requerida para extender la muestra se incrementa con la deformación. Eventualmente la carga alcanza un valor máximo. La carga máxima dividida por el área original de la muestra es la resistencia tensil última (UTS). Para un metal dúctil, el diámetro de la muestra comienza a disminuir rápidamente más allá de la carga máxima, por lo que la carga requerida para continuar con la deformación cae hasta que la muestra falla. Debido a que el esfuerzo está basado en el área original de la muestra, este también disminuye de la carga máxima a la fractura [11, 18].

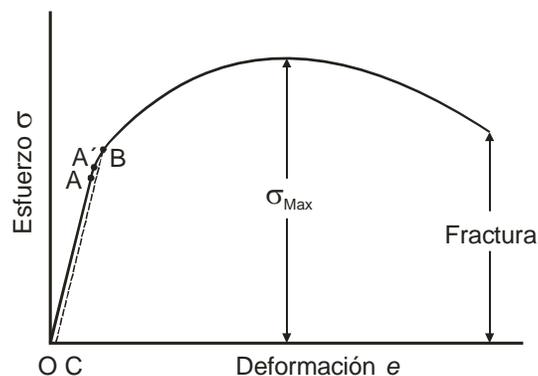


Figura 2.3. Curva típica esfuerzo – deformación.

II.4.3 Difracción de rayos X

Los rayos-X son radiaciones electromagnéticas de la misma naturaleza que la luz pero de una longitud de onda mucho menor. La unidad de medición de los rayos-X está en la región de los angstrom (Å), igual a 10^{-8} cm, los rayos-X usados en difracción tienen longitudes de onda entre los 0.5 – 2.5 Å, mientras que la luz visible está en el orden de los 6000 Å. Los rayos-X se generan cuando electrones a alta velocidad colisionan un blanco metálico.

La difracción ocurre únicamente cuando la longitud de onda de los rayos-X es del mismo orden de magnitud de la distancia entre centros de dispersión. Este requisito se cumple con la ley de Bragg, cuando:

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

Si se usan rayos-X de longitud de onda λ conocida y midiendo el ángulo θ , se puede determinar el espaciamiento d de varios planos en un cristal, ya sea un material monocristalino o policristalino. La curva de la intensidad difractada con relación al ángulo 2θ idealmente generaría un gráfico del tipo que se muestra en la Figura 2.4a. Esta representación es idealizada, realmente se presenta un gráfico del tipo de la Figura 2.4b, esto es debido a que no solo a un ángulo θ se da la difracción, si no que ocurre cierta interferencia constructiva a ángulos muy cercanos al ángulo θ antes y después del mismo. El ancho de la curva de difracción se incrementa conforme el espesor del cristal disminuye, debido a que el rango angular ($2\theta_1 - 2\theta_2$) se incrementa conforme el número de planos disminuye. El ancho B es usualmente medido en radianes, en una intensidad igual a la mitad de la intensidad máxima. La ecuación que relaciona el espesor del cristal y el ancho B se conoce como la fórmula de Scherrer y es:

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B}$$

Esta fórmula se utiliza para estimar el tamaño de partícula de cristales muy pequeños (B. D. Cullity, 1978).

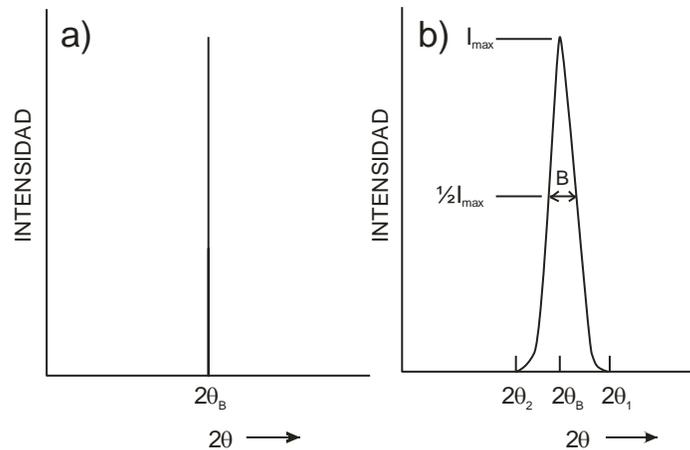


Figura 2.4. Efecto del tamaño de partícula fino en las curvas de difracción. Representación esquemática a) ideal y b) real.

II.4.4 Microscopia Electrónica de Barrido

El microscopio electrónico de barrido (MEB) tiene características únicas para analizar superficies, utiliza electrones para formar la imagen debido a que los electrones tienen longitudes de onda pequeñas ($\sim 0.5 \text{ \AA}$) son capaces de generar información de alta resolución, y esto a su vez, permite mayores magnificaciones sin pérdida de detalles.

La muestra es colocada en una superficie conductora, usualmente de aluminio o carbono. La muestra puede ser movida en la dirección X, Y, y Z, inclinada o girada. Las señales resultantes de la interacción entre el bombardeo de electrones y los átomos de la muestra se obtienen de las colisiones de los electrones del haz y los átomos de la muestra, éstas pueden ser elásticas (electrón – núcleo) o inelásticas (electrón – electrón). Las colisiones elásticas producirán electrones retrodispersados (BSE) que proporcionan información topográfica y de composición de la muestra. Las colisiones inelásticas depositan energía dentro de la muestra, la cual regresa a su estado original liberando distintos cuantos de energía en la forma de electrones secundarios ($2^o e^-$ o SE), rayos-X, fotones de luz (catodolumiscencia) y transiciones no radioactivas como producción de fotones (calor). Todos estos eventos ocurren simultáneamente durante la irradiación de electrones, y su análisis requiere detectores apropiados para cada una de las diferentes señales (Figura 2.5).

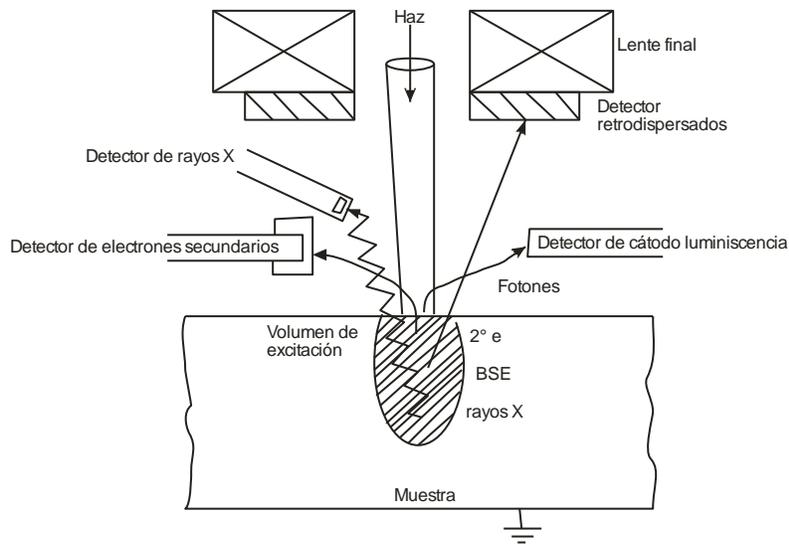


Figura 2.5. Origen y detección de las señales en el microscopio electrónico de barrido.

En la colisión inelástica, la muestra absorbe electrones de alta energía del haz de electrones y adquiere una carga neta negativa, para regresar al equilibrio, la muestra libera electrones secundarios que tienen menor energía que los electrones primarios provenientes del haz de electrones. Múltiples choques inelásticos resultan en la excitación de muchos átomos de la muestra, y ésta acomoda estos niveles de excitación liberando otras formas de energía de menor potencial que los electrones secundarios como rayos-X, electrones Auger, y catodoluminiscencia.

En la colisión elástica, un electrón golpea el núcleo de un átomo de la muestra y rebota con poca pérdida de energía (20% menos que la energía del haz incidente) y con una ligera deflexión angular (dispersión de Rutherford). Los electrones retrodispersados proporcionan un medio para distinguir zonas con diferente número atómico dentro del material, ya que cada zona exhibirá un nivel diferente de contraste: áreas brillantes son las que más electrones retrodispersados liberaron, que son las de mayor número atómico, mientras que las zonas oscuras corresponden a las que menos electrones retrodispersados emitieron, indicando átomos con número atómico bajo. Esta es una técnica poderosa cuando se usa en conjunto con análisis de energía dispersiva de rayos-X (EDXRA o EDS) por que se revela información visual así como información elemental.

A pesar de que se asume que las imágenes del SEM se obtienen de la superficie, esto no es exactamente verdadero, diferentes señales se originan a diferentes profundidades en la muestra. El volumen total de excitación está comúnmente limitado a los primeros 100 – 200 μm de la muestra, esta profundidad de penetración está en función de la densidad atómica del material y del voltaje de aceleración (L. G. Barbra, 1985).

II.4.5 Microscopia Electrónica de Transmisión

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) constituye la herramienta más eficiente y versátil para la caracterización de materiales. Una de las ventajas en usar radiación ionizante (electrones) es que produce un amplio rango de señales secundarias de la muestra, Figura 2.6. Muchas de estas señales son utilizadas para obtener información química y muchos detalles de la muestra. La cantidad de muestra que se puede analizar en un TEM es de 0.6 mm^3 .

Conforme los electrones viajan a través de la muestra, estos pueden ser dispersados por una variedad de procesos o pueden permanecer sin ser afectados por la muestra. El resultado final es una distribución no uniforme de electrones que emerge del otro lado de la muestra. El electrón es una partícula de poca masa cargada negativamente. Por lo tanto, puede ser fácilmente desviada por pasar cerca de otros electrones o del núcleo de un átomo. Estas interacciones de Coulomb (electrostáticas) causan la dispersión electrónica lo que permite el funcionamiento del TEM.

Los electrones presentan una dualidad de características al ser partículas y ondas a la vez. La corriente típica en un haz de electrones en un TEM es de alrededor de 0.1 a $1 \mu\text{A}$ que corresponde a 10^{12} electrones pasando a través de la muestra. Con una energía de 100-keV , estos electrones viajan a $0.5c$ ($1.6 \times 10^8 \text{ m/s}$) por lo que están separados por 0.16 cm uno de otro y esto significa que nunca hay más que un electrón en la muestra a cualquier tiempo. Sin embargo, ocurre difracción por electrones e interferencia, los cuales son fenómenos de onda, e implican la interacción entre los diferentes electrones del haz.

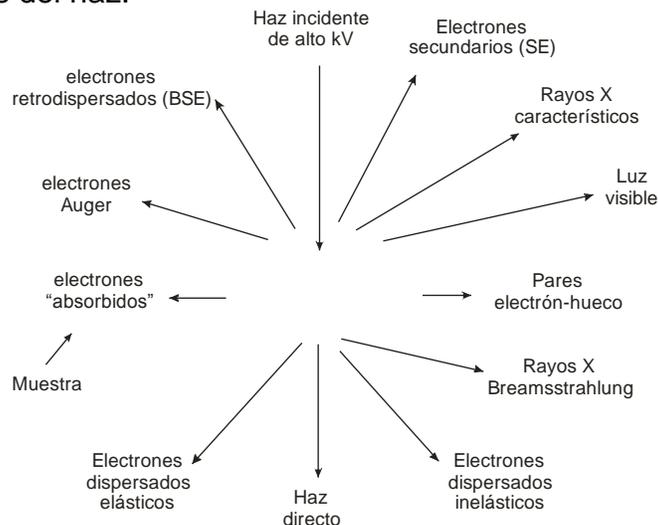


Figura 2.6. Señales generadas cuando un haz de alta energía de electrones interactúa con la muestra.

Las dos formas principales de dispersión electrónica es la elástica y la inelástica, esta segunda es la responsable del daño de la muestra y por lo tanto limita el alcance de lo que se puede hacer en el TEM. Las señales principales que se detectan son los

electrones dispersados que pasan la muestra, los electrones retrodispersados y los electrones secundarios. La Figura 2.7 muestra un esquema de las diferentes señales que se generan y son detectadas en un microscopio electrónico de transmisión.

Los electrones que salen de la muestra son tomados por los lentes objetivos y son dispersados para crear un patrón de difracción (DP) en el plano focal posterior, luego se recombinan los electrones para formar una imagen en el plano de imagen. Cuando se forman las imágenes en el TEM, se pueden formar, de dos maneras, escogiendo el punto central del patrón de difracción, que corresponde al haz de electrones, o algún otro punto del patrón que corresponde a electrones dispersados. Si el haz de electrones es utilizado para formar la imagen, se obtiene una imagen de campo claro (BF), si se seleccionan electrones dispersados la imagen que se forma es una imagen de campo oscuro (DF).

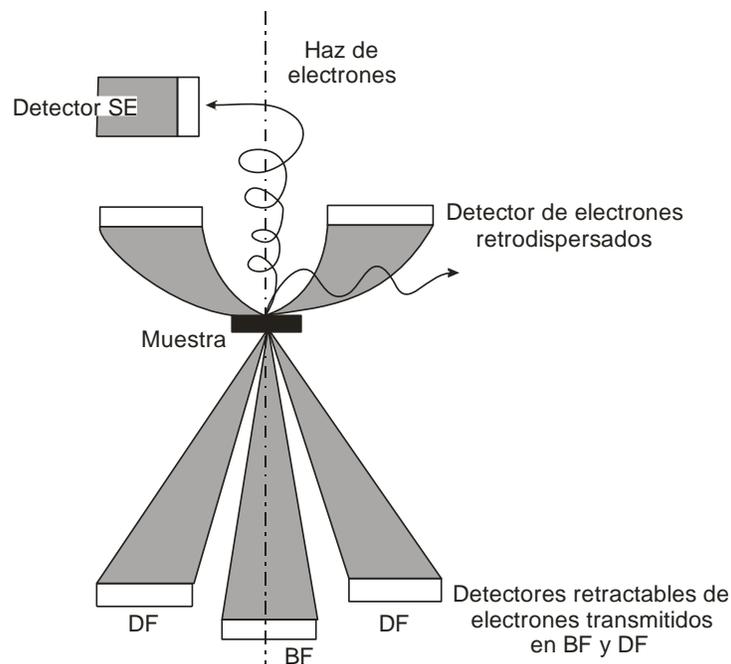


Figura 2.7. Diferentes señales detectadas en el TEM.

La magnificación en el modo TEM se obtiene mediante los lentes, mientras que en el modo STEM no depende de los lentes sino de la superficie analizada, si se barre una superficie de 1cm x 1cm y la imagen resultante se muestra en un área de 10cm x 10cm entonces la magnificación es de 10X, si la dimensión barrida se reduce a 1mm la magnificación es de 100X, etc. (D. B. Williams y C. B. Carter, 1996).

III. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados de la investigación realizada. Los resultados están divididos en diferentes secciones, cada una de las secciones analiza primero los diferentes materiales durante el procesamiento de los mismos (condición polvos), y después se presentan los resultados del material una vez procesado (condición de extruido en caliente).

El orden en el que se presentan los resultados es el siguiente: densidad, propiedades mecánicas, análisis microestructural, análisis morfológico, análisis estructural, y por último un análisis general, que presenta cuál de los compósitos nanoestructurados obtenidos es el de mejores propiedades presenta.

III.1 Densidad

La densidad de la aleación Al₇₀₇₅ se determinó una vez que ésta fue procesada (condición de extrusión), para determinar el valor de la misma y poder comparar éste con el valor la densidad obtenida por métodos tradicionales.

Los valores de la densidad de la aleación Al₇₀₇₅ obtenida por molienda mecánica durante 5, 10, 15 y 20 h se presentan en la tabla 3.1, como se puede apreciar la densidad de la aleación varía muy poco en los diferentes tiempos de molienda, teniendo una diferencia máxima de 0.022 g/cm³ entre el que presenta la menor densidad y el que presenta la mayor densidad, la densidad de la aleación reportada en la literatura es de 2.81 g/cm³ (W F Gale, 2004), y como se puede apreciar en la tabla 3.1 este valor es muy cercano para todas las condiciones de procesamiento empleadas.

Los materiales nanoestructurados de la aleación Al₇₀₇₅ – Ag-C NP presentan valores de densidad muy parecidos al valor de la aleación Al₇₀₇₅ obtenida por medios convencionales, como se puede observar en la tabla 3.2 la densidad de los compósitos nanoestructurados obtenidos por molienda mecánica durante 5, 10 y 15 h presentan densidades mayores a los 2.81 g/cm³, este incremento en la densidad del material se debe a la presencia de las nanopartículas de plata, ya que favorecen la formación de compuestos intermetálicos tales como Al₄C₃, MgO y Al₂O₃.

Tabla 3.1. Densidad en función del tiempo de molienda de la aleación Al₇₀₇₅.

Tiempo (h)	Densidad (g/cm ³)	SD
0	2.806	0.0029
5	2.813	0.0016
10	2.811	0.0079
15	2.828	0.0086
20	2.811	0.0469

La densidad se incrementa conforme el tiempo de molienda se incrementa, así como también con el incremento de las nanopartículas de plata. Con el incremento de estas dos variables, el tamaño de partícula se reduce, y esto favorece un mejor contacto entre partículas al momento de la compactación, y durante el sinterizado formando un sólido de menor porosidad, aunado a un incremento de las fases que se forman durante el procesamiento del material. Por otro lado, altos contenidos de nanopartículas favorecen la aglomeración de éstas evitando que las partículas de polvo disminuyan su tamaño y por ende reduciendo el contacto entre ellas, lo que podría ocasionar cierta cantidad de poros al momento del proceso de obtención del material, aunado a una disminución en la cantidad de fases que se forman debido a la presencia de las nanopartículas, mostrando una leve pérdida de densidad a altos contenidos de nanopartículas y altas horas de molienda.

Tabla 3.2. Densidad de los compósitos nanoestructurados Al₇₀₇₅ – Ag-C NP en función del contenido de nanopartículas a diferentes tiempos de molienda.

Contenido de nanopartículas (%)	Densidad (g/cm ³)					
	Tiempo					
	5h	SD	10h	SD	15h	SD
0.0	2.813	0.0016	2.811	0.0079	2.828	0.0086
0.5	2.837	0.0104	2.840	0.0016	2.856	0.0044
1.0	2.843	0.0034	2.847	0.0016	2.868	0.0140
1.5	2.829	0.0021	2.827	0.0061	2.862	0.0085
2.0	2.814	0.0134	2.852	0.0022	2.855	0.0107

III.2 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de la aleación Al₇₀₇₅ y de los compósitos nanoestructurados se evaluaron después de la molienda mecánica (condición de material en polvo) y después del procesamiento de conformado (condición de extrusión), para determinar la variación que existe entre las propiedades durante el conformado del material.

Los valores de dureza de la aleación Al₇₀₇₅ en condición de molienda se presentan en la tabla 3.3, la Figura 3.1 muestra la microdureza de los polvos en función del tiempo de molienda. Se puede apreciar claramente el endurecimiento por trabajo en los polvos de la aleación, ya que se observan incrementos mayores al 250% con respecto de la aleación Al₇₀₇₅ en estado de recocido (68 HVN) obtenida mediante técnicas de procesamiento convencionales. En la Figura 3.1 se observa que con tiempos de molienda de 5 horas se obtienen valores mayores que los reportados por la literatura para la aleación Al₇₀₇₅ T73 (155 HVN) y solo un poco menores a los reportados para la aleación Al₇₀₇₅ T6 (175 HVN) (W F Gale, 2004). Con tiempos mayores de molienda, la aleación incrementa su microdureza llegando a valores de 259 HVN con 25 horas de molienda. Un 281% más en relación con la aleación en estado de recocido, y un 48 % más comparándola con la condición T6 de la aleación.

Tabla 3.3. Microdureza en función del tiempo de molienda de la aleación Al₇₀₇₅.

Tiempo (h)	Microdureza (HVN)	SD
0	93.36	4.67
5	167.99	8.40
10	211.50	10.58
15	231.57	11.58
20	249.87	11.15
25	259.59	12.98

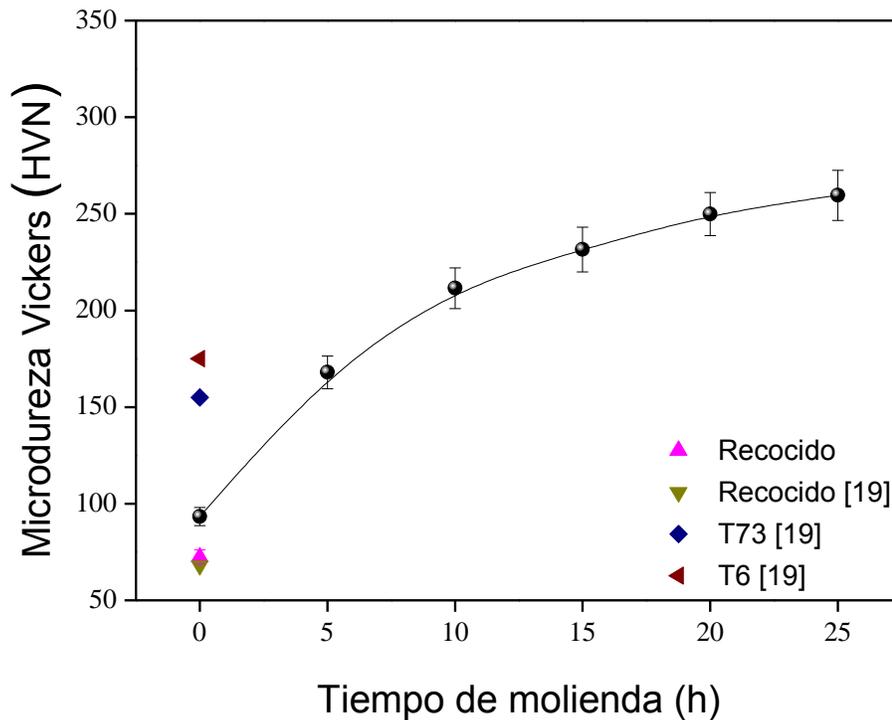


Figura 3.1. Microdureza en función del tiempo de molienda de la aleación Al₇₀₇₅.

La tabla 3.4 presenta los resultados obtenidos del valor de la microdureza de los polvos en los compósitos nanoestructurados, la Figura 3.2 muestra como varía la microdureza en función del contenido de nanopartículas de plata para 5, 10 y 15 horas de molienda.

Tabla 3.4. Microdureza en función del tiempo de molienda de la aleación Al₇₀₇₅.

Contenido de nanopartículas	Microdureza (HVN)					
	5 h	SD	10 h	SD	15 h	SD
0.0	167.99	8.40	211.50	4.25	230.76	12.25
0.5	198.89	9.94	264.74	9.32	264.54	16.46
1.0	208.36	10.42	276.39	6.79	266.03	5.96
1.5	204.57	10.23	297.93	4.08	303.85	21.10
2.0	197.84	9.89	271.33	8.01	291.02	27.82

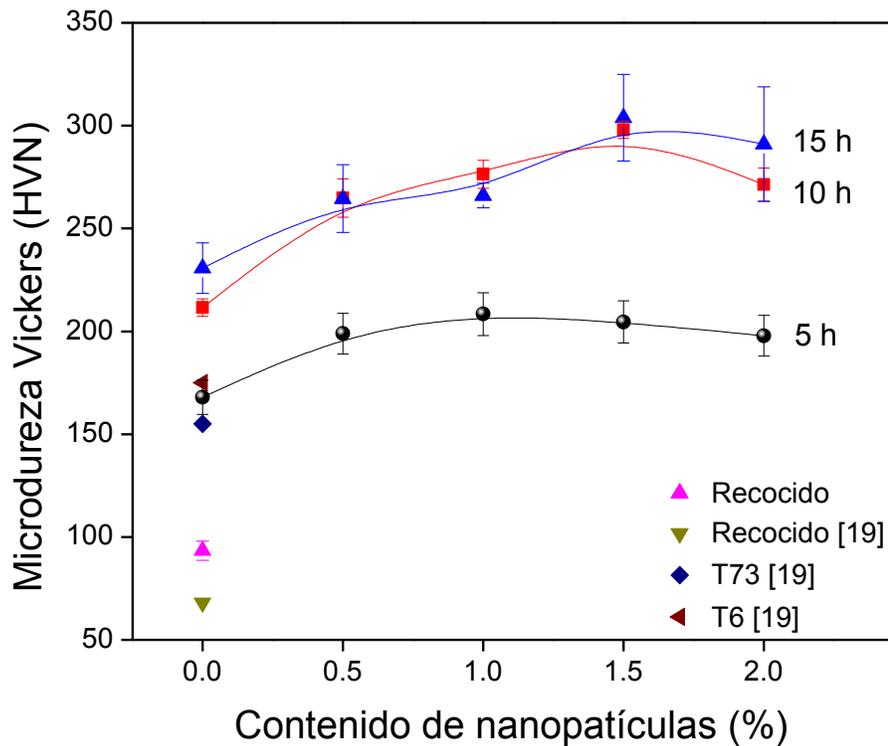


Figura 3.2. Microdureza en función del contenido de nanopáticas de Ag-C NP para 5, 10 y 15 horas de molienda.

Como se puede observar, el valor de la microdureza se incrementa con el aumento del contenido de las nanopáticas, presentando valores, para todas las condiciones, mayores a las del material en condición endurecida (T73 y T6), aunado a este aumento, se puede ver que con mayores tiempos de molienda el valor de microdureza de los compósitos nanoestructurados se incrementa. El valor de microdureza más alto se obtiene con contenidos bajos de nanopáticas (entre 1.0 y 1.5% en peso), posterior a este valor se observa una disminución en el valor de la microdureza de los nanocompósitos. Con 1.5 % en peso de nanopáticas, y 5, 10 y 15 horas de molienda el valor de microdureza alcanzado es de 204, 297 y 303 HVN respectivamente, un 118, 218 y 224% de incremento con respecto a la aleación sin nanopáticas y sin molienda mecánica. Este incremento en la microdureza del compósito nanoestructurado se debe principalmente a la distribución uniforme de partículas de segunda fase de tamaño nanométrico en la matriz de aluminio. El aumento en la microdureza del compósito nanoestructurado es altamente dependiente del tipo, distribución y tamaño de las partículas de segunda fase [11, 9].

Una vez que el material fue extruido, se determinó la microdureza en función de las horas de molienda y del contenido de nanopáticas, para evaluar el efecto obtenido en las propiedades mecánicas de los compósitos nanoestructurados, después de las

etapas de conformado mecánico. La tabla 3.3 presenta los datos obtenidos de la microdureza en función del tiempo de molienda para la aleación Al₇₀₇₅.

En la Figura 3.3 se puede observar la variación de la microdureza en función del tiempo de molienda, después del sinterizado y la extrusión en caliente, como se puede apreciar, la aleación obtenida por molienda mecánica reduce su valor de microdureza considerablemente, sin embargo este valor sigue siendo mayor que el que presenta la aleación obtenida por métodos convencionales en estado de recocido (68 HVN) (W F Gale, 2004).

La disminución en este valor se debe a que durante el procesamiento de la aleación se emplearon altas temperaturas, y el endurecimiento por deformación se elimina al recuperarse la microestructura generando granos equiaxiales libres de las tensiones provocadas por la alta deformación producida durante la molienda mecánica.

Tabla 3.3. Microdureza en función del tiempo de molienda de la aleación Al₇₀₇₅.

Tiempo (h)	Microdureza (HVN)	SD
0	87.65	2.56
5	88.48	2.30
10	93.98	2.77
15	101.27	1.95
20	99.35	3.02

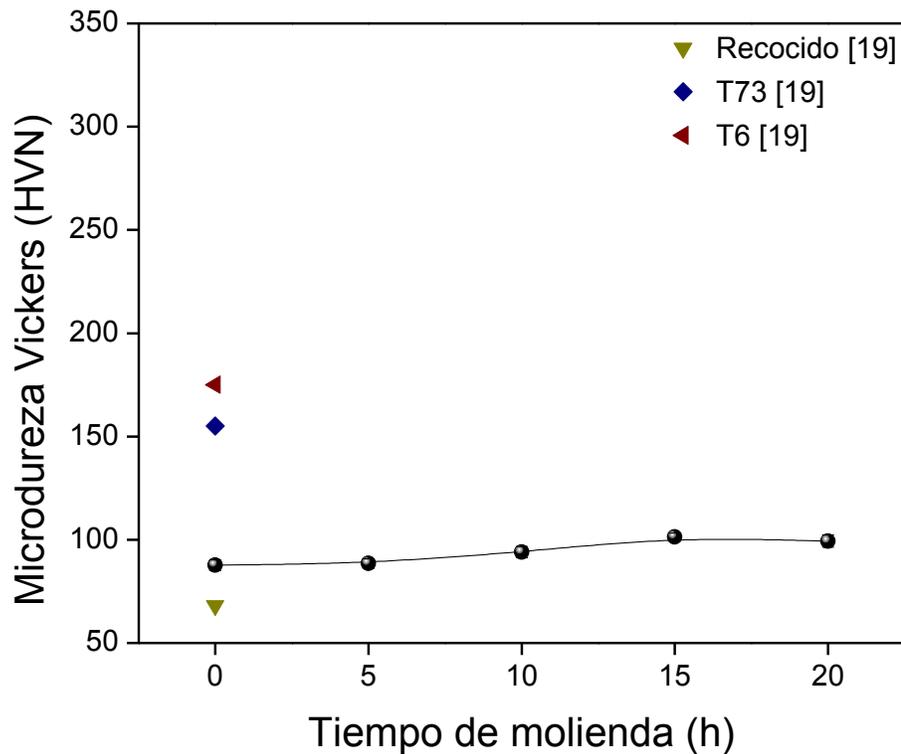


Figura 3.3. Microdureza en función del tiempo de molienda de la aleación Al₇₀₇₅.

En la tabla 3.4 se muestran los resultados de la microdureza obtenidos en los diferentes compósitos nanoestructurados producidos en condición de extrusión en caliente, la Figura 3.4 muestra la variación del valor de microdureza en términos del contenido de nanopartículas de plata para 5, 10 y 15 horas de molienda en la barra extrudida en caliente. Como se puede apreciar, ocurre una caída en el valor de microdureza en comparación con la condición de molienda, esta disminución se debe al procesamiento posterior que sufren los polvos, este procesamiento implica el empleo de altas temperaturas durante tiempos prolongados, lo que favorece la recuperación del material y la eliminación del endurecimiento por deformación, no obstante, el valor de microdureza sigue siendo mayor al reportado por la literatura para la condición de recocido de la aleación, esto se debe a la presencia de partículas de segunda fase dispersas en la matriz de aluminio y al refinamiento en el tamaño de grano que las nanopartículas de plata favorecen en el compósito nanoestructurado.

Tabla 3.4. Microdureza en función del contenido de nanopartículas de plata para 5, 10 y 15 horas de molienda.

Contenido de nanopartículas	Microdureza (HVN)					
	5 h	SD	10 h	SD	15 h	SD
0.0	88.48	2.30	93.98	2.77	101.27	1.95
0.5	104.07	5.92	105.57	4.81	112.33	1.85
1.0	116.50	4.81	122.08	1.13	113.02	2.08
1.5	111.95	1.14	112.60	4.04	111.25	2.41
2.0	106.10	1.08	104.20	2.98	116.28	1.42

Con adiciones de 1.0 % en peso de nanopartículas se obtiene el valor más alto de microdureza, 120 HVN, más de 50 HVN mayor que la condición de recocido de la aleación obtenida por métodos convencionales. A mayores contenidos de nanopartículas la microdureza decae, pero de una manera muy gradual, manteniéndose en todos los casos arriba de la condición de recocido de la aleación convencional.

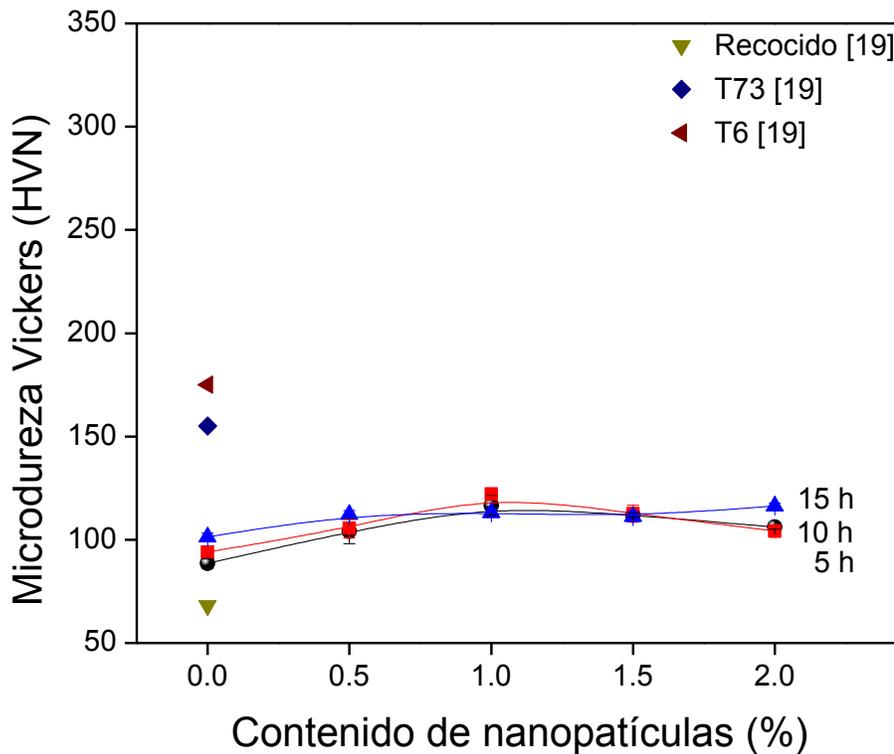


Figura 3.4. Microdureza en función del contenido de nanopáticas de Ag - C NP con 5, 10 y 15 horas de molienda.

Además del análisis por microdureza, las barras extruidas se analizaron con ensayos de tracción. La tabla 3.5 presenta los resultados del esfuerzo de cedencia y del esfuerzo máximo en función del tiempo de molienda. La Figura 3.5 muestra la variación del esfuerzo de cedencia y del esfuerzo máximo en función del tiempo de molienda, en general, se puede apreciar que a pocas horas de molienda el esfuerzo de cedencia se mantiene constante, pero a mayores tiempos el esfuerzo disminuye su valor, esta tendencia se aprecia tanto en el esfuerzo de cedencia como en el esfuerzo máximo. El valor de esfuerzo de cedencia y máximo reportado por la literatura para esta aleación es de 96.5 MPa y 221 MPa respectivamente (W F Gale, 2004), valor que se encuentra por debajo del obtenido en todas las condiciones ensayadas, sin embargo, es importante hacer notar que con tiempos cortos de molienda es donde se obtienen los mejores resultados, para 10 horas de molienda se tiene un valor de 252 y de 357 MPa para el esfuerzo de cedencia y el esfuerzo máximo, respectivamente, más de 100 MPa en comparación de la aleación base, para cada uno de los esfuerzos analizados.

Tabla 3.5. Esfuerzo de cedencia y máximo en función del tiempo de molienda en la aleación Al₇₀₇₅.

Tiempo (h)	Esfuerzo de cedencia (MPa)	SD	Esfuerzo máximo (MPa)	SD
0	253.3	33.8	305.0	19.1
5	206.2	12.5	286.5	27.0
10	252.9	36.3	353.5	46.2
15	175.5	17.3	239.0	6.6
20	169.5	23.3	239.5	19.6

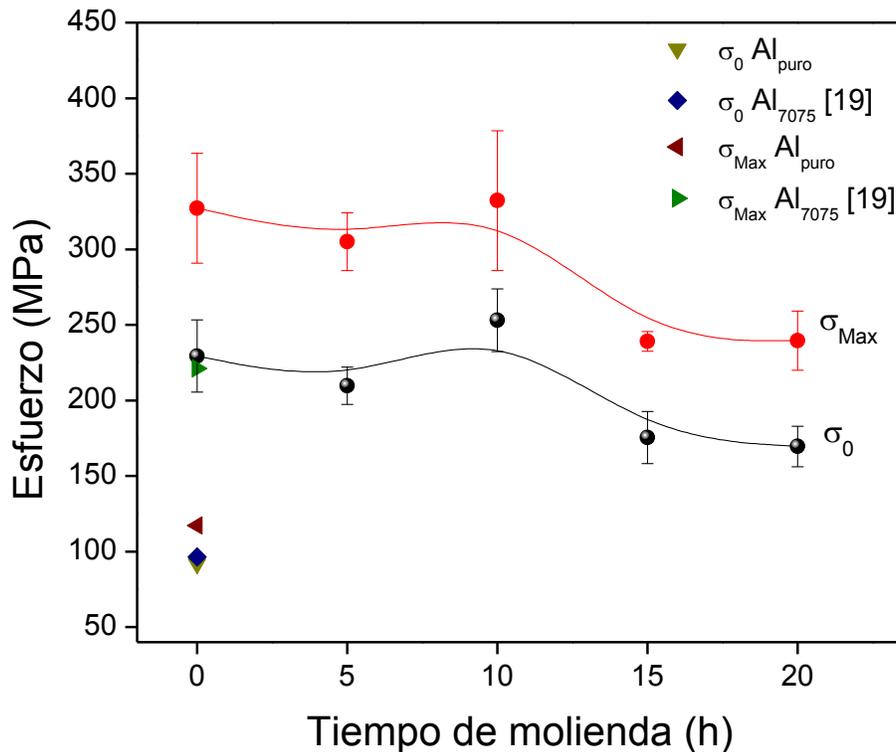


Figura 3.5. Esfuerzo de cedencia y máximo en función del tiempo de molienda de la aleación Al₇₀₇₅.

La tabla 3.6 muestra los valores del esfuerzo de cedencia y la tabla 3.7 muestra el esfuerzo máximo obtenidos en los compósitos nanoestructurados de Al₇₀₇₅ – Ag-C NP. La Figura 3.6 presenta la variación de los esfuerzos en función del contenido de nanopartículas y del tiempo de molienda. Como se puede observar, el valor del esfuerzo presenta una tendencia similar para los tres tiempos de molienda empleados, con bajos contenidos de nanopartículas el esfuerzo se incrementa hasta llegar a un

máximo para después disminuir a contenidos mayores al 1.5% en peso de nanopartículas.

Tabla 3.6. Esfuerzo de cedencia en función del contenido de nanopartículas de plata y del tiempo de molienda.

Contenido Ag-C NP (%)	σ_0 (MPa)					
	5 h	SD	10 h	SD	15 h	SD
0.0	206.0	12.5	253.0	21.2	175.5	19.1
0.5	210.7	11.3	242.4	2.6	192.3	67.6
1.0	248.1	8.4	265.0	2.4	204.0	32.1
1.5	290.7	10.3	272.8	15.2	254.5	33.2
2.0	242.9	28.5	207.9	6.4	231.3	25.4

Tabla 3.7. Esfuerzo máximo en función del contenido de nanopartículas de plata y del tiempo de molienda.

Contenido Ag-C NP (%)	σ_{Max} (MPa)					
	5 h	SD	10 h	SD	15 h	SD
0.0	305.0	19.1	332.2	48.6	239.0	6.6
0.5	358.0	6.3	347.8	7.8	281.6	57.2
1.0	328.9	10.0	375.1	26.4	337.2	17.1
1.5	400.5	16.3	396.5	9.3	356.0	21.3
2.0	353.7	18.6	323.8	0.5	353.9	22.5

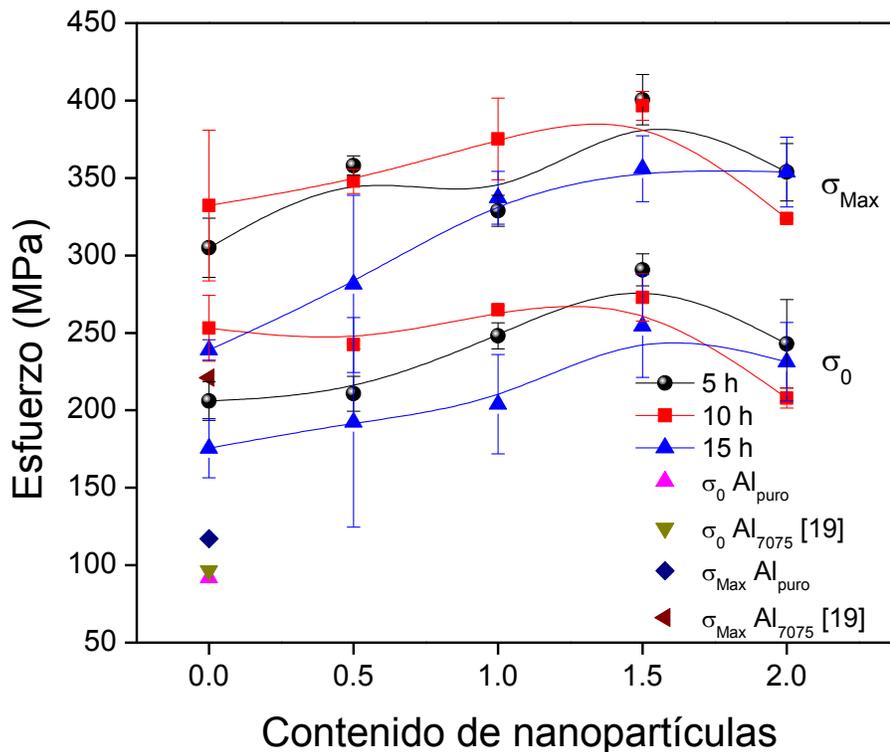


Figura 3.6. Esfuerzo de cedencia y esfuerzo máximo en función del contenido de nanopartículas de Ag-C NP con 5, 10 y 15 horas de molienda.

El esfuerzo de cedencia alcanza un valor máximo de 290 MPa, con 5 horas de molienda, 10 y 15 h reportan un valor menor a éste, no obstante, todos los valores alcanzados son mayores a los reportados por la literatura para el aluminio puro (91.8 MPa), así como para la aleación Al₇₀₇₅ (96.5 MPa) (W F Gale 2004). Una comparación entre estos resultados y los obtenidos para el compuesto nanoestructurado con 1.5% permite ver que se obtiene arriba del 200 % de incremento tanto para el aluminio puro como para la aleación Al₇₀₇₅. De la misma manera, el esfuerzo máximo presenta su valor máximo en 1.5% en peso de nanopartículas para los diferentes tiempos de molienda, como se puede apreciar, el incremento gradual del esfuerzo llega a un máximo en este valor, para posteriormente disminuir. El valor máximo alcanza los 400 MPa, un 241% de incremento con relación al aluminio puro y un 80.9% con relación a la aleación Al₇₀₇₅. El incremento en el valor del esfuerzo es debido al endurecimiento por trabajo introducido al polvo durante la molienda mecánica, el cual produce materiales con tamaños de cristal más pequeños conforme el tiempo de molienda se incrementa (C. Suryanarayana, 2001). Aunado a este fenómeno, conforme el contenido de nanopartículas se incrementa las propiedades mecánicas se incrementan, esto se da debido a dos mecanismos probables, el primero es la reducción del tamaño de cristal favorecido por la presencia de las nanopartículas de plata que actúan como PCA

(R. Flores-Campos, et al., 2010), y segundo, por el bloqueo en la movilidad de las dislocaciones durante la deformación plástica causada por las partículas de segunda fase que están dispersas homogéneamente dentro de la matriz de aluminio (G. E. Dieter, 1988).

La tabla 3.8 presenta el valor de la ductilidad de la aleación Al₇₀₇₅ en función del tiempo de molienda. En la Figura 3.7 se puede apreciar como la elongación del material presenta valores por debajo de la condición de recocido y T6 de la aleación base (17 y 11% respectivamente) (W F Gale, 2004), sin embargo, el valor obtenido es muy similar con relación a la condición T6, con el incremento del tiempo de molienda se observa una disminución gradual conforme el tiempo de molienda se incrementa. Esta disminución en ductilidad es debido al incremento en la resistencia mecánica.

Tabla 3.8. Porcentaje de elongación en función del tiempo de molienda.

Tiempo (h)	Elongación (%)	SD
0	9.58	1.38
5	9.85	4.53
10	8.18	0.99
15	9.03	2.64
20	9.03	1.03

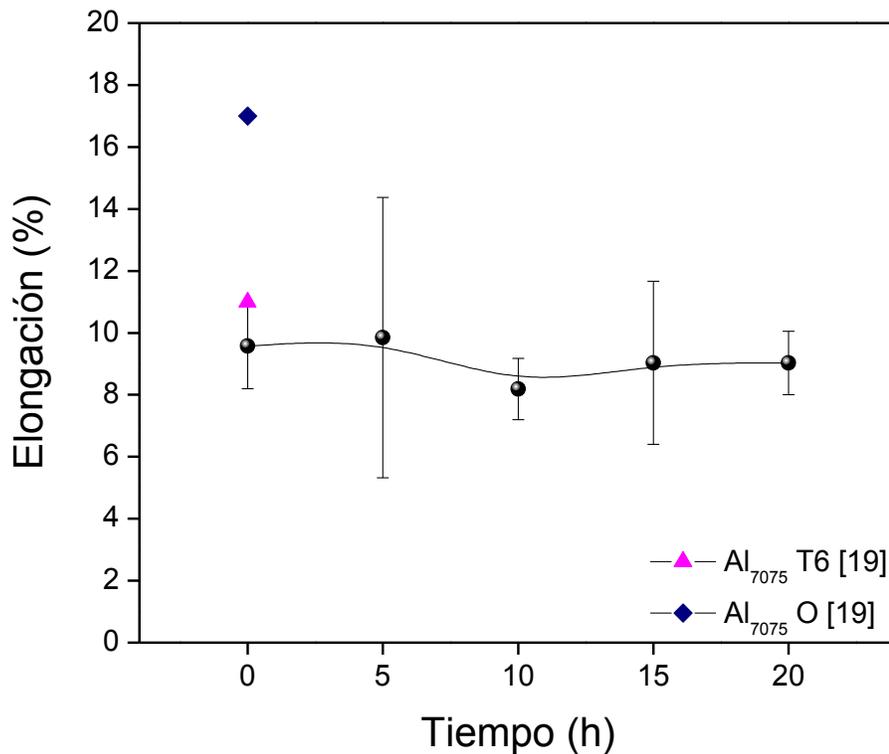


Figura 3.7. Porcentaje de elongación en función del tiempo de molienda de la aleación Al₇₀₇₅.

La tabla 3.9 presenta los resultados de la ductilidad para los compósitos nanoestructurados de plata. La Figura 3.8 muestra la variación de la elongación, como se puede apreciar, conforme el contenido de nanopartículas se incrementa, el valor de ductilidad disminuye, en todos los tiempos de molienda, llegando a un mínimo de 6.65%, valor muy por debajo de la condición en recocido de la aleación y debajo de la condición T6 de la misma, que son de 17 y 11% respectivamente (W F Gale, 2004). Si se compara la pérdida de ductilidad con respecto al compósito nanoestructurado de 1.5% de nanopartículas de plata y 10 horas de molienda, que es el que presentó mayor esfuerzo, se observa que se tiene una pérdida del 55% en elongación, este mismo nanocompósito presenta un incremento del 80.9% en la resistencia mecánica, por lo que se puede deducir que se genera un compósito nanoestructurado con propiedades mecánicas incrementadas y poca disminución en la ductilidad.

Tabla 3.9. Porcentaje de elongación en función del contenido de nanopartículas de Ag-C NP con 5, 10 y 15 horas de molienda.

Contenido de nanopartículas	Elongación (%)					
	5 h	SD	10 h	SD	15 h	SD
0.0	9.85	4.53	9.82	3.20	9.03	2.64
0.5	8.70	0.64	8.05	2.79	6.28	0.11
1.0	7.23	1.03	6.80	0.40	6.55	4.53
1.5	6.77	1.81	7.15	0.78	6.32	1.93
2.0	6.65	0.77	8.30	2.12	6.28	0.64

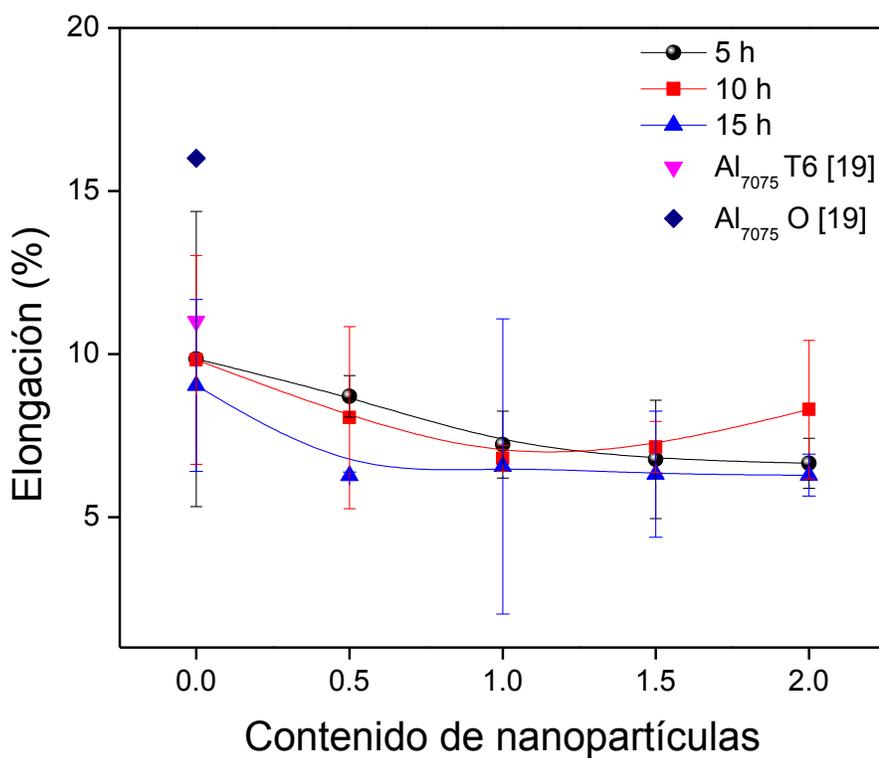


Figura 3.8. Porcentaje de elongación en función del contenido de nanopartículas de Ag-C NP para 5, 10 y 15 horas de molienda.

III.3 Análisis estructural

El análisis microestructural de la aleación Al_{7075} se llevó a cabo primero en la aleación en condición T6 y en condición de recocido, para determinar la presencia de fases que se podían presentar en las mismas, la Figura 3.9 presenta los difractogramas de la aleación en condición de llegada y en condición de recocido. Como se puede apreciar, el difractograma de la aleación en la condición T6 presenta únicamente los picos característicos del aluminio, lo que indica que los demás elementos de aleación se encuentran en solución dentro de la matriz de aluminio, mientras que en la condición de recocido existen, además de los picos de aluminio, picos de la fase $MgZn_2$, que precipitó de la solución sólida del aluminio durante el tratamiento térmico de recocido.

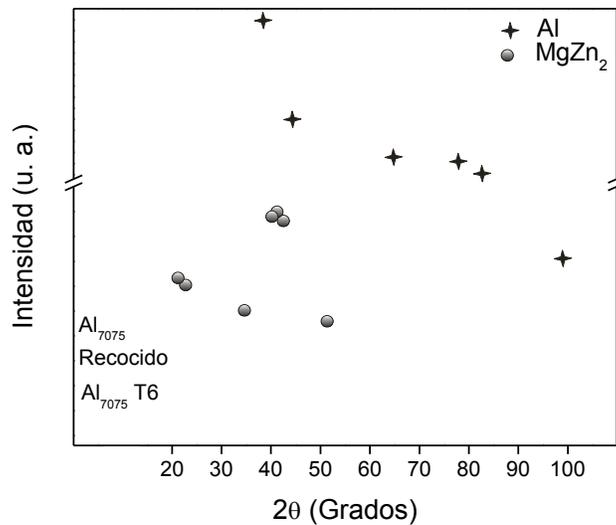


Figura 3.9. Difractograma de la aleación Al_{7075} en dos diferentes condiciones microestructurales.

La Figura 3.10 presenta los difractogramas de los polvos de la aleación Al_{7075} a los diferentes tiempos de molienda empleados. Como se puede ver, se aprecia que los picos característicos al aluminio reducen su intensidad y presentan un ensanchamiento conforme el tiempo de molienda se incrementa, este comportamiento es típico en los procesos de la molienda mecánica (C. Suryanarayana, 2001). Los picos correspondientes a la fase $MgZn_2$ se aprecian en todos los difractogramas, sin embargo estos pierden intensidad con mayor tiempo de molienda, lo que indica que durante la molienda son fragmentados o son disueltos y entran en solución en la matriz de aluminio. Además, se presenta el intermetálico Al_4C_3 , que se forma durante la molienda, el carbono requerido para la formación de este compuesto se obtiene el agente de control de proceso PCA.

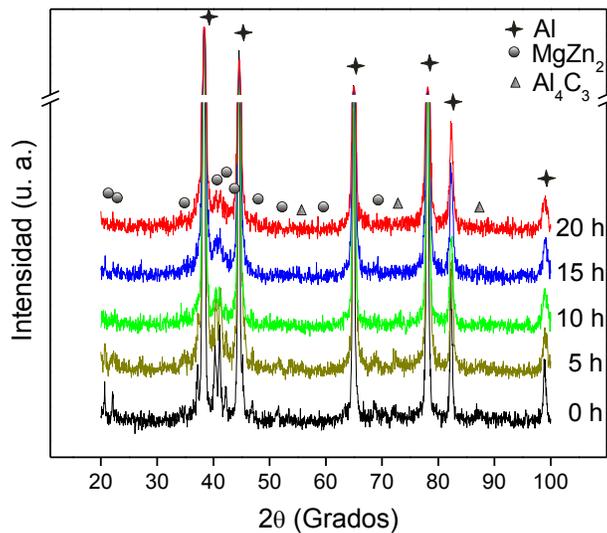


Figura 3.10. Difractogramas de la aleación Al_{7075} a diferentes tiempos de molienda.

La Figura 3.11 muestra la evolución microestructural del compuesto nanoestructurado Al_{7075} – Ag-C NP en condición de molienda con un tiempo de molienda de 5, 10 y 15 horas. Como se puede apreciar, los picos característicos de Al se presentan similares en todas las condiciones, la fase $MgZn_2$ se presenta también en todas las condiciones analizadas, lo que indica que las nanopartículas tienen un efecto sobre esta fase, ya que a pesar de los altos tiempos de molienda, esta fase sigue presentándose, a diferencia de la condición de molienda sin adición de nanopartículas de plata, donde se disuelve o fragmenta esta fase disminuyendo su intensidad. La presencia de la fase $MgZn_2$ en todos los difractogramas es debido a que la plata actúa como impureza dentro de la matriz de aluminio, y ésta favorece la cinética de precipitación de la fase $MgZn_2$, ya que, un gran número de impurezas dentro de la matriz, actúan como núcleos y producen un número alto de partículas precipitadas (A. G. Walton, 1979). También se presenta el compuesto Al_4C_3 , que se forma durante el proceso de molienda, pero los picos de éste son más intensos, indicando que se formó en mayor cantidad con la presencia de las nanopartículas de plata, esto indica que el carbono que envuelve a las nanopartículas de plata reacciona con el aluminio para formar este compuesto, además del carbono que se toma del PCA. Debido a que la concentración de nanopartículas de plata es muy pequeña no se observan los picos característicos de ésta.

El parámetro de red de la aleación Al_{7075} en condición de molienda y extruida se muestra en la tabla 3.10, como se puede apreciar, el valor de la arista de la celda unitaria tiene una variación mínima, permaneciendo en el orden de los 4.05 Å, tanto en la condición de molienda como en la condición extruida, esto indica que no se generaron distorsiones significativas en la red cristalina de la aleación. El parámetro de red para el aluminio puro tiene un valor de 4.0493 Å.

Tabla 3.10. Parámetro de red de la aleación Al₇₀₇₅ en función del tiempo de molienda en condición de molienda y extruida.

Tiempo de molienda (h)	Condición de molienda		Condición extruida	
	a _o (Å)	SD	a _o (Å)	SD
0	4.059	0.0035	4.054	0.0017
5	4.055	0.0048	4.049	0.0010
10	4.055	0.0048	4.051	0.0014
15	4.056	0.0052	4.051	0.0020
20	4.056	0.0042	4.046	0.0021

Un aspecto importante de los difractogramas es que conforme aumenta el tiempo de molienda así como el contenido de nanopartículas, los picos son ensanchados, indicando un refinamiento de cristal como consecuencia de la concentración de las nanopartículas de plata. El ancho total a la mitad de la intensidad (FWHM) es mayor a mayores concentraciones de nanopartículas.

El tamaño de cristalita obtenido mediante el método de Scherrer para los diferentes tiempos de molienda de la aleación Al₇₀₇₅ sin adiciones de nanopartículas de plata se muestra en la tabla 3.11. Como se puede observar, se presenta una disminución en el tamaño de cristalita conforme el tiempo de molienda se incrementa, esto se debe al trabajo mecánico que el polvo sufre durante la misma (C. Suryanarayana , 2001).

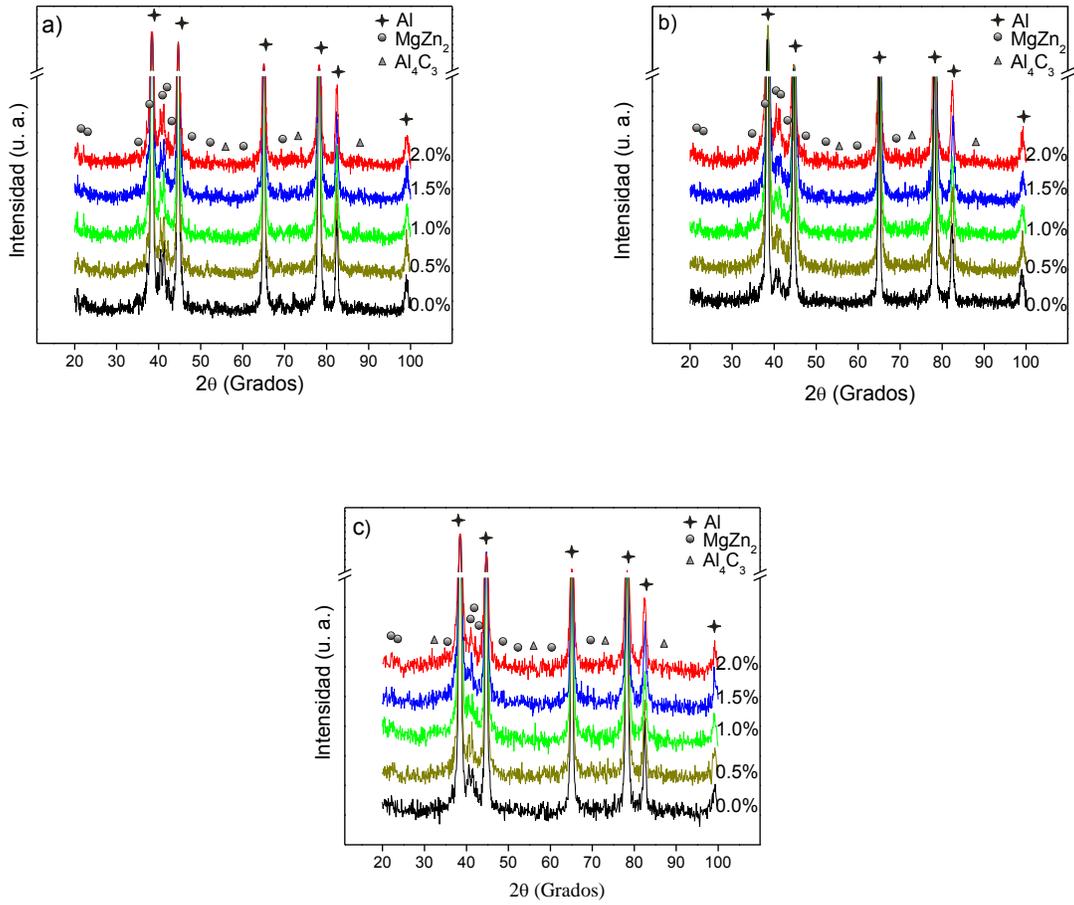


Figura 3.11. Difractogramas de los compósitos nanoestructurados Al₇₀₇₅ – Ag-C NP molido durante: a) 5, b) 10 y c) 15 horas.

Tabla 3.11. Tamaño de cristalita para la aleación Al₇₀₇₅ en función del tiempo de molienda en condición de molienda.

Tiempo de molienda (h)	Tamaño de cristalita (Å)
0	780.15
5	532.92
10	565.30
15	435.75
20	433.73

La tabla 3.12 presenta el tamaño de cristalita en función del contenido de nanopartículas de plata a 5, 10 y 15 h de molienda. Como se puede ver, 5 h de molienda presenta un tamaño de cristalita aleatorio, pero con 10 y 15 horas el tamaño de cristalita muestra una reducción como consecuencia del incremento de las nanopartículas, a mayor contenido menor tamaño de cristalita. Se puede observar que a mayores tiempos de molienda el tamaño de cristalita disminuye, con 5 horas el tamaño de cristal está en el rango de los 500 Å, con 10 horas en el rango de los 400 Å, y para 15 horas en el rango de los 300 Å.

Tabla 3.12. Tamaño de cristalita en función del contenido de nanopartículas de plata para 5, 10 y 15 horas de molienda en la condición de molienda.

Contenido de nanopartículas	Tamaño de cristalita (Å)		
	5 h	10 h	15 h
0.0	532.92	565.30	435.75
0.5	628.00	476.29	402.92
1.0	544.30	448.81	390.44
1.5	565.18	408.00	382.20
2.0	532.44	429.08	356.88

La Figura 3.12 muestra los difractogramas de los compósitos nanoestructurados en la condición de extrusión, la Figura 3.12a) corresponde a la aleación Al_{7075} molida durante diferentes tiempos de molienda, la Figura 3.12 b) c) y d) corresponden al compósito nanoestructurado Al_{7075} – Ag-C NP molidas durante 5, 10 y 15 horas. En todas las condiciones se pueden observar picos más intensos en comparación a la condición de molienda, esto indica un crecimiento en el tamaño de cristal de la aleación que ocurre durante los procesos de sinterizado y extrusión en caliente de la misma.

Además se aprecian picos de menor intensidad que corresponden a las fases $MgZn_2$, fase que precipita de la solución sólida de la matriz, la fase Al_4C_3 , que se presume se formó a partir de las diferentes fuentes de carbono, el carbono del PCA y el de las nanopartículas de plata que están recubiertas de carbono. Debido a que la intensidad de los picos de esta fase es mayor con mayores contenidos de nanopartículas, éstas deben ser la fuente principal para que se forme esta fase; y las fases MgO y Al_2O_3 , de acuerdo al diagrama de Ellingham (Brian S. Mitchell, 2004) estas fases tienen una baja energía de formación por lo que se forman fácilmente con el oxígeno de la atmósfera al manipular los polvos.

La tabla 3.13 muestra el tamaño de cristalita de la aleación Al₇₀₇₅ en condición de extrusión a diferentes tiempos de molienda. Como se puede apreciar, no existe una diferencia significativa en los valores obtenidos, lo que indica un crecimiento general del tamaño cristalita de la matriz de aluminio. La tabla 3.14 muestra el tamaño de cristalita del compuesto nanoestructurado Al₇₀₇₅ – Ag-C NP en condición de extrusión para 5, 10 y 15 horas de molienda, como se puede observar, conforme el contenido de las nanopartículas se incrementa hasta 1.5% el tamaño de cristalita disminuye, para los tres tiempos de molienda, pero con 2.0% el tamaño de cristal aumenta de manera significativa, esto es debido a la aglomeración de las nanopartículas de plata.

Conforme las nanopartículas de plata se adicionan a la aleación de Al₇₀₇₅, el parámetro de red presenta valores dentro del rango de los 4.05 Å, sin embargo, se puede apreciar que éstos son valores ligeramente menores a los que se presentan en la tabla 3.15 (Al₇₀₇₅ sin adición de nanopartículas) esto es debido a que durante el procesamiento de los compósitos la plata actúa como sitios de nucleación para el MgZn₂ (A. G. Waltonm, 1979), y al precipitar en la matriz de aluminio, el cinc, constituyente principal de la aleación sale de la solución sólida de aluminio favoreciendo que el parámetro de red disminuya ligeramente comparado con la aleación Al₇₀₇₅ sin adiciones de nanopartículas de plata (R. Flores-Campos et al., 2012). Esta variación se puede apreciar en las tablas 3.15 y 3.16.

Tabla 3.13. Tamaño de cristalita para la aleación Al₇₀₇₅ en función del tiempo de molienda en condición de extrusión.

Tiempo de molienda (h)	Tamaño de cristalita (Å)
0	841.09
5	889.38
10	918.84
15	871.33
20	867.33

Tabla 3.14. Tamaño de cristalita en función del contenido de nanopartículas de plata para 5, 10 y 15 horas de molienda en la condición de extrusión.

Contenido de nanopartículas	Tamaño de cristalita (Å)		
	5 h	10 h	15 h
0.0	889.38	918.84	871.33
0.5	886.11	913.65	832.91
1.0	820.20	819.23	849.28
1.5	803.22	792.60	843.22
2.0	990.62	894.45	878.99

Tabla 3.15. Parámetro de red del compuesto nanoestructurado en función del contenido de nanopartículas de plata, en condición de molienda.

Ag-C NP's (%)	Condición de molienda					
	5h		10h		15h	
	a_o (Å)	SD	a_o (Å)	SD	a_o (Å)	SD
0.0	4.055	0.0048	4.055	0.0048	4.056	0.0052
0.5	4.053	0.0023	4.044	0.0022	4.047	0.0031
1.0	4.053	0.0031	4.0502	0.0021	4.045	0.0037
1.5	4.052	0.0029	4.041	0.0034	4.045	0.0034
2.0	4.050	0.0047	4.051	0.0059	4.048	0.0024

Tabla 3.16. Parámetro de red del compuesto nanoestructurado en función del contenido de nanopartículas de plata, en condición extruida.

Ag-C NP's (%)	Condición extruida					
	5h		10h		15h	
	a_o (Å)	SD	a_o (Å)	SD	a_o (Å)	SD
0.0	4.049	0.0010	4.051	0.0014	4.051	0.0020
0.5	4.049	0.0011	4.049	0.0005	4.049	0.0008
1.0	4.049	0.0005	4.050	0.0018	4.048	0.0012
1.5	4.051	0.0019	4.054	0.0017	4.047	0.0016
2.0	4.054	0.0003	4.049	0.0008	4.046	0.0016

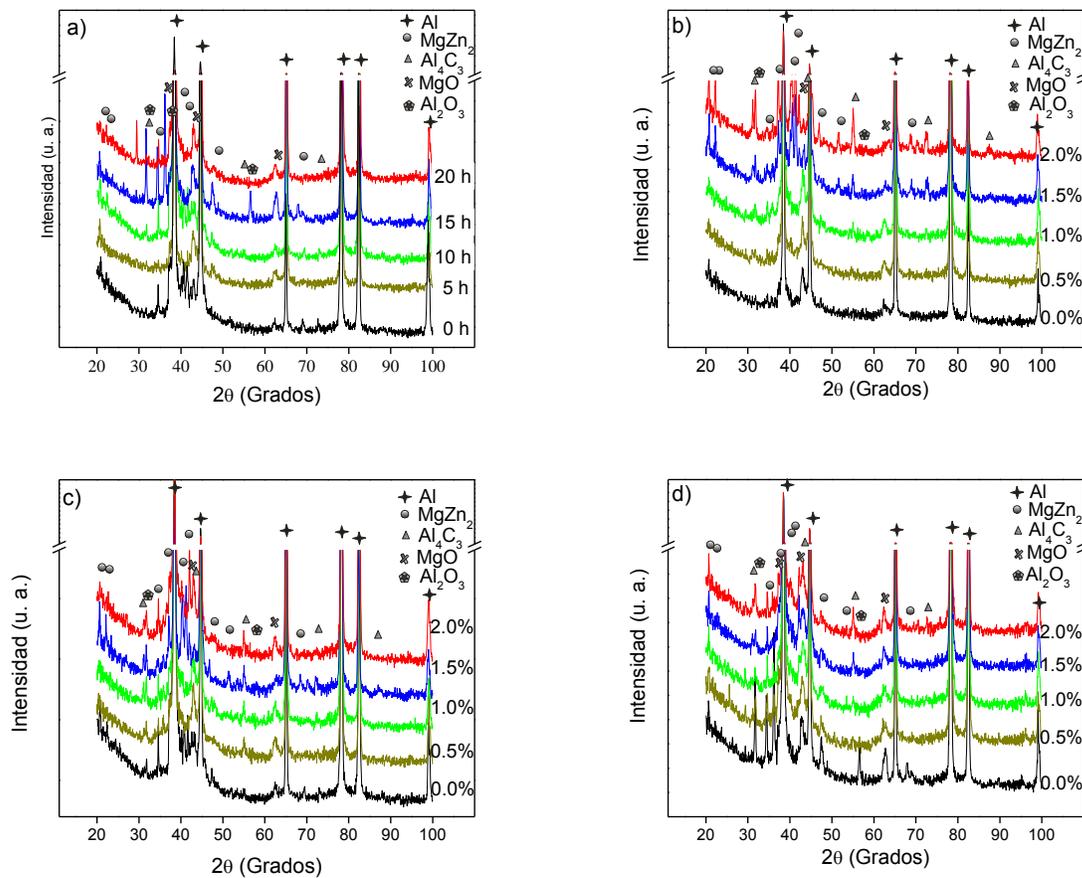


Figura 3.12. Difractogramas de los compósitos nanoestructurados Al₇₀₇₅ – Ag-C NP a) sin adición de nanopartículas, b) 5 h, c) 10 h y d) 15 h de molienda.

III.3 Análisis morfológico

La Figura 3.13 muestra la evolución morfológica de la aleación Al_{7075} a los diferentes tiempos de molienda empleados, en la condición de molienda. Bajo las condiciones de molienda empleadas, se puede apreciar la reducción en el tamaño de partícula de polvo. Como se puede ver en la Figura 3.13a) el material de partida tiene una morfología irregular en forma de hojuelas, con tamaños de partículas de entre los 1000 μm y 7000 μm . Las Figuras 3.13b – f) muestran la evolución morfológica de la aleación con respecto al tiempo de molienda, como se puede apreciar, a mayores tiempos de molienda la partícula adquiere una forma equiaxial y presenta un menor tamaño de partícula de polvo, el tamaño a 20 horas de molienda es en promedio de 100 μm . Estos cambios en la morfología y tamaño son debidos a la molienda mecánica (C. Suryanarayana, 2001).

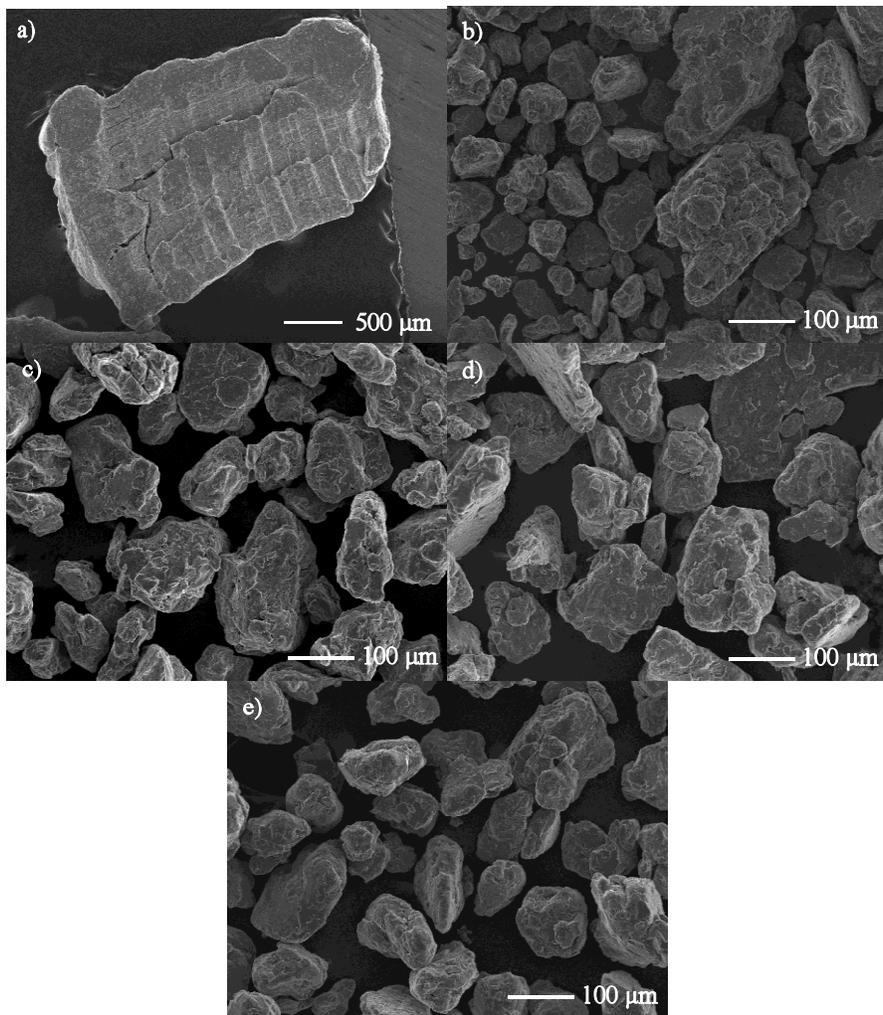


Figura 3.13. Micrografías obtenidas en el MEB que muestran la morfología de las partículas de polvo en función del tiempo de molienda: a) 0h, b) 5h, c) 10h, d) 15h y e) 20h de molienda.

Las Figuras 3.14, 3.15 y 3.16 muestran la evolución morfológica de los compósitos nanoestructurados Al_{7075} – Ag-C NP con 5, 10 y 15 horas de molienda, respectivamente. Como se puede ver en estas imágenes, el tamaño de partícula de polvo es menor conforme el contenido de nanopartículas de plata se incrementa, para todos los tiempos de molienda. 5, 10 y 15 horas de molienda y un contenido de 2.0 % de nanopartículas de plata generan un tamaño de partícula menor a los 100, 30, y 20 μm , respectivamente. Mientras que 20 horas de molienda sin adición de nanopartículas genera un tamaño de partícula de polvo de 100 μm , por lo que se puede decir que 20 horas de molienda tienen un menor efecto en el tamaño de partícula que 5, 10 y 15 horas de molienda con 2.0 % de nanopartículas, esto indica que las nanopartículas de plata y la molienda mecánica tienen un efecto en la reducción del tamaño de polvo. Por lo que se puede decir que las nanopartículas de plata actúan como agente de control del proceso (PCA) refinando las partículas durante la molienda [20, 23].

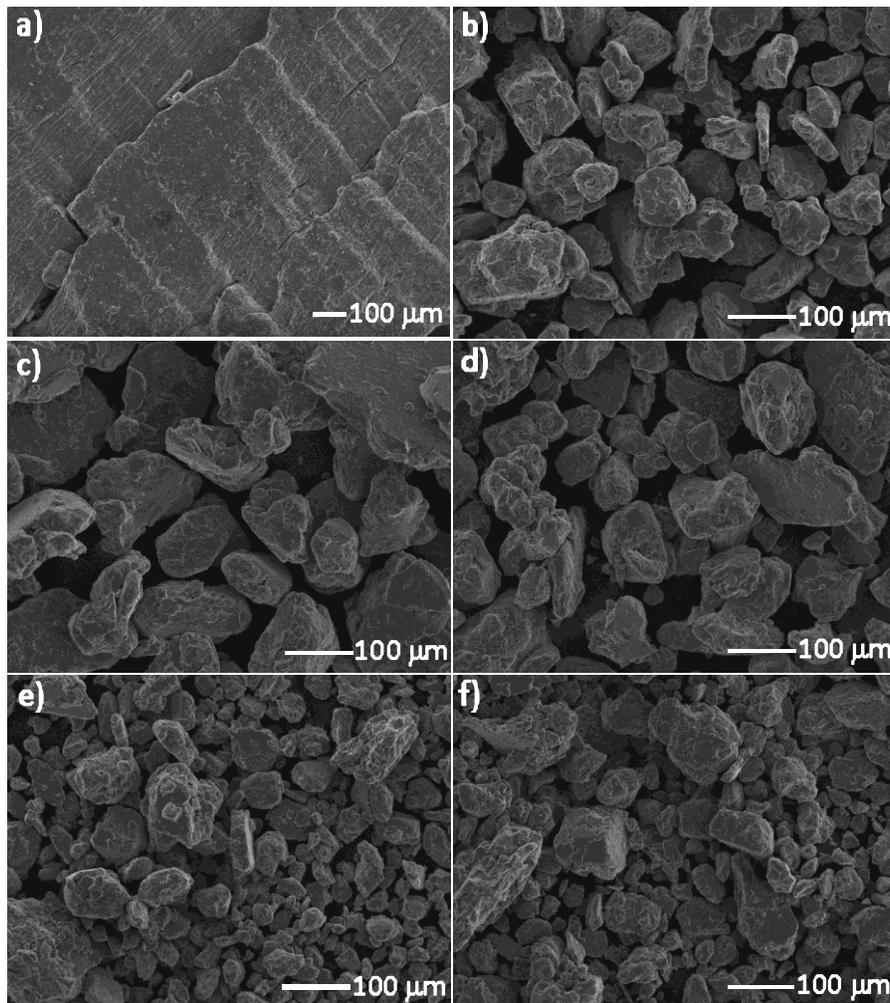


Figura 3.14. Micrografías obtenidas en el MEB que muestran la morfología de las partículas en función del contenido de nanopartículas con 5 h de molienda: a) rebaba, b) 0.0, c) 0.5, d) 1.0, e) 1.5, y f) 2.0 % de Ag-C NP.

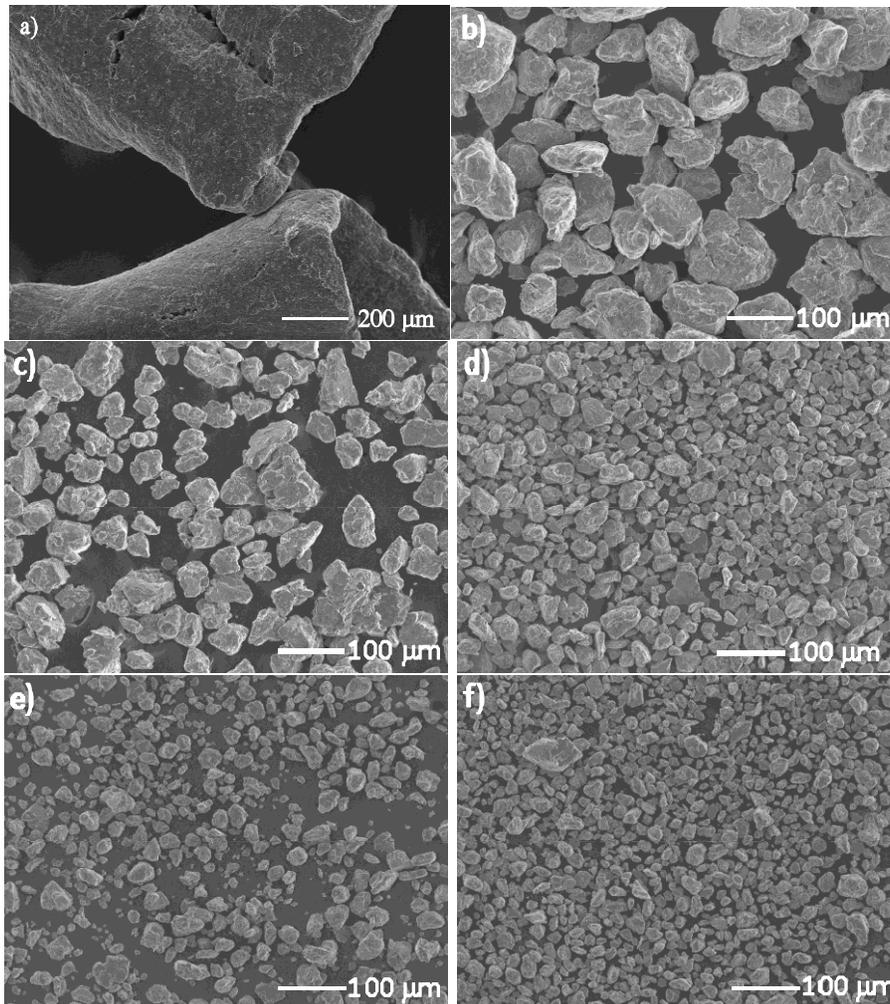


Figura 3.15. Micrografías obtenidas en el MEB que muestran la morfología de las partículas en función del contenido de nanopartículas con 10 h de molienda: a) rebaba, b) 0.0, c) 0.5, d) 1.0, e) 1.5, y f) 2.0 % de Ag-C NP.

Un aspecto importante que se debe hacer notar es que el contenido de contaminación de los polvos por el medio de molienda es relativamente pequeño, como se puede observar en la Figura 3.17, que muestra 2 imágenes de espectrometría de dispersión de electrones (EDS) obtenidas durante la observación de los polvos obtenidos en MEB en con diferentes concentraciones de nanopartículas. Como se puede apreciar en 3.17a) y 3.17b) el pico característico del hierro es de muy baja intensidad, lo que indica que el recubrimiento que se le hizo al contenedor antes de las moliendas sirvió de manera eficiente.

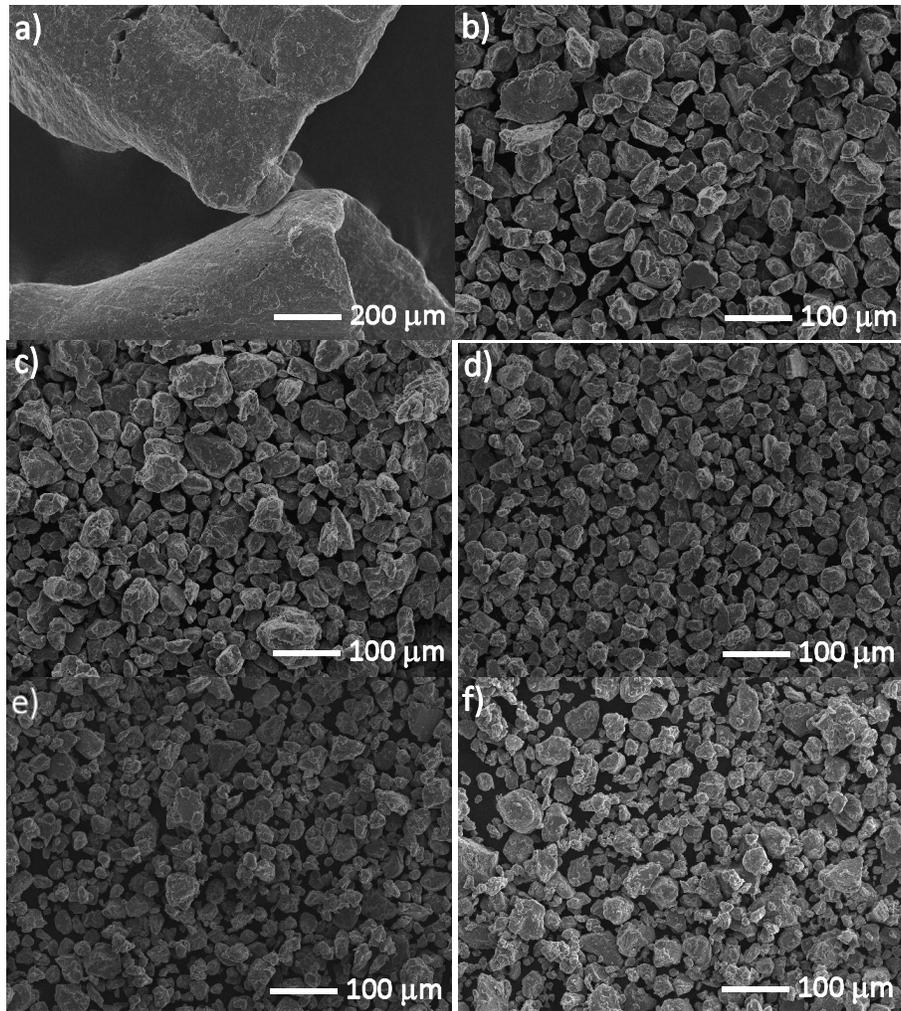


Figura 3.16. Micrografías obtenidas en el MEB que muestran la morfología de las partículas en función del contenido de nanopartículas con 15 h de molienda: a) rebaba, b) 0.0, c) 0.5, d) 1.0, e) 1.5, y f) 2.0 % de Ag-C NP.

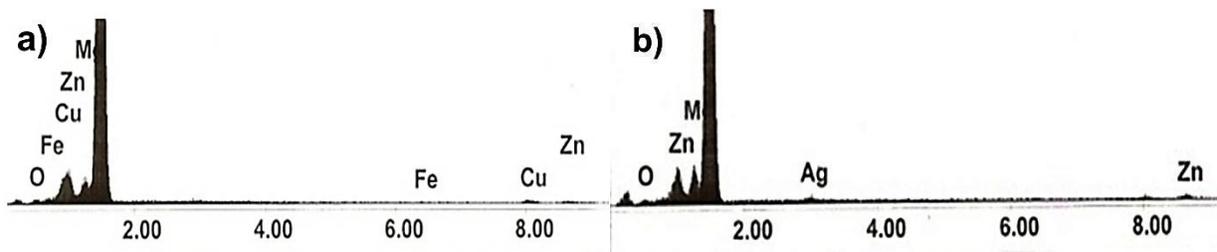


Figura 3.17. EDS de las partículas de polvo para la aleación Al_{7075} con a) 0.0% y b) 1.5% Ag-C NP.

La Figura 3.18 presenta la microestructura de la aleación Al_{7075} molida mecánicamente durante 10 horas en condición de extrusión sin nanopartículas de plata (3.18a)) con adición de 1.5% de nanopartículas (3.18b)) y con 2.0 % de nanopartículas (3.18c)).

Como se puede apreciar en la Figura 3.18a), se observa, en general, una matriz rica en aluminio con algunas fases presentes, la imagen presenta una superficie casi libre de estas fases. Las fases que se aprecian en la imagen, son fases ricas en cobre. La Figura 3.18b) muestra la microestructura del compuesto nanoestructurado Al₇₀₇₅ – Ag-C NP con 1.5 % de nanopartículas molido durante 10 horas en condición de extrusión, nuevamente se puede ver la matriz de aluminio que muestra partículas distribuidas aleatoriamente dentro de la misma, estas partículas corresponden a las nanopartículas de plata principalmente. Esta distribución aleatoria de las nanopartículas es la responsable del incremento en las propiedades mecánicas del material, al impedir, o frenar el movimiento de las dislocaciones. Por otro lado, la Figura 3.18c) muestra la matriz de aluminio y partículas con tamaños entre los 80 y 100 nm, que corresponden a las nanopartículas de plata. Como se puede ver, las nanopartículas se aglomeran con altos contenidos de las mismas. La aglomeración, según la teoría de Smoluchowsky, se da cuando las partículas, en este caso las nanopartículas de plata, chocan, esto produce un contacto permanente, y la velocidad del proceso de aglomeración está controlado por la difusión (A. G. Walton, 1979).

Del análisis de espectroscopia por dispersión de electrones de las barras extruidas (Figura 3.19a) y b)), se observa claramente el pico de la matriz rica en aluminio (3.19a) y 3.19b), y también picos correspondientes a la plata (3.19b), pero no se observan picos del hierro que es el elemento principal del medio de molienda y del contenedor de los polvos, esto nos indica que el nivel de contaminación durante la molienda fue mínimo.

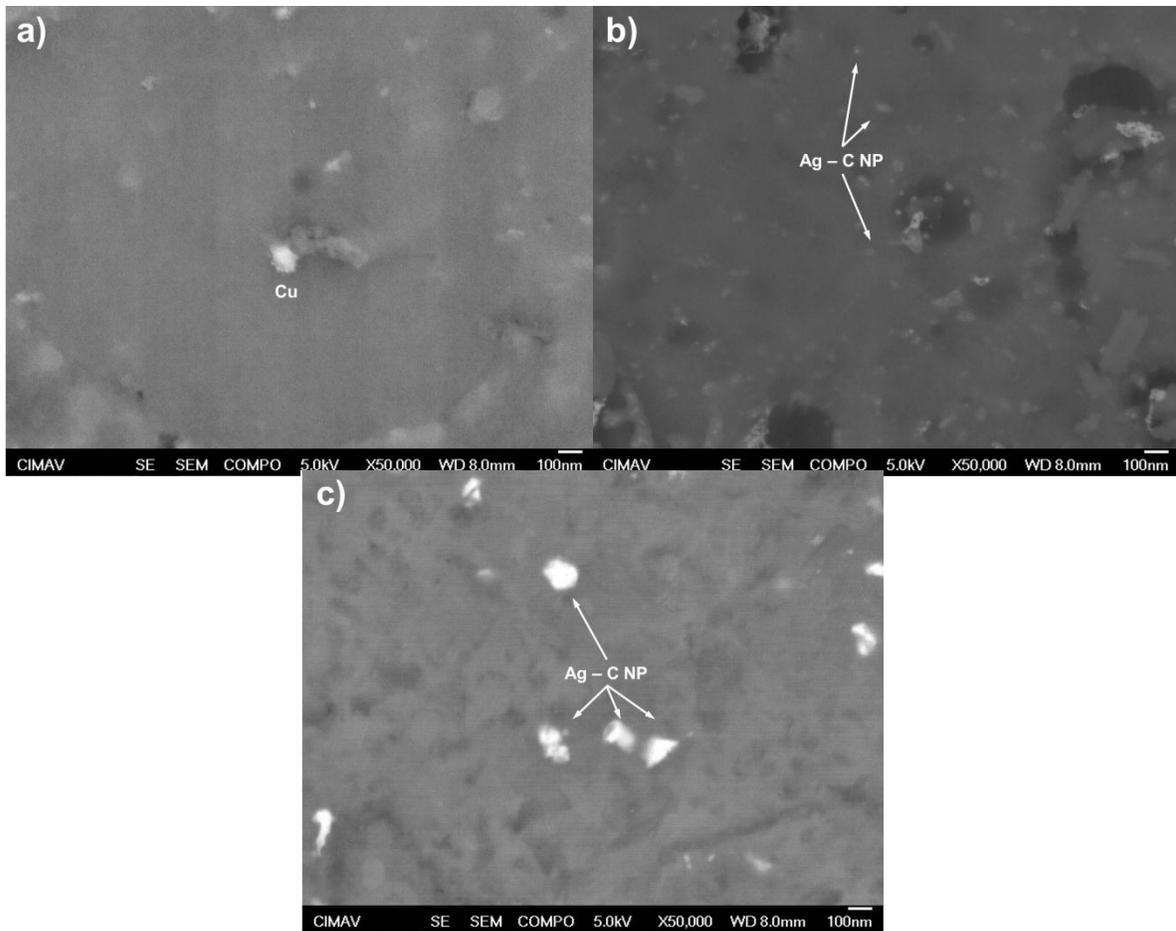


Figura 3.18. Micrografía obtenida en el MEB que muestra la morfología de la barra extruida con 10 horas de molienda y a) 0.0, b) 1.5 y c) 2.0% Ag-C NP.

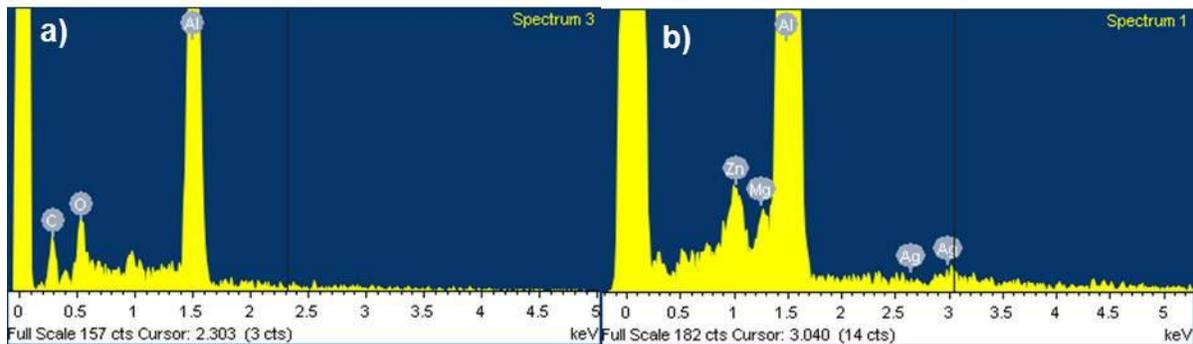


Figura 3.19. EDS del compuesto nanoestructurado Al_{7075} en condición de extrusión, con a) 0.0% y b) 1.5% Ag-C NP.

III.4 Análisis microestructural

La Figura 3.20 muestra la micrografía obtenida en MET de los polvos del compuesto nanoestructurado Al_{7075} – Ag-C NP molidos durante 10 horas (3.20a)) y molidos por 5 horas con 2.0 % de nanopartículas (3.20b). Se puede observar la morfología irregular que presentan las partículas de polvo en ambas condiciones, además se puede ver que el tamaño de cristalita que presenta la aleación sin nanopartículas de plata es de aproximadamente 60 – 80 nm, mientras que el compuesto nanoestructurado presenta tamaños de cristalita entre los 40 y 50 nm.

Los cuadrados insertados en la imagen, corresponden al patrón de difracción de área seleccionada (SADP), los cuales están formados por anillos y puntos asociados a la matriz del aluminio, no se registraron otros puntos lo que indica que los demás elementos se encuentran en solución dentro de la matriz del aluminio. Como se puede ver, la Figura 3.20a presenta puntos y los círculos no se ven completamente cerrados, mientras que la Figura 3.20b muestra círculos completos, esto indica en 3.20b) un refinamiento en el tamaño de cristalita, 5 horas de molienda y nanopartículas presentan una mayor cantidad de cristales de menor tamaño comparado con 10 horas de molienda. Los anillos y puntos presentes en la imagen corresponden a los planos cristalográficos (111), (200), (220) y (311) del aluminio, donde el eje de zona de los patrones de difracción es el 011 para ambas partículas de polvo.

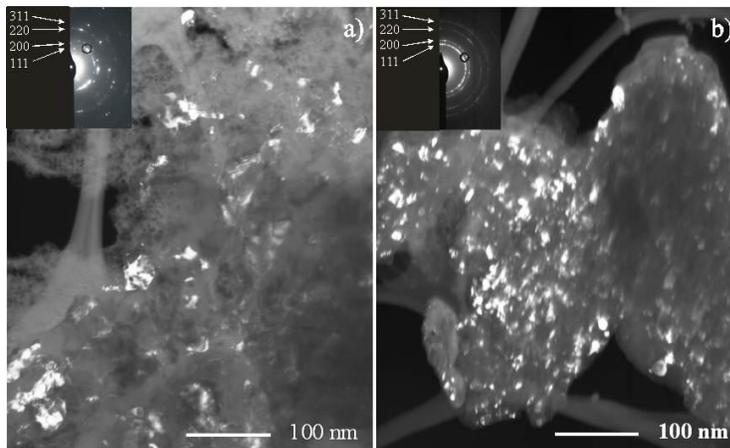


Figura 3.20.- Micrografías obtenidas en MET del polvo del compuesto nanoestructurado Al_{7075} – Ag-C NP molido por a) 10 horas sin adición de nanopartículas, y b) 5 horas y 2.0% de nanopartículas.

La Figura 3.21 presenta imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de la aleación Al_{7075} en condición de extrusión con cero horas de molienda. En las imágenes de campo claro, se puede apreciar que la morfología del material está formada por una matriz rica en aluminio y casi libre de otras fases, las pocas fases que se observan son ricas en cobre, cinc, y magnesio, estas se encuentran distribuidas aleatoriamente en la matriz. La Figura 3.21c y d) son imágenes

STEM que muestran en más detalle las fases presentes en la aleación, se puede observar que éstas tienen tamaños de ~ 30 nm.

La Figura 3.22 presenta imágenes de la aleación Al₇₀₇₅ con 10 horas de molienda sin adiciones de nanopartículas de plata, la morfología que presenta es similar a la condición cero horas (Figura 3.21). Como se puede apreciar, la matriz está casi libre de fases y es rica en aluminio. Las fases que se encuentran dentro de la matriz de aluminio son ricas en cobre. Y tienen tamaños de ~ 40 nm.

Cuando las nanopartículas se adicionan a la aleación, la morfología muestra una distribución homogénea de nanopartículas de plata dentro de la matriz de aluminio. Esta distribución homogénea es uno de los principales mecanismos del reforzamiento de la aleación. La Figura 3.23 presenta imágenes del microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM) en campo claro (Figura 3.23a)) y en campo oscuro (Figura 3.23b) del compuesto nanoestructurado con 10 horas de molienda y 1.5% de nanopartículas de plata en condición de extrusión, como se puede apreciar, las nanopartículas de plata están bien dispersas dentro de la matriz del material extruido.

La Figura 3.24 presenta la imagen de una nanopartícula de plata embebida dentro de la matriz de aluminio, tanto en campo claro como en campo oscuro. Se puede observar la forma esférica que mantiene durante las diferentes etapas de procesamiento del compuesto nanoestructurado, el tamaño que presenta esta nanopartícula es de ~ 6 nm. En general las nanopartículas presentan tamaños entre los 5 y los 20 nm.

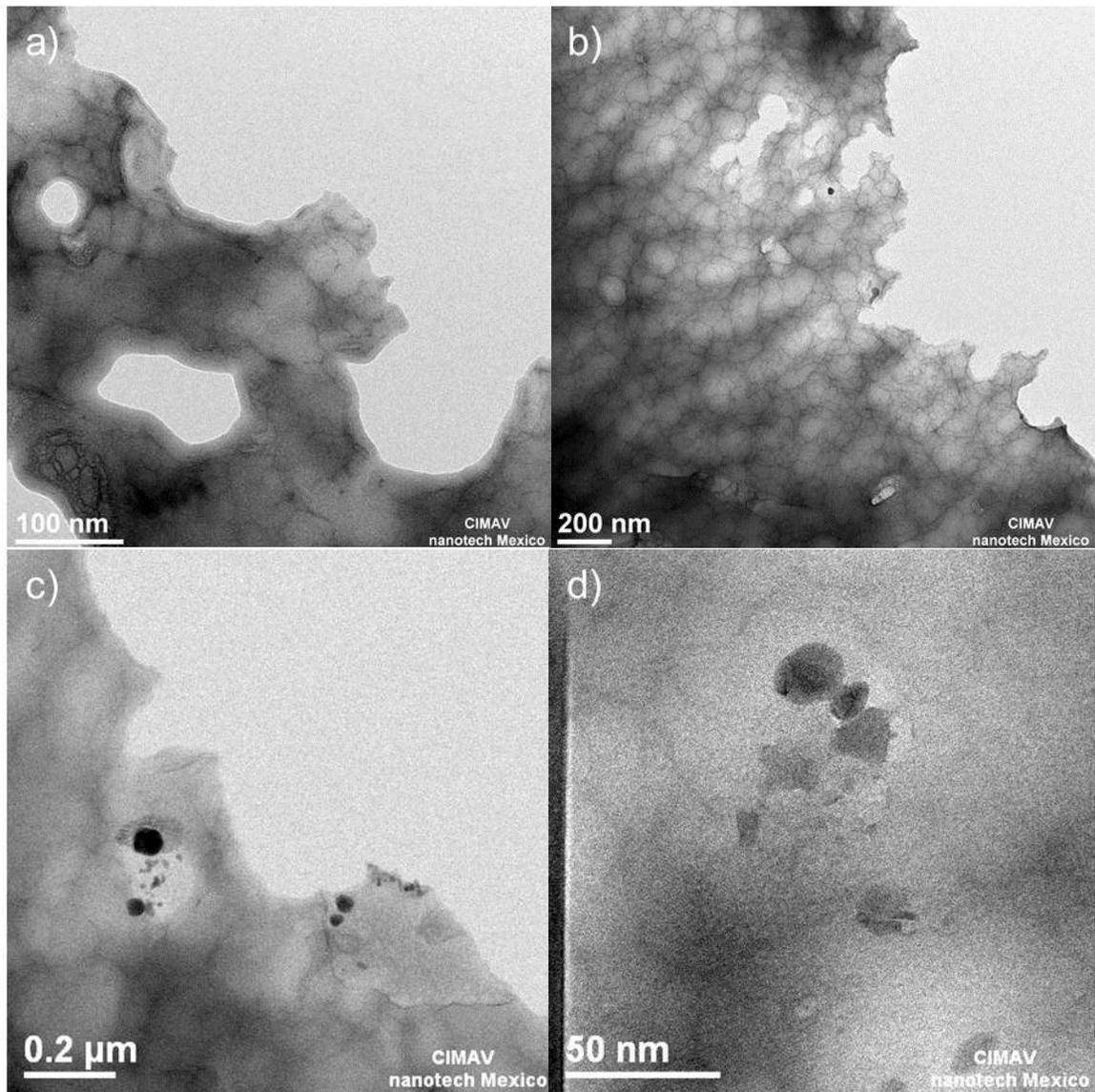


Figura 3.21. Micrografías MET en campo claro de la aleación Al_{7075} con 0 h de molienda en diferentes zonas de la muestra.

La Figura 3.25 muestra dos imágenes de HRTEM, en campo claro y campo oscuro de una nanopartícula de plata, donde se puede apreciar la interfase de la misma con la matriz de aluminio. No se aprecia la capa de carbono que rodea a la plata, sin embargo, la nanopartícula conserva su forma esférica, lo que indica que el carbono sigue rodeando a la misma, de otra manera la plata hubiese entrado en solución con el aluminio de la aleación, y el efecto reforzante que éstas ofrecen se perdería.

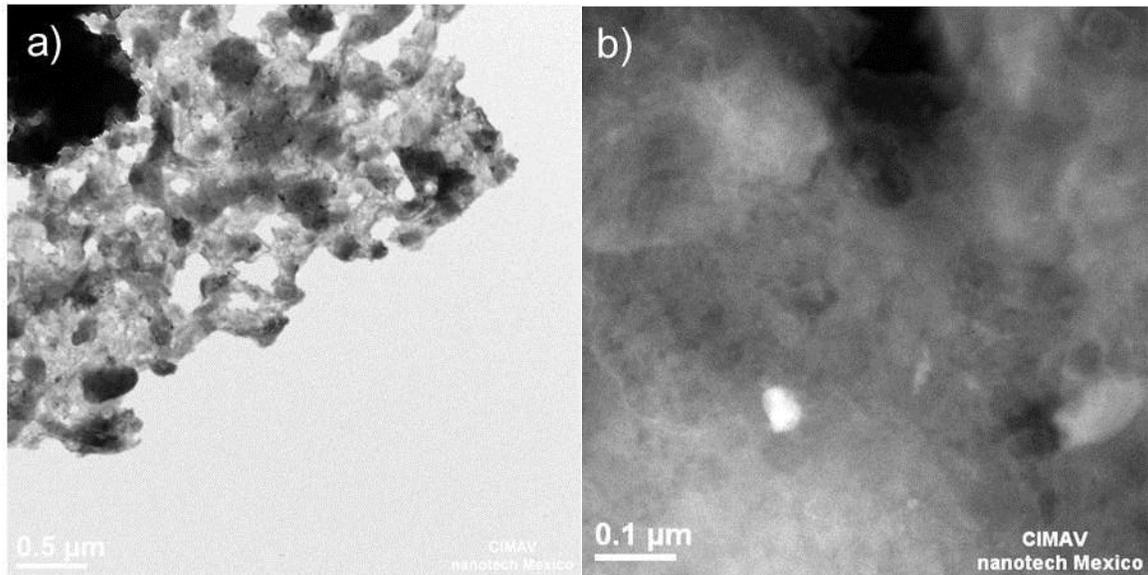


Figura 3.22. Micrográficas MET de la aleación Al₇₀₇₅ con 10 h de molienda y sin adición de nanopartículas de plata. a) campo claro, b) campo oscuro.

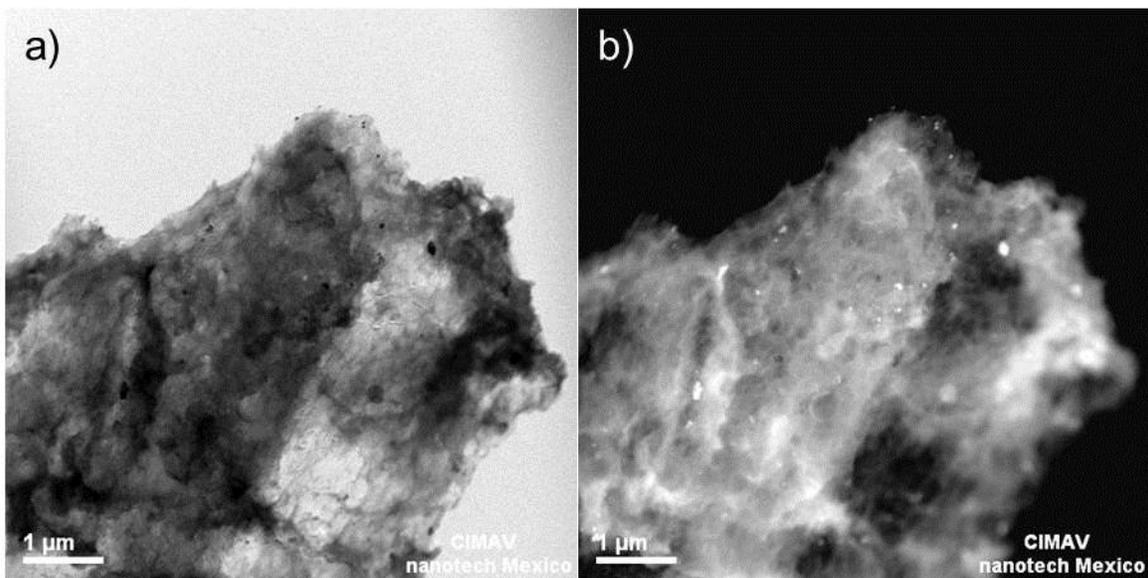


Figura 3.23. Micrográficas MET de la aleación Al₇₀₇₅ con 10 h de molienda y 1.5% de nanopartículas de plata. a) campo claro, b) campo oscuro.

La Figura 3.26 presenta 2 imágenes de HRTEM donde se puede apreciar una nanopartícula de plata con un tamaño ~ de 20 nm, y rodeando a esta partícula se pueden ver fases de la aleación con un tamaño entre los 2 y 10 nm. Estas fases corresponden al compuesto intermetálico MgZn₂, la Figura 3.27 presenta en mayor detalle a una de estas fases, se puede observar la interfase entre la matriz de aluminio y el MgZn₂. Esta fase precipita por envejecimiento dentro de la matriz de aluminio, y es la responsable de incrementar la resistencia mecánica de la aleación Al₇₀₇₅, al adicionar nanopartículas de plata dentro de la aleación éstas favorecen la nucleación y el

crecimiento de esta fase (R. Flores-Campos et al., 2010), con lo que se incrementa la resistencia de la aleación, por la presencia de la fase, así como por las nanopartículas que frenan en movimiento de las dislocaciones.

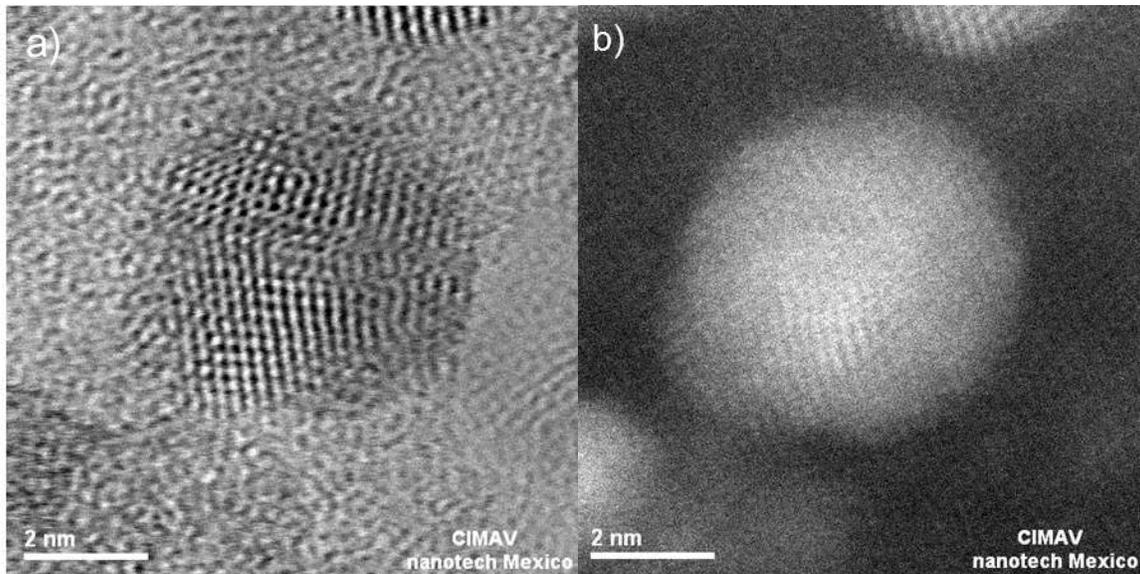


Figura 3.24. Micrografías MET del compuesto nanoestructurado Al_{7075} con 10 h de molienda y 1.5% de nanopartículas de plata. a) campo claro, b) campo oscuro. Se observa una nanopartícula de plata.

Se ha reportado anteriormente que aleaciones de matriz fuerte tienden a producir compósitos fuertes aunque el incremento en la resistencia debido al reforzamiento tiende a ser bajo (Rupa Dasgupta y Humaira Meenai 2005). A pesar que la aleación Al_{7075} es considerada una aleación fuerte, el incremento en la resistencia mecánica del compuesto nanoestructurado se favorece por la presencia de la fase $MgZn_2$ ayudada por las nanopartículas de plata.

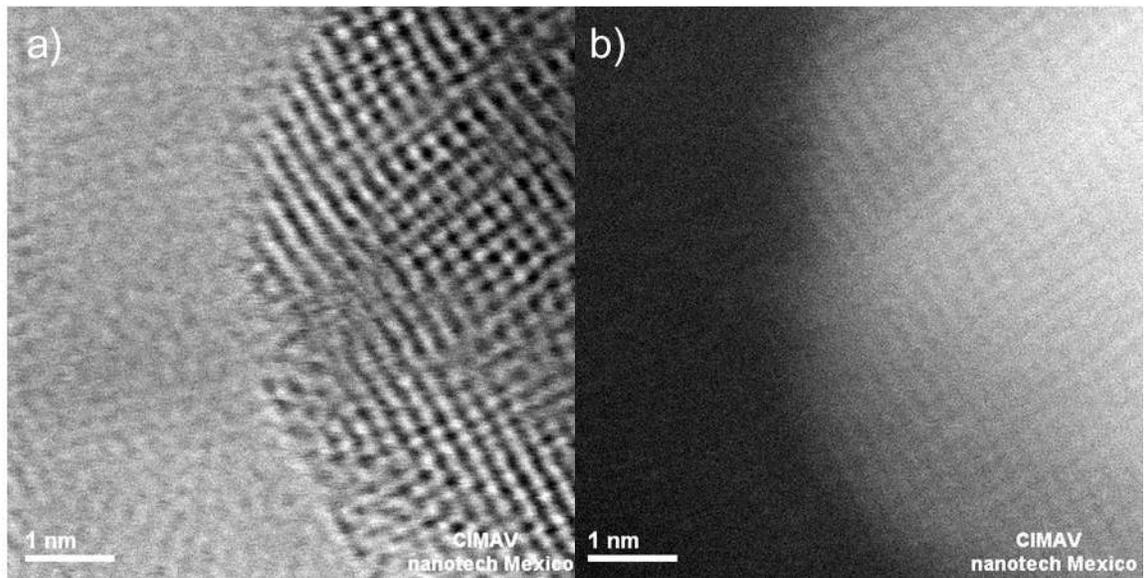


Figura 3.25. Micrográficas MET del compuesto nanoestructurado Al_{7075} con 10 h de molienda y 1.5% de nanopartículas de plata. a) campo claro, b) campo oscuro. Se observa la interfase entre una nanopartícula de plata y la matriz de aluminio.

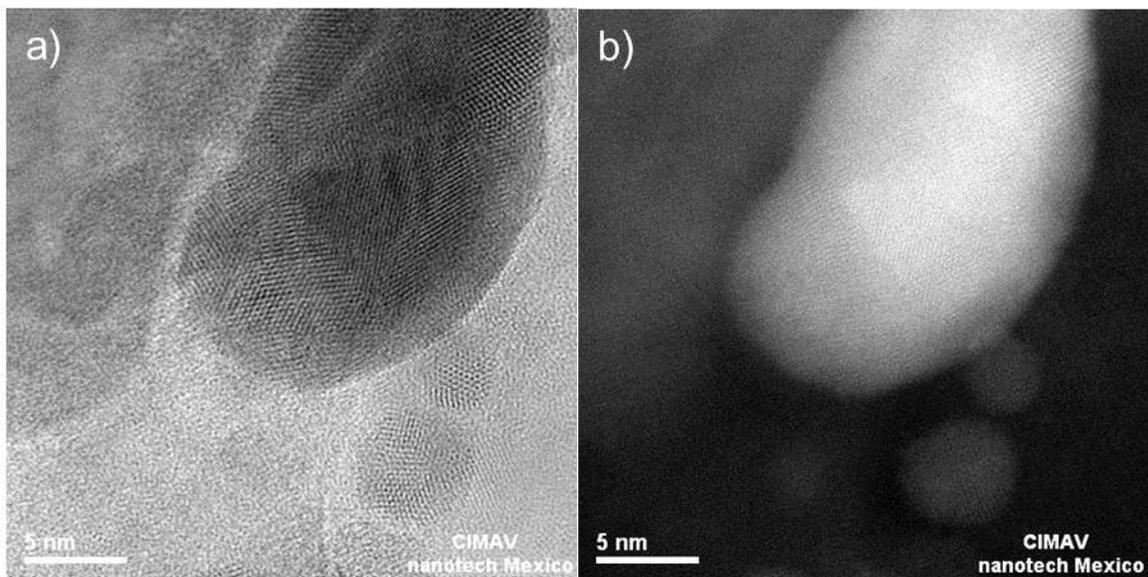


Figura 3.26. Micrográficas MET del compuesto nanoestructurado Al_{7075} con 10 h de molienda y 1.5% de nanopartículas de plata. a) campo claro, b) campo oscuro. Se observan partículas de diferentes tamaños dentro de la matriz de aluminio.

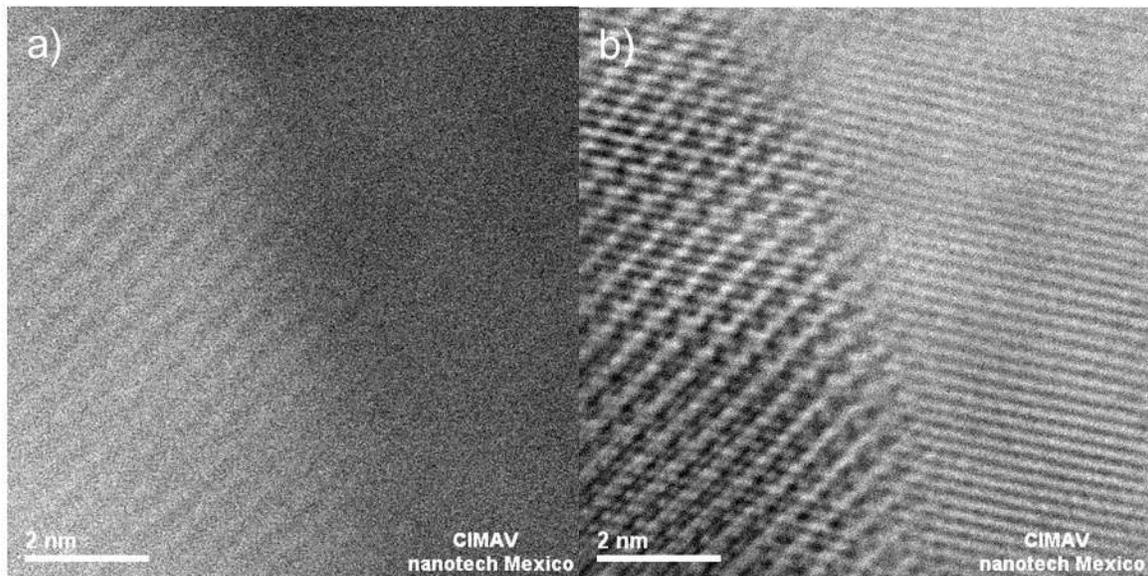


Figura 3.27. Micrografías MET del compuesto nanoestructurado Al_{7075} con 10 h de molienda y 1.5% de nanopartículas de plata. a) campo claro, b) campo oscuro. Se observa la interfase entre una fase $MgZn_2$ y la matriz de aluminio.

La Figura 3.28 muestra una secuencia de imágenes del compuesto nanoestructurado Al_{7075} – Ag-C NP con 10 h de molienda y 1.5 % de nanopartículas, con una deformación del 7% en la dirección transversal. En la Figura 3.28a) se observa la matriz de aluminio con una cantidad de nanopartículas distribuidas que tienen tamaños entre los 10 y 100 nm, en la parte superior derecha de la imagen se pueden observar las dislocaciones, las Figuras 3.28b – h) muestran como estas dislocaciones interactúan con el material, conforme la muestra es girada dentro del microscopio, se puede ver como la dislocación interactúa con las nanopartículas y como se incrementa el campo de la misma, las nanopartículas se ven rodeadas por la dislocación, cuando ésta se libera de las nanopartículas el campo de acción de la dislocación disminuye, pues ya no existen obstáculos que frenen su movimiento.

Con esta secuencia de imágenes se puede ver claramente que el efecto reforzante en las propiedades mecánicas del compuesto nanoestructurado se debe a la presencia de partículas de segunda fase como se planteó originalmente en la hipótesis de este trabajo de investigación.

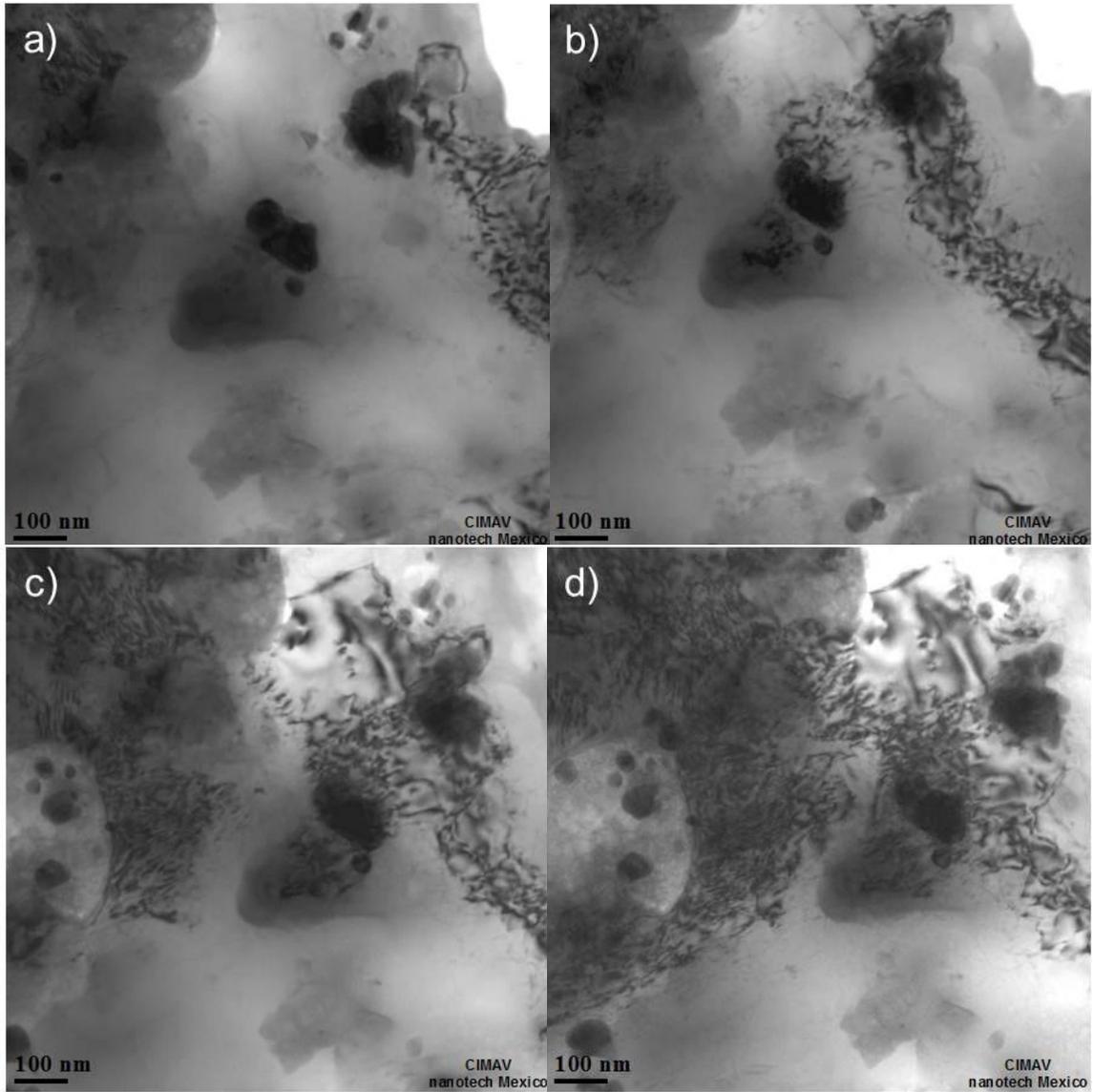


Figura 3.28. Micrografías MET del compuesto nanoestructurado Al_{7075} – Ag-C NP con 10 h de molienda y 1.5% de nanopartículas de plata deformado 7%. a), b), c) y d). Dislocaciones dentro del compuesto nanoestructurado, la muestra se giró para observar la interacción de éstas con las nanopartículas.

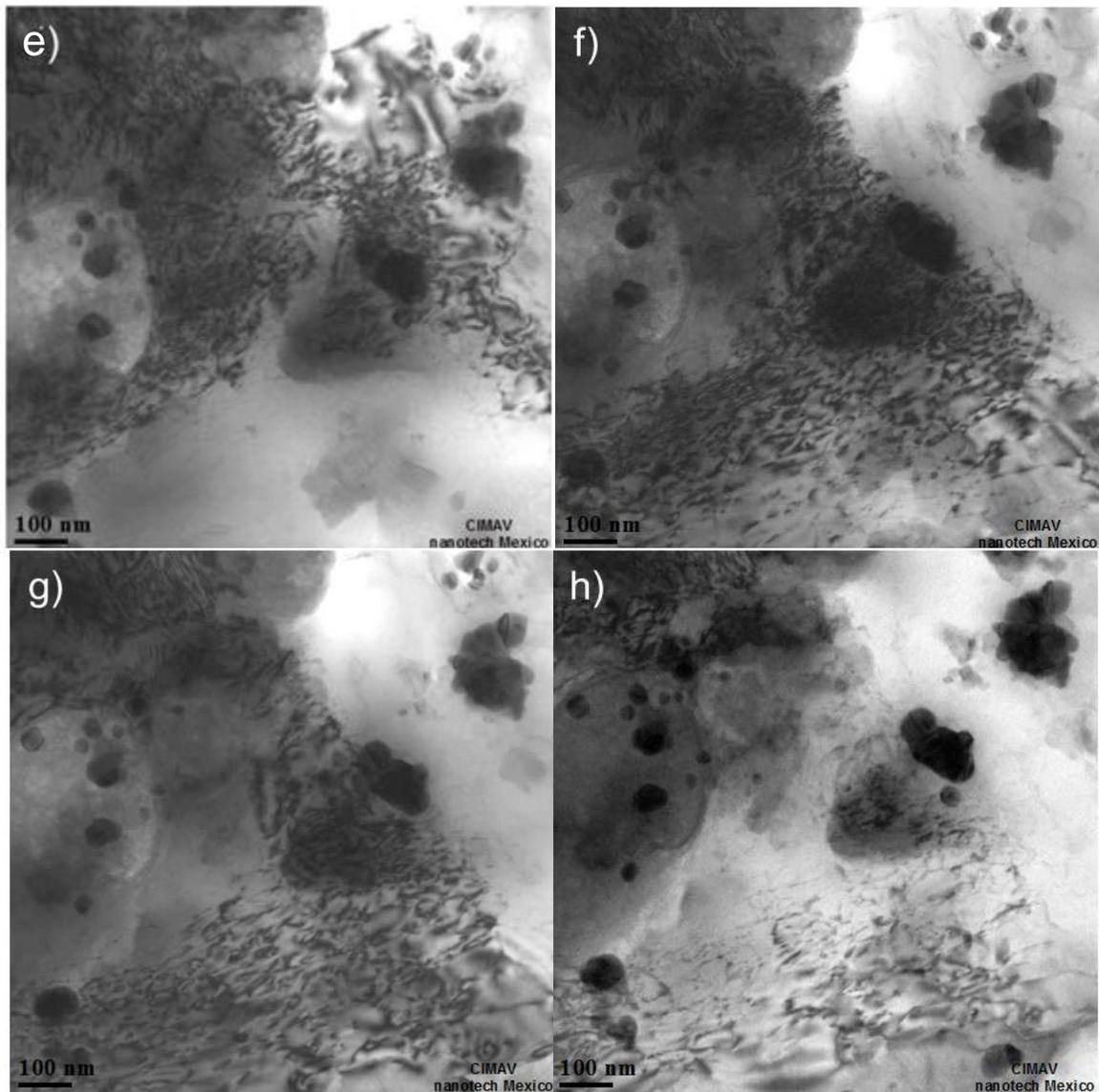


Figura 3.28 (Continúa). Micrografías MET del compuesto nanoestructurado Al_{7075} – Ag-C NP con 10 h de molienda y 1.5% de nanopartículas de plata deformado 7%. e), f), g) y h). Dislocaciones dentro del compuesto nanoestructurado, la muestra se giró para observar la interacción de éstas con las nanopartículas.

III.5 Análisis general

En la condición de molienda de la aleación Al_{7075} se observó que existe un refinamiento de partícula de polvo así como de tamaño de cristalita, la reducción en tamaño de partícula se comprobó por microscopía electrónica de barrido, en cuanto al tamaño de cristalita, este se comprobó por difracción de rayos X y por microscopía electrónica de transmisión, este efecto es típico de la molienda mecánica. Cuando se adicionan nanopartículas de plata a la aleación, se observa un mayor refinamiento tanto del

tamaño de partícula de polvo como del tamaño de cristalita; esto indica que además de la molienda mecánica que favorece la disminución en el tamaño de partícula y de cristalita, las nanopartículas de plata tienen un efecto refinador al actuar como agente de control de proceso PCA. Esta reducción de tamaño genera a su vez un mejoramiento en las propiedades mecánicas de la aleación y de los compósitos nanoestructurados.

Existe un punto de saturación donde las nanopartículas de plata en vez de mejorar las propiedades las disminuyen, este valor máximo se determinó entre 1.0 y 1.5% de Ag-C NP, esto se debe a que existe una aglomeración de las nanopartículas, disminuyendo su efecto reforzante en las propiedades mecánicas de la aleación.

En la condición de extrusión, tanto la aleación Al₇₀₇₅ como los compósitos nanoestructurados, presentan una reducción en las propiedades mecánicas de microdureza y un aumento en el tamaño de cristalita; efecto debido al procesamiento de los polvos, que se llevó a alta temperatura. Sin embargo, es posible observar que con la adición de nanopartículas el tamaño de cristalita disminuye gradualmente.

Las propiedades mecánicas obtenidas del ensayo de tracción muestran nuevamente que existe un máximo entre 1.0 y 1.5 % de Ag-C NP, con mayores contenidos de nanopartículas las propiedades decaen, indicando nuevamente un punto de saturación.

La disminución de las propiedades mecánicas con contenidos altos de nanopartículas de plata se debe principalmente a la aglomeración de éstas, lo que ocasiona que se tengan partículas de segunda fase con tamaños mayores, y a su vez con una menor distribución dentro de la matriz de aluminio, con lo que las dislocaciones se ven forzadas a rodear las nanopartículas en una menor cantidad de ocasiones.

El compósito nanoestructurado que mejores resultados presenta es el que tiene 10 horas de molienda y 1.5% de Ag-C NP, esto es debido a la presencia de partículas de segunda fase dentro de la matriz de aluminio, principalmente nanopartículas de plata, pero también en menor cantidad partículas de MgZn₂, Al₄C₃ y MgO, que favorecen el bloqueo de las dislocaciones, estas partículas se encuentran finamente dispersas en la matriz del aluminio y esta distribución se logra precisamente con la molienda mecánica.

Los mecanismos de reforzamiento que se presentan en la aleación Al₇₀₇₅, así como en los nanocompósitos Al₇₀₇₅ – Ag-C NP son los siguientes:

- Refinamiento del tamaño de grano.- Conforme el tiempo de molienda se incrementa, las partículas de polvo se ven forzadas a deformarse, fracturarse, y soldarse entre ellas un número de veces mayor, esto genera una disminución en el tamaño de cristalita y en el tamaño de las partículas de polvo, como se puede observar en la Figura 3.29a. Al adicionar las nanopartículas de plata a la aleación, el tamaño de cristalita, así como el de partícula de polvo se ve reducido al actuar las nanopartículas de plata como PCA, generando cristales más finos; mayores tiempos de molienda y mayor contenido de nanopartículas producen partículas más finas con tamaños de cristalita menores (Figura 3.29b).

Por otro lado, cuando el material es extruido, debido a que el proceso de conformado del material se realiza a alta temperatura, ésta favorece la recuperación, recristalización y crecimiento de grano del material altamente deformado del proceso de molienda, generando tamaños de cristallita mayor. La Figura 3.29c muestra el tamaño de cristallita para la aleación Al_{7075} obtenida a diferentes tiempos de molienda, como se puede apreciar, se ve que el tamaño de cristallita crece a valores mayores de los 800 Å, esto evidencia que ocurrieron procesos difusivos que permitieron el crecimiento del cristal. Al procesar los polvos de los compósitos nanoestructurados $Al_{7075} - Ag-C NP$, se puede ver que durante los procesos térmicos, los granos del material se ven afectados creciendo a valores superiores a los 800 Å sin embargo se aprecia una disminución en el tamaño de cristallita a contenidos de entre 1.0 y 1.5% de nanopartículas para todos los tiempos de molienda empleados, indicando que el efecto refinador que tienen las nanopartículas de plata se conserva aún después de los procesos térmicos a los que se sometió el material. Contenidos mayores muestran un incremento en el tamaño de cristallita, esto debido a la aglomeración de las nanopartículas de plata y por ende un menor efecto refinador (Figura 3.29d).

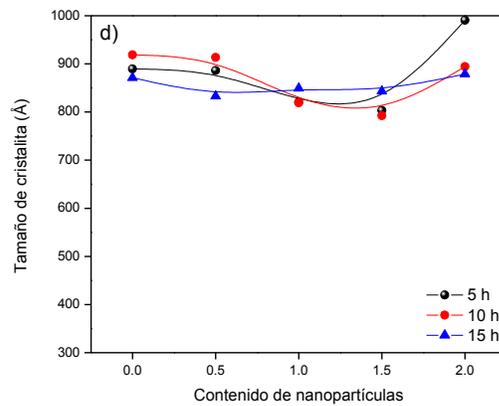
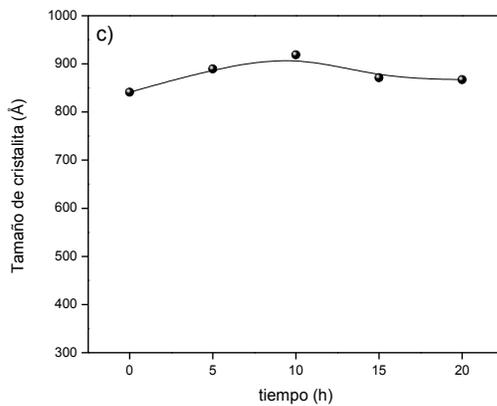
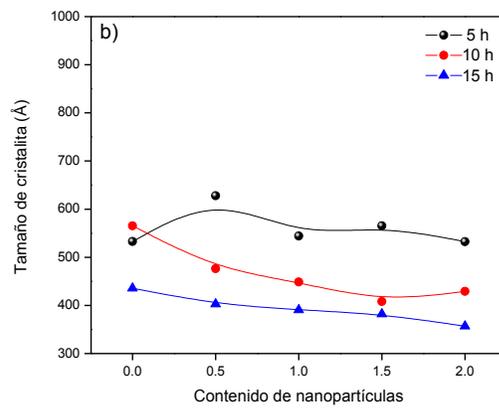
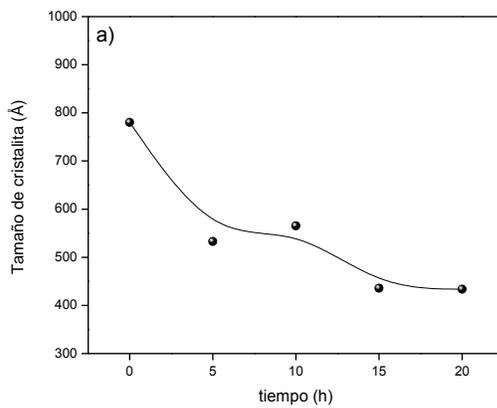


Figura 3.29.- Tamaño de cristalita en función del tiempo de molienda (a y c) y del contenido de nanopartículas (b y d) para el material obtenido por molienda mecánica (a y b) y obtenido por extrusión (c y d).

En base a la información mostrada, se puede apreciar que el efecto del reforzamiento por refinamiento de grano es evidente en la condición de molienda del polvo, sin embargo, al procesar el material, el tamaño de grano crece a valores superiores a los 800 Å, que limita el efecto que éste puede tener en el mejoramiento de las propiedades del compuesto nanoestructurado, no obstante, se observa que con la adición de nanopartículas, el tamaño de cristalita presenta una pequeña disminución, lo que favorece el reforzamiento del material.

Debido a que los bordes entre granos en un material policristalino son una región de la red distorsionada, estos representan una región de desajuste aleatorio entre los cristales adyacentes, y por lo tanto, pueden servir para endurecer al material, los límites de grano incrementan la tasa de endurecimiento por deformación debido a que éstos actúan como barreras para el deslizamiento de las dislocaciones.

El tamaño de grano tiene un efecto medible en las propiedades mecánicas del material, el efecto del tamaño de grano es mayor en las propiedades que están relacionadas a las primeras etapas de la deformación, por lo que la resistencia a la cedencia es más dependiente del tamaño de grano que la resistencia máxima (G. E. Dieter, 1988). La relación de Hall – Petch predice una dependencia lineal de la resistencia a la cedencia de los materiales policristalinos del inverso de la raíz cuadrada del tamaño de grano (R. W. Cahn y P. Haasen, 1996), sin embargo con materiales que presentan tamaños de grano menores a los 100 nm, esta relación se vuelve problemática (P. V. Liddicoat et al., 2010).

- Partículas de segunda fase.- Un efecto más importante en el reforzamiento de las propiedades mecánicas de los compósitos nanoestructurados, es el que producen las partículas de segunda fase (nanopartículas de plata, en el presente trabajo), los factores que favorecen el endurecimiento del material son, entre otros, el tamaño, la forma, el número y la distribución de las partículas de segunda fase dentro de la matriz de aluminio. En promedio, las nanopartículas de plata presentan un tamaño de partícula de 15 nm, debido a la presencia de éstas, las dislocaciones se ven frenadas en su movimiento, al encontrarlas en su camino, incrementando la resistencia mecánica del compósito. Conforme el contenido de nanopartículas en los compósitos nanoestructurados aumenta, éstas se aglomeran generando tamaños de partículas mayores (A. G. Walton, 1979), en el rango de los 100 nm. Debido a este comportamiento, las nanopartículas frenan a las dislocaciones en una menor medida, ya que éstas encuentran una menor cantidad de aquellas, ya que ahora presentan un mayor tamaño y por ende una mayor distancia entre las partículas. La tabla 3.17 muestra la distancia promedio entre las partículas de segunda fase en los compósitos nanoestructurados Al₇₀₇₅ – Ag-C NP obtenidos mediante 10 h de molienda.

Tabla 3.17. Variación de la distancia entre las partículas de segunda fase con relación al contenido de nanopartículas de plata para los nanocompuestos obtenidos con 10 h de molienda.

Distancia entre partículas	Contenido de nanopartículas				
	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0
Distancia (nm)	0	259.19	226.10	128.30	423.03

Como se puede apreciar en la tabla 3.17, conforme los contenidos de nanopartículas aumenta hasta un 1.5 %, la distancia entre partículas disminuye gradualmente, sin embargo, al alcanzar un 2.0 % de nanopartículas esta distancia aumenta drásticamente, este aumento en la distancia que separa a las partículas se debe a que éstas se han agrupado formando partículas de mayor tamaño, propiciando que la distancia aumente gradualmente conforme las partículas se van agregando entre ellas.

Las propiedades mecánicas se ven mejoradas cuando la distancia entre partículas de segunda fase disminuye, la Figura 3.30 muestra la variación del esfuerzo máximo de los compósitos nanoestructurados en función de la distancia de separación entre partículas, como se puede apreciar, el esfuerzo máximo presenta una relación lineal con relación a la distancia entre las partículas, a menor distancia se alcanza el mayor esfuerzo, y el esfuerzo más bajo se alcanza cuando se tiene la distancia de separación mayor. Es importante hacer notar que la distancia no es dependiente del contenido de partículas de segunda fase, como se observa en la tabla 3.17.

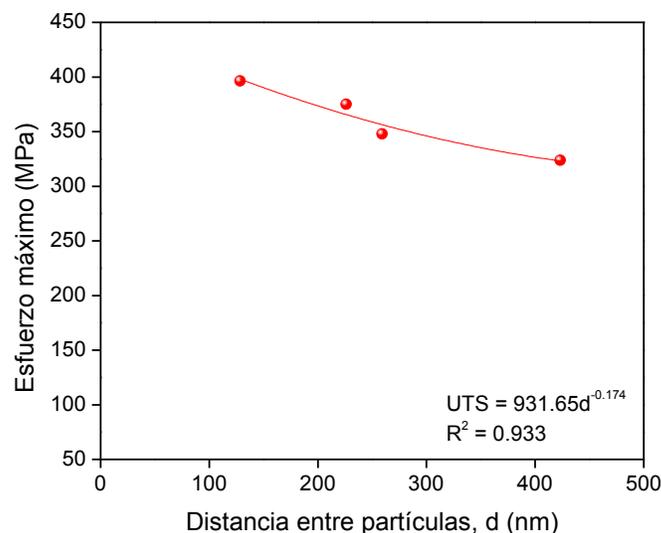


Figura 3.30. Esfuerzo máximo en función de la distancia entre las partículas de segunda fase de los compósitos nanoestructurados Al₇₀₇₅ – Ag-C NP obtenidos por molienda mecánica por 10 horas y extruidas en caliente.

Conforme el contenido de nanopartículas de plata aumenta, la fracción volumétrica de partículas de segunda fase se incrementa, y debido a este aumento en el volumen, las dislocaciones frenan su movimiento incrementando el esfuerzo requerido para que puedan librar estos obstáculos.

- La forma de las partículas.- La morfología de las partículas juega un papel importante en el mejoramiento de las propiedades debido a la presencia de partículas de segunda fase, en el caso de los compósitos nanoestructurados de Al_{7075} – Ag-C NP, las nanopartículas dispersas en la aleación conservan una forma esférica a lo largo del procesamiento del producto, presentando valores que varían desde los 5 nm y hasta los 100 nm. Las nanopartículas de tamaños de los 100 nm son grumos de varias nanopartículas de menor tamaño unidas, formando una partícula de mayor tamaño. Debido a que la morfología de las nanopartículas de plata se conserva durante las diferentes etapas del proceso de obtención, como se puede ver en la Figura 3.31, las propiedades mecánicas de los compósitos nanoestructurados aumentan conforme aumentan éstas, pero cuando estas se aglomeran las propiedades disminuyen como se mencionó anteriormente.

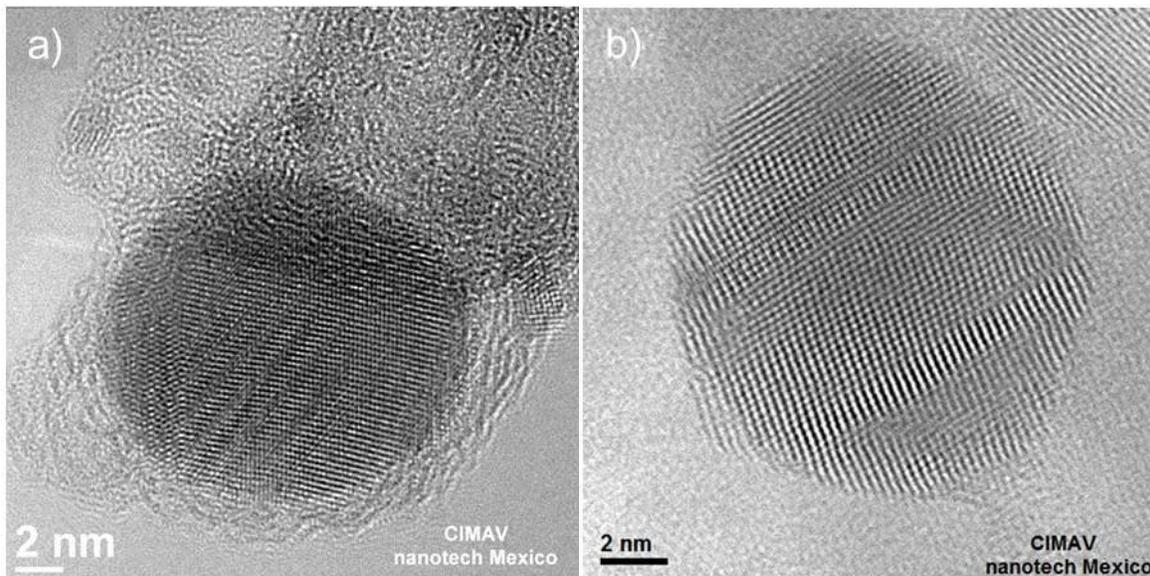


Figura 3.31. Micrografías MET que muestran una nanopartícula de plata en a) polvo, se observa la capa de grafito amorfo que rodea a la nanopartícula, y b) dentro de la matriz de la aleación Al_{7075} , se puede observar que las nanopartículas de plata conservan su forma.

En general, el compósito nanoestructurado que mejores resultados presenta es el que tiene 10 horas de molienda y 1.0% de Ag-C NP, esto es debido a la presencia de las nanopartículas de plata que actúan como refinadores de grano, y como partículas de segunda fase dentro de la matriz de aluminio, aunado a las fases de $MgZn_2$, Al_4C_3 , MgO y Al_2O_3 presentes en el compósito nanoestructurado, que favorecen el bloqueo de las dislocaciones.

III.6 Análisis estadístico

El análisis estadístico muestra (a una significancia del 1%) que existe un efecto significativo en las propiedades mecánicas de la aleación Al₇₀₇₅, en los distintos niveles de molienda así como en los diferentes niveles de porcentaje de nanopartículas de plata en las propiedades mecánicas de material. Igualmente se observa que ambos tratamientos cambian las propiedades mecánicas del material en un 84.9% (tabla 3.18).

La tabla 3.18 presenta los resultados obtenidos del software PASW Statistics 18, donde se analiza el esfuerzo máximo de la aleación Al₇₀₇₅ y de los compósitos nanoestructurados Al₇₀₇₅ – Ag-C NP, como se puede apreciar, con una significancia del 1%, las hipótesis alternas: el efecto del tiempo, el porcentaje de nanopartículas así como su interacción son significativas en las propiedades mecánicas del material.

Tabla 3.18. Resultados del esfuerzo máximo de la aleación Al₇₀₇₅ obtenidos mediante el uso del software PASW Statistics 18.

Pruebas de los efectos inter-sujetos

Variable dependiente: esfuerzo máximo

Origen	Suma de cuadrados tipo III	gl	Media cuadrática	F	Sig.	Eta al cuadrado parcial
Modelo corregido	110053.646 ^a	16	6878.353	11.280	.000	.849
Intersección	3858989.714	1	3858989.714	6328.605	.000	.995
horas	25149.502	4	6287.376	10.311	.000	.563
nano	34368.106	4	8592.027	14.091	.000	.638
horas * nano	26328.414	8	3291.052	5.397	.000	.574
Error	19512.621	32	609.769			
Total	5607311.109	49				
Total corregida	129566.267	48				

a. R cuadrado = .849 (R cuadrado corregida = .774)

Mediante la prueba de Levene (P. H. Gutiérrez, 2008) se verificó el cumplimiento de la homogeneidad de varianzas a un nivel de significancia de 1% ($p = .015$). La tabla 3.19 muestra los resultados obtenidos de la prueba.

Tabla 3.19. Contraste de Levene sobre la igualdad de las varianzas error^a.

Variable dependiente: esfuerzo máximo

	gl1	gl2	Sig.
2.448	16	32	.015

^a Diseño: Intersección + horas + nanopartículas + horas * nanopartículas.

Estos resultados contrastan la hipótesis nula de que la varianza del error de la variable dependiente es igual a lo largo de todos los grupos.

Se puede decir que no se observan violaciones a la normalidad en la variable de respuesta con una significancia del 1%, (prueba de Kolmogorov – Smirnov) (R. O. Kuehl, 2000). (Tabla 3.20).

Tabla 3.20. Resumen de contrastes de hipótesis.

	Hipótesis nula	Prueba	Sig.	Decisión
1	La distribución de Tiempo es normal con la media 10,306 y la desviación típica 5,042.	Prueba de Kolmogorov-Smirnov para una muestra	.055	Conserve la hipótesis nula.
2	La distribución de Cantidad de nanopartículas es normal con la media 0,918 y la desviación típica 0,738.	Prueba de Kolmogorov-Smirnov para una muestra	.146	Conserve la hipótesis nula.
3	La distribución de Esfuerzo máximo es normal con la media 334,351 y la desviación típica 51,955.	Prueba de Kolmogorov-Smirnov para una muestra	.330	Conserve la hipótesis nula.

En relación al cumplimiento de independencia de errores con una significancia del 1% se puede afirmar que los errores no presentan autocorrelación, por lo tanto son independientes. (Estadístico: Durbin-Watson=1.881994, contrastando con los valores de tablas límite inferior 1.28, y límite superior 1.45).

IV. Conclusiones

En este capítulo se presentan las conclusiones que se obtuvieron después de analizar todos los resultados de esta investigación.

Los resultados analizados en esta investigación permiten formular las siguientes conclusiones:

- Compósitos nanoestructurados de Al₇₀₇₅ han sido producidos mediante la dispersión de nanopartículas de plata recubiertas con carbono dentro de la matriz de aluminio por los procesos de molienda mecánica y extrusión en caliente.
- Las propiedades mecánicas se incrementan conforme el tiempo de molienda aumenta, así como con el contenido de nanopartículas de plata, llegando a un punto de saturación donde las propiedades disminuyen.
- Concentraciones mayores a 1.5% en peso de nanopartículas de plata tienen un efecto negativo en el mejoramiento de las propiedades mecánicas en el compósito nanoestructurado.
- Combinando la dispersión de nanopartículas y el proceso de molienda mecánica es posible obtener mejores propiedades que aquellas alcanzadas por los tratamientos T73 y T6 en esta aleación.
- El mejor compósito nanoestructurado se obtiene con bajas concentraciones de nanopartículas de plata y con un tiempo de molienda mecánica de 10 horas.

V. Bibliografía

S. H. Avner. 1979. Las herramientas del metalurgista. Introducción a la Metalurgia Física. Segunda edición. Mc Graw Hill. México. pp. 15-76.

L. G. Barbra. 1985. The Scanning Electron Microscope. SEM: A User's Manual for Materials Science. American Society For Metals. Ohio. USA. pp. 3-31.

R. W. Cahn y P. Haasen. 1996. Mechanical properties of multiphase alloys. Physical Metallurgy. Vol. 3. Fourth edition. Elsevier Science B. V., Amsterdam. The Netherlands. pp. 2105-2206.

B. D. Cullity. 1978. Diffraction I: Directions of Diffracted Beams. Elements of X-Ray Diffraction. Second edition. Addison – Wesley Publishing Company, Inc. California. USA. pp. 81-106.

R. Dasgupta y H. Meenai, 2005, SiC particulate dispersed composites of an Al-Zn-Mg-Cu alloy: Property comparison with parent alloy. Materials Characterization 54: 438–445.

G. E. Dieter. 1988. Strengthening mechanisms. Mechanical Metallurgy. Mc Graw Hill Book Company. Singapore. pp.184-240.

J. Emsley. 2003. The elements (A-Z). Nature's Building Blocks, An A – Z Guide to the Elements. Oxford University Press. London. Great Britain. pp. 21-26.

R. Flores-Campos, R. Deaquino-Lara, J.M. Herrera-Ramírez, A. Ponce, I. Estrada-Guel, M. Miki-Yoshida, R. Martínez-Sánchez. 2010. TEM characterization on the nanocomposite Al 7075 and silver nanoparticles synthesized by powder metallurgy. Materials Science Forum 644: 9-12.

R. Flores-Campos, D.C. Mendoza-Ruiz, P. Amézaga-Madrid, I. Estrada-Guel, M. Miki-Yoshida, J.M. Herrera-Ramírez, R. Martínez-Sánchez. 2010. Microstructural and mechanical characterization in 7075 aluminum alloy reinforced by silver nanoparticles dispersion. Journal of Alloys and Compounds 495: 394–398.

R. Flores-Campos, I. Estrada-Guel, M. Miki-Yoshida, R. Martínez-Sánchez, J.M. Herrera-Ramírez. 2012. Microstructure and mechanical properties of 7075 aluminum alloy nanostructured composites processed by mechanical milling and indirect hot extrusion. Materials Characterization. 63: 39-46.

W F Gale. 2004. Mechanical Properties of Metals and Alloys. Smithells metals reference book. Eighth edition. Elsevier/ASM International. Boston. USA. pp. 22-1 – 22-25.

P. H. Gutiérrez. 2008. Diseños Factoriales. Análisis y Diseño de Experimentos. Mc-Graw-Hill. Segunda edición. D.F. México. pp. 134-136.

- J. G. Kaufman. 2000. Aluminum Alloy and Temper Designation Systems of the Aluminum Association. Introduction to Aluminum Alloys and Tempers. ASM international. Ohio. USA. pp. 9-22.
- F. King. 1992. Sistemas de aleaciones de aluminio. El aluminio y sus aleaciones. Limusa. México. pp. 79-133.
- R. O. Kuehl, 2000. Diagnosis Agreement Between the Data and the Model; Experiments to Study Variances; Factorial Treatment Designs: Random and Mixed Models. Design of Experiments: Statistical Principles of Research Design and Analysis. Duxbury Press. Second Edition. USA. pp. 123-141; 148-158; 175-211; 232-258.
- P. V. Liddicoat, X-Z Liao, Y Zhao, Y Zhu, M. Y. Murashkin, E. J. Lavernia, R. Z. Valiev, S. P. Ringer. 2010. Nanostructural hierarchy increases the strength of aluminium alloys. Nature Communications 1:63: 1-7.
- L. Lü y M. O. Lai. 1988. Experimental Set-up. Mechanical Alloying. Kluwer Academic Publishers, Boston. USA. pp. 11-21.
- D. B. Miracle y S. L. Donaldson. Introduction to Composites. ASM Handbook, 2001. Composites. Vol. 21. AST International. USA.
- B. S. Mitchell. 2004. Thermodynamics of Condensed Phases. An introduction to materials engineering and science: for chemical and materials engineers. John Wiley & Sons Inc. New Jersey. USA. pp. 136-214.
- R. E. Reed-Hill y R. Abbaschian. 1994. Dislocations and plastic deformation. Physical Metallurgy Principles. Third edition. PWS Publishing Company. Boston. USA. pp. 124-167.
- T. Sheppard. 1999. Metallurgical features affecting the extrusion of aluminium alloys. Extrusion of aluminium alloys. Kluwer Academic Publishers. Boston. USA. pp. 69-119.
- C. Suryanarayana. 2001. Mechanical alloying and milling. Progress in Materials Science. 46: 1-184.
- A. G. Walton. 1979. Morphology. The Formation and Properties of Precipitates. Robert E. Krieger Publishing Company. New York. USA. pp. 151-185
- D. B. Williams y C. B. Carter. 1996. The Transmission Electron Microscope. Transmission Electron Microscopy A Textbook for Materials Science. Plenum Press. New York. USA. pp. 3-16.
- J. C. Williams y A. W. Thompson. 1981 Strengthening of Metals and Alloys. Metallurgical Treatises. TMS-AIME Warrendale. PA. pp. 487-504.