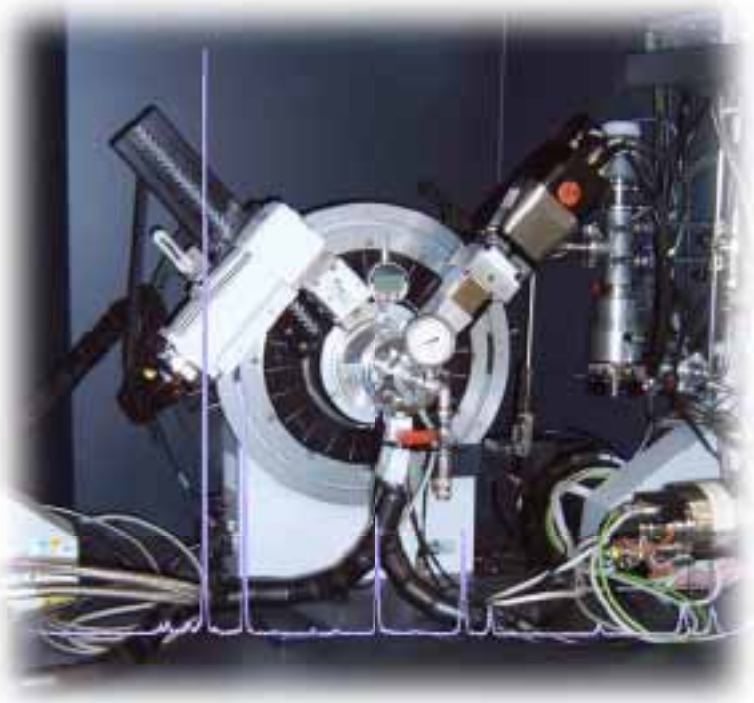
ESTUDIO MEDIANTE DRX DE ALUMINIO ALEADO MECÁNICAMENTE EN ATMÓSFERAS RICAS EN NH_3



TRABAJO FIN DE MÁSTER

Máster en Ciencia y Tecnología de Nuevos Materiales

Alberto Ortega Galván

Dirigido por:

Dr. Jesús Cintas Físico

Jesús Cintas Físico, Profesor Contratado Doctor del Área de Ingeniería Mecánica y de los Materiales e investigador del Grupo de Investigación "Metalurgia e Ingeniería de los Materiales", Ref. TEP-123, hace constar que el trabajo realizado por D. Alberto Ortega Galván presentado en esta memoria se ha realizado bajo su supervisión y que, tras un examen detallado de la misma, da el visto bueno preceptivo para su presentación como Trabajo Fin de Master del Master Oficial en Ciencia y Tecnología de Nuevos Materiales.

Lo cual firmo, en Sevilla, a 12 de Noviembre de 2008, para que surta los efectos oportunos.

Jesús Cintas Físico
Profesor Contratado Doctor
Universidad de Sevilla

Agradecimientos

Hace un año me encontraba en una situación similar, escribiendo los agradecimientos de mi Proyecto Fin de Carrera, y ahora mismo me encuentro con el mismo problema que entonces, y es como agradecerles a las personas que me han ayudado, de una u otra forma, a realizar este Trabajo de Fin de Master. Por eso creo que seguiré el mismo esquema que utilicé el año pasado, en primer lugar querría dar las gracias a la persona que siempre me dio animo y me lo puso lo más fácil posible, mi director del trabajo el Dr. Jesús Cintas Físico.

Quiero agradecer también la ayuda prestada por mis compañeros del laboratorio de Rayos X.: Miguel Ángel Castro Arroyo, gracias por confiar en mi hace ya dos años; a Patricia Aparicio Fernández, por ser la primera en querer posponer cierto campeonato hasta que defendiéramos este trabajo; a Santiago Medina Carrasco, porque siempre estuvo ahí para solucionar mis dudas y echarme una mano, o las dos (*adelante gadgetobrazo… ;p*); y a Francisco Rodríguez Padial (*Padi…sin comillas*), este año además de agradecerte que me hicieras un hueco en el *volumen* de muestras, te tengo que dar las gracias por lo buenos momentos durante el Master.

Muchas gracias a Mª Dolores Alba Carranza, por contestar a mis preguntas hechas a deshoras (*GP, ¿qué hace una persona trabajando a las 3.00 A.M.?*); a Mª del Mar Orta Cuevas, con la que siempre termino a carcajada limpia.

También tengo que darles las gracias a mis amig@s, a los que me han animado en los malos momentos y con los que espero compartir muchos buenos momentos, porque os debo una (o mejor dicho unas cuantas), gracias a: Agustín Cota Reguero, sé que no te gustan estas sensiblerías, así que *SÓLO* te daré las *GRACIAS* por estar…; Esperanza Pavón González, la creadora de tradiciones (*Daira, a la de la postal del burro sumamos la de corregirme la memoria de mis trabajos desde cualquier parte del mundo a las tantas de la noche*); Cristina Vaquero Aguilar, la demostración viviente de que el arte se puede concentrar en un mismo punto (*Cris, y ahora que ya no hay Master, ¿de que hablaremos?*); David Labrador Gutiérrez, por ayudarme tanto en este año (*gracias amigo*).

Quisiera agradecérselo a mi familia en general, y en particular a mis padres, Juan Ortega Reina (*... donde quieras que estés*) y Dolores Galván Galván.

Muchas gracias a tod@s...

Índice

Capítulo 1. Introducción teórica **10**

1.1 Aleado mecánico 11
1.2 Mecanosíntesis de materiales 13
1.3 Refuerzo por dispersión del aluminio 14
1.4 Sinterización 15

Bibliografía 18

Capítulo 2. Objetivos **20**

Capítulo 3. Metodología experimental **21**

3.1 Materiales de partida 21
3.2 Procesado primario. Molienda 22
3.3 Procesado secundario. Consolidación 23
3.4 Caracterización mediante DRX 25
3.5 Evaluación de propiedades las mecánicas 27

Bibliografía 29

Capítulo 4. Resultados y discusión **30**

4.1 Caracterización 30
4.2 Cuantificación de las segundas fases 33
4.3 Tamaño de cristalito 37
4.4 Densidad de los compactos 40
4.5 Microdureza y dureza de los compactos 41
4.6 Propiedades mecánicas a tracción 43
4.7 Estudio de la sinterización mediante DRX 45

Bibliografía 51

Capítulo 5. Conclusiones **52**

CAPÍTULO 1

Introducción teórica

La metalurgia de polvos o pulvimetalurgia, PM, es una técnica de procesado que permite obtener piezas a partir de materiales en forma de polvo. Aunque su origen se pierde en civilizaciones como la egipcia o la inca, no es hasta el siglo XX cuando resurge como consecuencia de la fabricación de carburos cementados en los años 20 y el desarrollo de materiales férreos y no férreos durante la segunda Guerra Mundial. A partir de los 60 se produce la expansión a nivel mundial de este tipo de procesado.

Inicialmente la ventaja de los productos pulvimetalúrgicos se centraba en su bajo costo de fabricación, mientras que sus prestaciones mecánicas estaban muy por debajo de las de piezas fabricadas por otros métodos. Esta situación ha cambiado en los últimos treinta años, durante los cuales, la mejora en sus propiedades mecánicas ha sido tan notable que ha permitido emplearlos en aplicaciones tan avanzadas como la aeroespacial. En la actualidad los mayores consumidores mundiales de componentes PM son los Estados Unidos, Europa y Japón.

Hoy en día, el procesado PM es más competitivo que otros métodos de fabricación, dando lugar a compactos que no necesitan de operaciones de mecanizado en la mayoría de las ocasiones. Además, supone un ahorro energético cercano al 60 % frente a los procesos de forja y mecanizado, y un ahorro de material cercano al 80% con respecto a otros procesados. Sin embargo sólo es económicamente rentable en el caso de fabricación de grandes lotes de piezas. Por todo esto, la industria del automóvil es el sector donde estas técnicas han encontrado su mayor implantación, consumiendo un 80 % de las piezas pulvimetalúrgicas fabricadas.

En este trabajo se han estudiado las fases presentes y su evolución durante el sinterizado de polvos de aluminio molidos en vacío y en presencia de cantidades variables de amoniaco gaseoso confinado. Asimismo, se ha estudiado cómo las diferentes microestructuras obtenidas condicionan las propiedades mecánicas de las piezas sinterizadas. En este capítulo se explican brevemente los fundamentos teóricos en lo que se basa este trabajo.

1.1 ALEADO MECÁNICO

El aleado mecánico fue desarrollado por John S. Benjamin[1] en 1966 y consiste básicamente en un procedimiento de obtención de polvos compuestos con estructura controlada y extremadamente fina.

Requiere del empleo de molinos de alta energía, como el attritor (*Figura 1.1*), constituido por un tambor estático y un rotor, que a su vez, está compuesto por un eje sobre el cual se montan una serie de paletas rotatorias, cuya función es la de agitar las bolas (normalmente de acero) y el polvo dentro del tambor. Este tipo de molino puede alcanzar velocidades de molienda diez veces mayores que las de uno convencional.

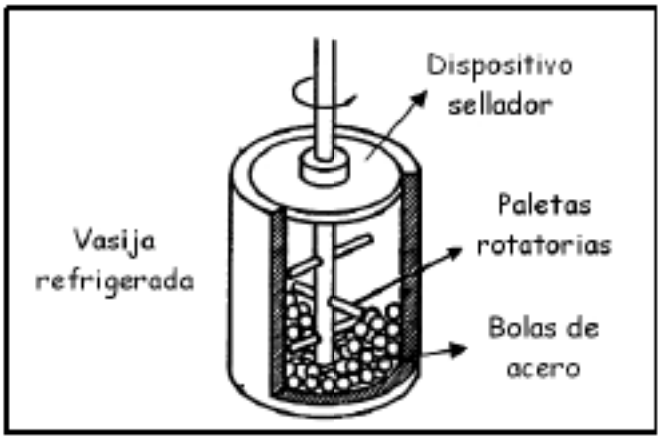


Figura 1.1. Molino de bolas tipo attritor vertical.

Durante el proceso de molienda las bolas atrapan algunas de las partículas de material entre ellas, aplanándolas, rompiéndolas y soldándolas a otras partículas. Cada vez que se producen colisiones entre bolas, las partículas que quedan entre ambas, son deformadas, creándose así nuevas superficies. Como estas nuevas superficies tienen gran tendencia a oxidarse, la molienda se debe realizar en vacío o en atmósfera de gases inertes si se desea evitar la oxidación.

En las primeras etapas del proceso de molienda suele haber un aumento de tamaño debido a la mayor tendencia del polvo metálico a soldarse. A medida que avanza el proceso, las partículas metálicas se endurecen y fragilizan como consecuencia de la gran cantidad de energía introducida en forma de deformación plástica. Finalmente, se igualan las tendencias a soldarse y romperse, alcanzándose un equilibrio dinámico, dentro de un estrecho margen (*Figura 1.2*).[2]

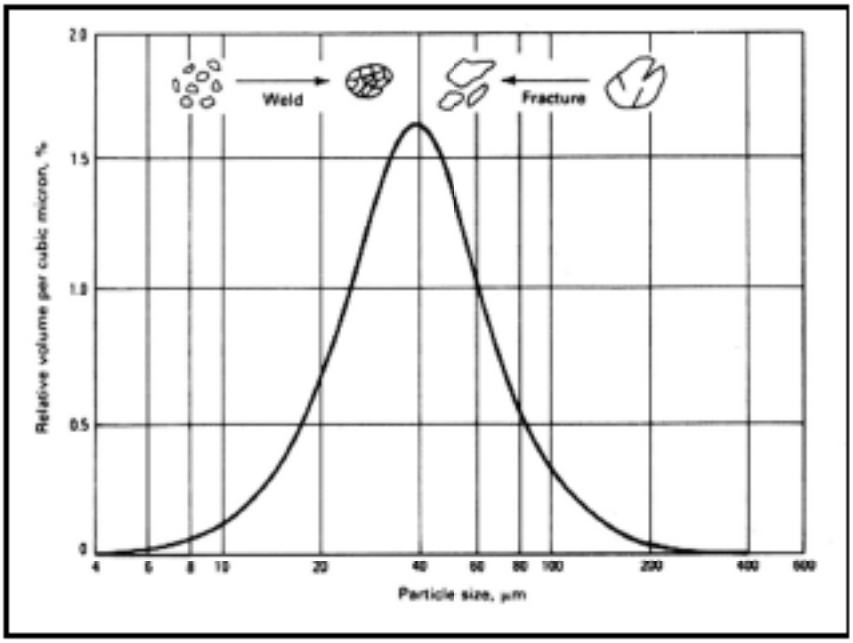


Figura 1.2. Ejemplo de distribución de tamaños de partícula en el equilibrio.

En la *figura 1.3* se muestran esquemáticamente los cambios en la morfología y estructura de las partículas de polvo de aluminio durante la molienda en un attritor.

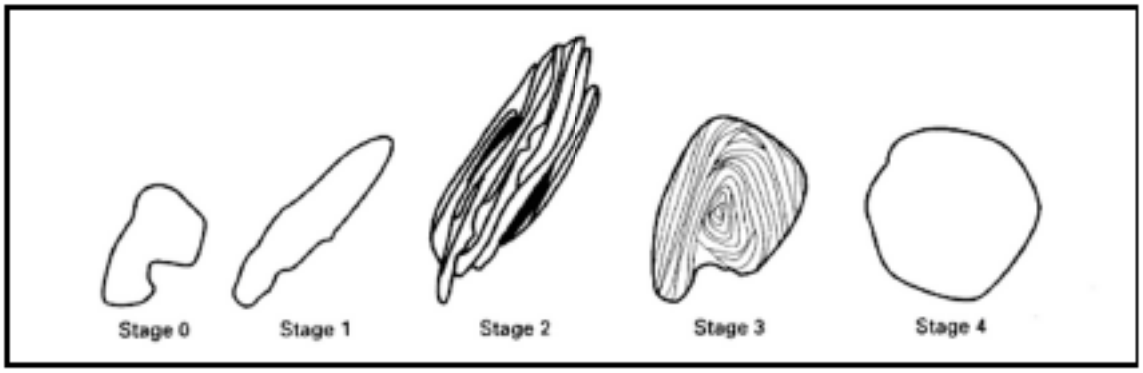


Figura 1.3. Esquema del cambio morfológico con el tiempo de molienda.

Las partículas de polvo de aluminio de partida son predominantemente de forma irregular y equiaxiales (*fase 0*). Al terminar el proceso de molienda se obtienen partículas de polvo relativamente esféricas y con simetría equiaxial (*fase 4*).

Para evitar la posible contaminación durante la molienda se deben utilizar vasijas y bolas de un material más duro que el que se pretende alear, con lo que se evita el desgaste y posterior incorporación a la molienda de pequeños fragmentos del material de las paredes del molino y de las bolas.

Al realizar un proceso de aleado mecánico se tiene que considerar que no existe un modelo teórico global, aunque se han realizado numerosos estudios exhaustivos,[3,4,5,6] en los que se ha intentado modelar variables tales como energía de colisión, velocidad de impacto e incrementos de temperatura asociados con las colisiones bola-polvo. Sin embargo, en muy pocos estudios se ha tratado como influyen en el propio proceso de molienda del polvo estas variables, con lo que se podrían optimizar los grandes tiempos de procesado.

Durante el aleado mecánico, se crean superficies frescas que pueden reaccionar con otros materiales presentes en el interior de la vasija o con la atmósfera de molienda. Cuando las partículas se sueldan entre si a través de estas superficies permiten el cambio en composición química del material. Sin embargo, para que estos cambios se produzcan, es necesario que haya un mínimo de energía durante la molienda. Por tanto, el tiempo de molienda para que se produzcan las reacciones necesarias o se consiga el tamaño final de las partículas productos viene determinado por una serie de variables principales de procesado que principalmente son: tipo de molino, relación de carga, velocidad de giro del rotor, temperatura de refrigeración, tamaño y densidad de las bolas, porcentaje de agente controlador del proceso, carga de alimentación y atmósfera.

Como se ha explicado en este apartado, durante el aleado mecánico se produce un cambio en el tamaño y en la morfología de las partículas de polvo, pero además se producen cambios físico-químicos con respecto al material de partida, y que son estudiados por la mecanosíntesis de materiales.

1.2 MECANOSÍNTESIS DE MATERIALES

La mecanosíntesis, o síntesis mecanoquímica, estudia los procesos químicos y físico-químicos que se producen durante el procesado mecánico de materiales. En 1989 se indicó por primera vez que el aleado mecánico podía usarse para la inducción de gran variedad de reacciones químicas sólido-sólido y sólido-gas. Aunque ya en los años 70 se realizaron estudios en Alemania por Naeser.[7]

La mayor parte de las reacciones activadas mecánicamente que se han estudiado consisten en la reducción de un óxido metálico, por un metal más activo, a su forma metálica pura. También se han reducido a metales puros, sulfuros y cloruros metálicos. [8,9] Además, el aleado mecánico también se ha usado para generar segundas fases por mecanosíntesis. Concretamente, se han sintetizado una gran variedad de carburos, nitruros, óxidos, boruros y fluoruros,[10,11] entre otros compuestos. La naturaleza nanocristalina de estas fases les proporciona características que mejoran notablemente las propiedades de los materiales donde se encuentran.

En el aleado mecánico la reacción se produce cuando se ponen en contacto las partículas de reactivo al soldarse los polvos. Al fracturarse las partículas aumenta el área de contacto y se crean superficies frescas de material ávidas de reaccionar, permitiéndose que, sin que los reactivos difundan a través de la capa de productos, la reacción progrese. Además, como consecuencia de la deformación mecánica y el refinamiento microestructural se introducen una alta densidad de defectos, lo que deriva en un aumento de la energía libre del sólido y la aceleración de los procesos de difusión. Por todo esto, se pueden producir reacciones a bajas temperaturas y sin aporte externo de calor mediante aleado mecánico, reacciones que en condiciones normales requieren de altas temperaturas para producirse.

1.3 REFUERZO POR DISPERSIÓN DEL ALUMINIO

El reforzamiento de materiales cristalinos se consigue dificultando el movimiento de dislocaciones, mediante la introducción de una serie de obstáculos. De este modo, la deformación de materiales, como consecuencia de su trabajo en frío, genera dislocaciones, aumentando la densidad de éstas en el material y obstaculizando su movimiento. Las distorsiones que, en la estructura del cristal, producen los átomos de *impurezas* formando soluciones sólidas, también son fuente de endurecimiento al igual que las partículas de segundas fases y los límites de grano. En el caso del aluminio y sus aleaciones la principal causa de reforzamiento es mediante dispersión de segundas fases, es decir partículas pequeñas de segundas fases dispersas en la matriz de Al, que pueden aumentar la resistencia del material incluso cuando su fracción de volumen es baja, ~1 %. Esto es así porque un agregado de átomos frena mejor el movimiento de una dislocación que un átomo de soluto aislado. A continuación se explica brevemente como se forman los dispersóides que esperamos encontrar en el aluminio aleado mecánicamente (Al AM) objeto de nuestro estudio:

a) Óxidos

En el caso de la molienda de polvos de aluminio, hay que tener en cuenta que la formación de alúmina es una reacción de oxidación metálica con una energía libre pequeña, de modo que la presencia de oxígeno durante la molienda de aluminio, incrementa su formación.[12]

Como ya se ha comentado las partículas soldadas al fracturarse dan lugar a nuevas superficies que, en poco tiempo, se cubren de una capa de óxido de 50-150 Å de espesor. Más tarde, cuando estas superficies se sueldan, la deformación provoca el desmenuzado de las frágiles películas de óxido que quedan embebidas en la matriz. El endurecimiento por dispersión, que presentan por ejemplo las partículas de polvo SAP "Sintered Aluminium Product" (aleaciones de alúmina (Al_2O_3) en aluminio), se revela claramente por sus 140 HV de microdureza frente a las 20-30 HV del Al elemental. Además, estas aleaciones son más resistentes a temperatura, debido a la estabilidad térmica de la alúmina, que permite frenar el crecimiento de grano de la matriz.

b) Nitruros

Actualmente se está estudiando el reforzamiento del aluminio con nitruros de aluminio mediante tres vías de aleado mecánico: mezclado y molienda de polvos de Al y AlN; molienda de polvos de Al elemental en presencia de urea; y en la que se centra este trabajo, molienda de polvos de Al elemental en atmósfera nitrurante.

En la bibliografía pueden encontrarse, principalmente, el uso de dos atmósferas nitrurantes. La primera de ellas es el empleo de N_2, lo que obliga a realizar la molienda a temperaturas criogénicas. La segunda, la utilizada en este trabajo, consiste en realizar la molienda en presencia de amoniaco gaseoso,[13] no siendo necesario recurrir a molienda a baja temperatura para conseguir su descomposición.

La formación de AlN, y de fases ricas en nitrógeno, transcurre en varias etapas a lo largo del procesado que se hace del polvo de aluminio: disociación del NH_3, adsorción y difusión del N, que ocurren durante la molienda, y formación de AlN, que se produce mayoritariamente durante la sinterización.

c) Carburos

Otro de los procedimientos utilizados para reforzar el aluminio por dispersión es la carburación: para que se produzca se suele añadir carbono o grafito a los polvo de Al. Durante la molienda se forman partículas muy finas de Al_4C_3 distribuidas homogéneamente en la matriz. El Al_4C_3 tiene gran dureza y resistencia, y es insoluble

en Al incluso a altas temperaturas, convirtiéndolo en un candidato ideal para reforzar materiales de uso a elevada temperatura. Hay que tener en cuenta que sólo una parte del carbono reacciona con el Al en la molienda, y debe completarse la reacción con un tratamiento térmico posterior.

1.4 SINTERIZACIÓN

La sinterización es un procesado térmico a partir del cual se forma una estructura sólida coherente mediante fenómenos de transporte de masa que ocurren mayoritariamente a escala atómica. Las uniones entre las partículas, que se producen durante la sinterización, mejoran muchas propiedades, con respecto a las de las partículas simplemente compactadas, incluyendo la resistencia, resistencia a la corrosión, ductilidad, y conductividad. [14]

Para que se produzca el proceso de unión es necesario calentar las partículas de polvo hasta una temperatura justo por debajo de su punto de fusión. Si la temperatura del tratamiento es inferior a la de fusión de todos los constituyentes de la masa de polvos, el proceso se denomina sinterización en fase sólida. Si la temperatura es lo suficientemente elevada como para que alguno de los constituyentes funda, la sinterización se lleva a cabo en presencia de un líquido, denominándose sinterización en fase líquida. En ambos casos, la fuerza promotora de la sinterización es la disminución de la energía superficial de las partículas, por medio de la reducción del área superficial.

En las probetas realizadas para este trabajo la sinterización que se produce es en fase sólida, ya que la temperatura de fusión del Al, que de los constituyentes de la masa de polvos es el elemento con menor temperatura de fusión, es 660 ºC, mientras que la temperatura de sinterización de los compactos es 650 ºC. Durante un proceso de sinterización en fase sólida se pueden distinguir tres etapas (*figura 1.4*):

1. **Etapa inicial**. La compactación de los polvos crea contactos entre las partículas, cuyo tamaño y número depende de la presión de compactación. En esta etapa dichos contactos crecen formando una especie de puentes, o cuellos, entre las partículas.

2. **Etapa intermedia**. Aunque en la etapa inicial de sinterización se produce una ligera densificación, la etapa intermedia es la más importante para esta propiedad, así como para el establecimiento de propiedades en el compacto

sinterizado. Durante esta fase, las partículas comienzan a perder su individualidad al crecer los cuellos interparticulares, de forma que se forma una red de poros. Esta porosidad se caracteriza por estar conectada con la superficie (porosidad abierta).

3. **Etapa final**. Comparada las etapas anteriores, la etapa final de sinterización en fase sólida es un proceso lento, ya que una vez alcanzado alrededor del 90 % de la densidad teórica, la porosidad se hace cerrada, y los poros tienden a la geometría esférica. En los casos en que se generen gases durante la sinterización, o bien parte de la propia atmósfera de sinterizado haya sido adsorbida durante las etapas inicial e intermedia, estos gases no podrán difundir a través del compacto, quedando atrapados en los poros e impidiendo la densificación del compacto. Si la sinterización se realiza en vacío, o si los gases atrapados pueden difundir con facilidad por la matriz sólida, se por la matriz sólida, se puede producir una densificación adicional.

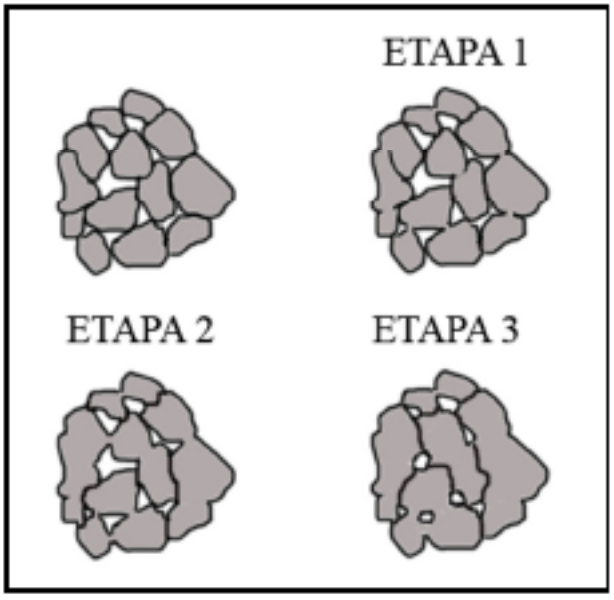


Figura 1.4. Esquema del proceso de sinterización en fase sólida.

[1] BENJAMIN, J.S. "Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying" Met. Trans. A-Phys. Met. Mater. Sc., 1(10); 2943-2951, (1970).

[2] LEE, P.Y.; YANG, J.L. and LIN, H.M. "Amorphization behaviour in mechanically alloyed Ni-Ta powders" J. Mater. Sci., 33 (1); 235-239, (1998).

[3] DAVIS, R.M.; McDERMOTT, B. and KOCH, C.C. "Mechanical Alloying of Brittle Materials" Met. Trans. A-Phys. Met. Mater. Sc., 19; 2867-2874, (1988).

[4] MAURICE, D.R. and COURTNEY, T.H. "Modeling of mechanical alloying: part I. deformation coalescence, and fragmentation mechanisms" Metall. Mater. Trans. A, 25 (1); 147-158, (1994).

[5] MAURICE, D.R. and COURTNEY, T.H. "Modeling of mechanical alloying: Part II. Development of computational modeling programs" Metall. Mater. Trans. A, 26 (9); 2431-2435, (1995).

[6] MAURICE, D.R. and COURTNEY, T.H. "Modeling of mechanical alloying: Part III. Applications of computational programs" Metall. Mater. Trans. A, 26 (9); 2437-2444, (1995).

[7] NAESER, G. "Mechanical activation of solid materials and its technological significance" Int. J. Powder Metall., 6 (2); 3-11, (1970).

[8] SCHAFFER, G.B. and McCORMICK, P.G. "Displacement reactions during mechanical alloying" Metall. Mater. Trans. A, 21 (10); 2789-2794, (1990).

[9] DING, J.; TSUZUKI, T.; MCCORMICK, P.G. and STREET, R. "Ultrafine Cu particles prepared by mechanochemical process" J. Alloy. Compd., 234 (2); L1-L3, (1996).

[10] PARDAVI-HORVATH, M. and TAKACS, L. "Magnetic nanocomposites by reaction milling" Scr. Metall. Mater., 33; 1731-1740, (1995).

[11] MATTEAZZI, P.; BASSET, D.; MIANI, F. and CAËR, G.L "Mechanosynthesis of nanophase materials" Nanostruct. Mater., 2; 217-229, (1993).

[12] WEFERS, K. and CHANAKYA, M. "Oxides and hydroxides of aluminium" ALCOA technical paper, 19, (1987).

[13] CINTAS, J.; CUEVAS, F.G.; MONTES, J.M.; HERRERA, E.J. "High-strenght PM aluminium by milling in ammonia gas and sintering" Scripta Mater., 53; 1165-1170, (2005).

[14] GERMAN, R.M. "Sintering Theory and Practice" ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, (1996).

CAPÍTULO 2

Objetivos

Teniendo en cuenta la importancia que tiene la pulvimetalurgia en industrias como la automovilística o la aeroespacial, y de las mejoras en las propiedades tecnológicas y mecánicas de las piezas fabricadas a partir del aluminio aleado mecánicamente en presencia de una atmósfera nitrurante, en el presente trabajo se han marcado los siguientes objetivos:

1) Estudio mediante difracción de rayos X de polvos de aluminio sometidos a un proceso de aleado mecánico en vacío y en atmósferas con diferentes concentraciones de amoniaco.

2) Estudio mediante difracción de rayos X de los compactos sinterizados fabricados a partir de los polvos de aluminio obtenidos en el apartado anterior.

3) Cuantificación mediante el análisis Rietveld de las distintas fases presentes en las muestras citadas en los apartado 1) y 2) de esta sección.

4) Estudio de las principales propiedades mecánicas para los compuestos en verde y sinterizados, haciendo hincapié en aquellos factores que puedan afectarlas para poder diseñar nuevos procedimientos de mejora.

5) Estudio in-situ de la formación de segundas fases dispersoras en aleaciones metálicas. Para ello se hará uso del nuevo difractómetro del Laboratorio de Rayos X del CITIUS, D8C, con la cámara XRK 900, donde se simulará el proceso de sinterización de los compactos en el horno.

CAPÍTULO 3

Metodología experimental

En este capítulo se describen las características principales de los materiales de partida utilizados. Asimismo, se detallan cada una de las técnicas experimentales empleadas a lo largo del presente trabajo.

3. 1 MATERIALES DE PARTIDA

El material base utilizado para fabricar las diferentes muestras estudiadas en este trabajo es el polvo de aluminio de pureza superior al 99,7 %, suministrado por la empresa alemana ECKART-WERKE. En un estudio previo, realizado por el grupo Metalurgia e Ingeniería de los Materiales de la Universidad de Sevilla, se obtuvo que el 99,4 % de las partículas tienen un tamaño menor de 125 μm, con un tamaño medio de partícula algo menor de 44 μm.

Las moliendas se han realizado en vacío y en mezclas de metano y amoniaco en diferentes proporciones. Estos últimos gases proporcionados por AIR LIQUIDE. El amoniaco, con una pureza mayor del 99,96%, se tratará de descomponer durante la molienda, y así incorporar nitruros en la matriz de aluminio. Estos nitruros dispersos, podrían mejorar notablemente las propiedades mecánicas del aluminio. El metano utilizado para realizar las mezclas con amoniaco tiene una pureza mayor del 99,95 %.

Como agente controlador del proceso (ACP), y para lubricación de las paredes de las matrices en el proceso de prensado, se ha utilizado una cera orgánica en forma de micropolvo ($H_{35}C_{17}CONHC_2H_4NHCOC_{17}H_{35}$) de CLARIANT. Esta cera se utiliza de manera rutinaria en la pulvimetalurgia convencional, además de por sus buenas propiedades como lubricante, porque se quema en su totalidad por debajo de 500ºC, sin depositarse en las paredes del horno. El ACP de molienda ayuda a controlar el tamaño medio de partícula de los polvos molidos, ya que dificulta la soldadura de las partículas de polvo entre ellas, y con las paredes de la vasija.

3. 2 PROCESADO PRIMARIO. MOLIENDA

Como se ha explicado en el capítulo 1, se ha optado por el proceso de aleado mecánico para procesar el polvo de aluminio.

El molino empleado, de la casa UNION PROCESS, consta de un motor de eléctrico de 1/4 HP con variador continuo de velocidad entre 0 y 650 rpm. La vasija, de acero inoxidable, tiene una capacidad de 1400 cm^3 y está refrigerada mediante una camisa. El agitador es de acero inoxidable y los brazos son de *colmonoy* (Ni-17Cr-3Fe). Se empleó una relación de carga 50:1, 72 g de polvo y 3600 g de bolas, a la que se le añadía un 3% de ACP. En la molienda se han utilizado bolas de acero al cromo níquel con un diámetro de 4.65 mm y una densidad de 7,9 g/cm^3, empleadas en rodamientos. La velocidad y tiempo de molienda empleados fueron 500 rpm y 10 h respectivamente.

Como se indicó con anterioridad, se han utilizado diferentes atmósferas de molienda- En la *tabla 3.1* se recogen las diferentes moliendas realizas, junto a con las designaciones empleadas para referirnos a ellas. Para realizar las mezclas de los diferentes gases empleados en las moliendas de atmósfera controlada se ha empleado un pulmón de acero. Con la mezcla gaseosa contenida en el pulmón se llena la vasija, a la que previamente se le hace vacío (5 Pa). Este proceso se repite tres veces a fin de asegurar que la composición del gas en la vasija es exactamente la deseada.

A modo de resumen, en la *tabla 3.2* quedan reflejadas las condiciones genéricas en las que se han llevado a cabo las moliendas.

Tabla 3.1. Moliendas en atmósfera de amoniaco y metano.

Designación	Atmósfera
Al AM-V	vacío
Al AM-5A	5% NH_3 + 95% CH_4
Al AM-10A	10% NH_3 + 90% CH_4
Al AM-25A	25% NH_3 + 75% CH_4
Al AM-50A	50% NH_3 + 50% CH_4
Al AM-100A	100% NH_3

Tabla 3.2. Condiciones de molienda del polvo.

Volumen de la vasija	1400 cm^3
Razón de carga = Bolas / Polvo	50:1
Bolas empleadas	Acero
Masa de polvo	72 g
ACP	3 %
Velocidad del rotor	500 rpm
Atmósfera de molienda	Vacío, CH_4 y NH_3 en proporciones variables
Refrigeración	Agua a 28 ºC
Tiempo de molienda	10 h

3. 3 PROCESADO SECUNDARIO. CONSOLIDACIÓN

La gran tendencia a la oxidación del aluminio hace que se rodee de una capa de Al_2O_3. Debido a la estabilidad y densidad de esta capa de óxido, el procesado pulvimetalúrgico de aluminio suele ser complicado. El esquema del proceso seguido en este trabajo se muestra en la *figura 3.1*, y consiste en un ciclo simple de prensado en frío, seguido de un proceso de sinterización en vacío (5 Pa).

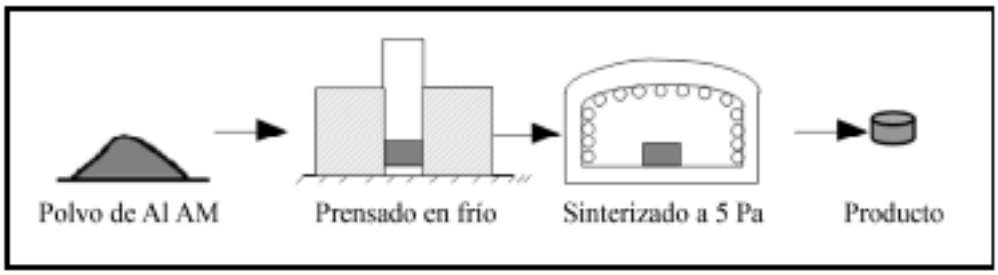


Figura 3.1. Esquema del procesado de polvos de aluminio empleado es este trabajo.

Para la compactación, se ha empleado una máquina universal de ensayos SUZPECAR MUE-60 con control automático. Se han fabricado compactos de 4 g de masa, de tipo cilíndrico y con forma de probeta de tracción plana. Se presentan en la *figura 3.2* los esquemas de los mismos con sus dimensiones aproximadas.

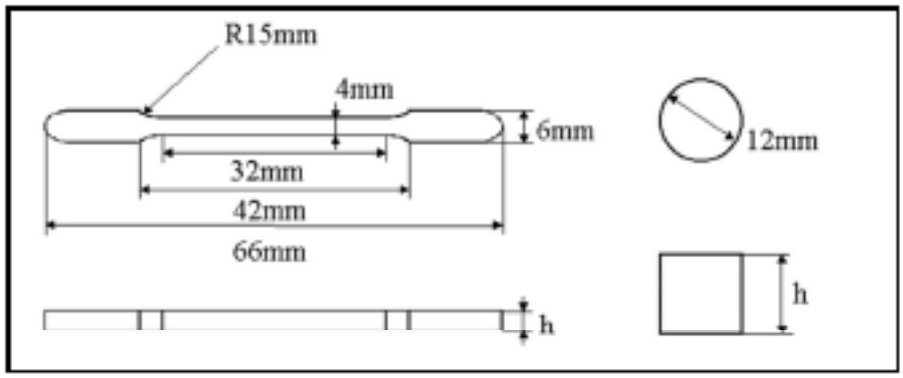


Figura 3.2. Tipos de compactos fabricados.

Como lubricante se ha empleado una suspensión a base de acetona y cera orgánica, idéntica a la empleada como agente controlador del proceso durante la molienda de los polvos. Tras la lubricación y el llenado de la matriz con los polvos a consolidar, se aplicó carga con una velocidad de 588 N/s para el caso de probetas cilíndricas, y 1078 N/s para el caso de probetas de tracción. Una vez alcanzada la presión final se mantuvo la carga aplicada durante dos minutos, transcurridos los cuales, se procedió a la descarga y extracción del compacto.

Para la sinterización de los compactos, se ha usado un horno de tubo horizontal LINDBERG de 12 kW de potencia. Sus resistencias son de carburo de silicio, e incorpora un controlador de temperaturas programable EUROTHERM. Dicho controlador está conectado a un termopar, que se introduce dentro del horno mediante una varilla unida a la tapadera de la boca de carga. El tubo del horno está construido en acero AISI 304 y la refrigeración de sus extremos se realiza con agua. Una bomba rotativa TELSTAR 2G6 de 6 m^3/h conectada al horno, ha asegurado un vacío de 5 Pa durante todo el proceso de sinterizado.

Los compactos se colocan sobre un portamuestras de acero inoxidable constituido por dos placas paralelas separadas una distancia de 20 mm. Un termopar colocado en el portamuestras asegura el control de la temperatura en cada instante. El ciclo de sinterizado empleado en este trabajo consta de un calentamiento a 650 ºC durante una hora, seguido de enfriamiento en el horno hasta 200 ºC, para terminar el enfriamiento al aire. La rampa de temperatura aplicada en este tipo de sinterización es detallada en la *figura 3.3*.

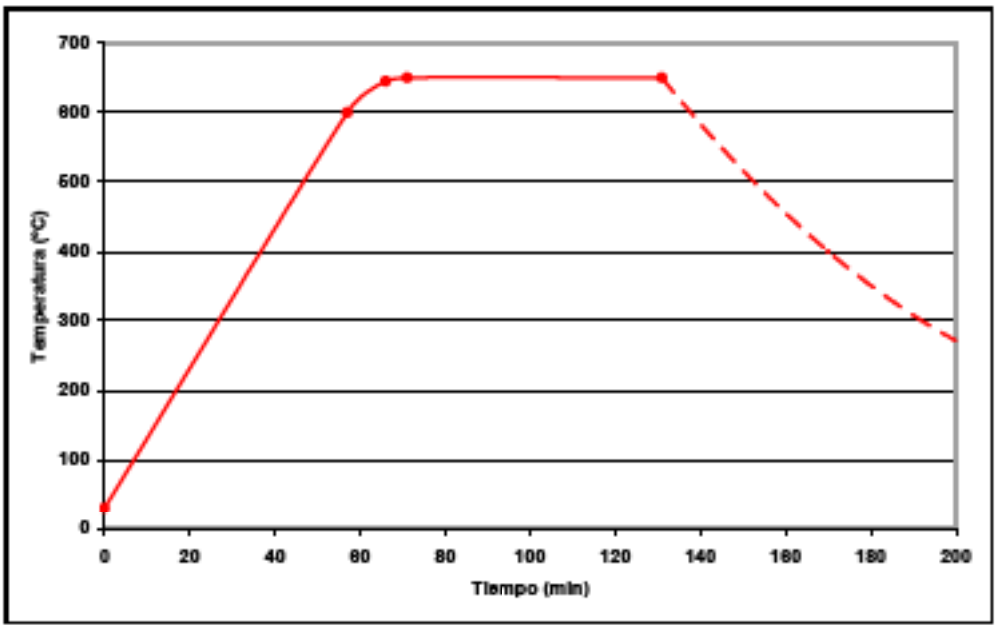


Figura 3.3. Programa de sinterización a 650ºC durante 1 hora.

3. 4 CARACTERIZACIÓN MEDIANTE DRX

En este trabajo se han caracterizado todas las muestras mediante difracción de rayos X, técnica no destructiva ampliamente utilizada para la caracterización de materiales cristalinos. Entre sus principales usos se encuentra la identificación de fases, análisis cuantitativo y la determinación de imperfecciones estructurales.

Los difractogramas de las muestras en polvo y de sus compactos sinterizados, se obtuvieron con un difractómetro de polvo θ:2θ con geometría Bragg-Brentano, de la marca BRUKER (modelo D8 Advance con Intercambiador de muestras (D8I)), con anticátodo de Cu, utilizando un mocromador de grafito en el haz difractado. Las muestras fueron rodadas a 40kV y 40mA, en el rango de ángulos de 10º a 120º, con un paso de 0,02º y un tiempo de adquisición por paso de diez segundos.

El análisis cualitativo de las fase presentes en las muestras se ha realizado con la aplicación EVA® del paquete DIFFRACC PLUS®, suministrado por BRUKER.

La cuantificación de las diferentes fases que componen las muestras se puede realizar mediante el método de Rietveld, que se basa en el ajuste de un difractograma experimental por el método de mínimos cuadrados, hasta obtener la mínima diferencia entre el patrón experimental y el calculado. Para la construcción de este difractograma teórico, se tienen en cuanta aspectos instrumentales (cero del equipo, aberraciones,…), microestructurales (concentraciones, tamaño de cristalita, microdeformaciones,…) y estructurales (grupo espacial, factores térmicos,…). Sin embargo, al no poder localizar los datos estructurales de las segundas fases que van a aparecer en los compactos sinterizados, no se ha podido realizar una cuantificación mediante este método.

Se ha optado por un análisis semicuantitativo mediante el método de las Intensidades Relativas de Referencia (RIR) generalizado, también conocido como modelo basado en parámetros fundamentales. El método RIR generalizado consiste en un ajuste global del difractograma experimental empleando el patrón PDF y un modelo empírico para la forma de pico, empleando para ello los coeficientes RIR (I/Icor) de cada fase y la hipótesis de que la suma de todas las concentraciones es igual a 100%.

Con un ajuste LeBail se obtiene el tamaño de los *dominios de difracción*, y no el tamaño de *cristalito*, ya que para ello se necesitaría conocer la forma de éste. Además, estudios previos basados en la experiencia demuestran que el tamaño de los dominios de difracción no se puede comparar con el tamaño de grano obtenido por otras técnicas de caracterización, como por ejemplo la microscopia electrónica de barrido. El método LeBail, a diferencia del método Rietveld, no hace un refinamiento estructural, sino que sólo refina las dimensiones de los parámetros de red.

Uno de los objetivos de este trabajo es, tal y como se explicó en el capítulo 2 de esta memoria, el estudio in-situ de la formación de segundas fases dispersoras en los compactos sinterizados. Para ello, se fabricaron dos compactos de un milímetro de espesor a partir de los polvos de aluminio aleados mecánicamente en una atmósfera de amoniaco y en vacío.

Los difractogramas de estas muestras fueron obtenidos con un difractómetro de la marca BRUKER (modelo D8 Advance con Cámara de tratamientos (D8C)). Este equipo posee una configuración con un sistema de espejos Göbel y un detector en línea

modelo VANTEC, accesorios indispensables para la realización de las medidas propuestas. El sistema de espejos transforma el haz cónico de salida del tubo de rayos X en un haz paralelo, reduciendo la componente principal de la radiación Cu K_β, por un lado, y eliminando aberraciones en las posiciones de los picos ocasionadas por las características topográficas del sistema de estudio, por otro. El detector múltiple recibe información simultánea de un arco de ángulo de hasta 12° 2θ, lo cual permite una adquisición muy rápida de datos y posibilita la realización de estudios estructurales en tiempo real.

Una vez instalada la cámara de alta temperatura XRK 900 de ANTON PAAR se realiza una alineación previa del sistema siguiendo el protocolo normalizado de trabajo del Laboratorio de Rayos X del CITIUS.[i,ii] Las muestras se midieron durante la rampa de sinterizado descrita en el *apartado 3.3*, a 40kV y 50mA, en el rango de ángulos de 30° a 42°, con un paso de 0,02° y un tiempo de adquisición por paso de un segundo.

3. 5 EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS

Como se ha explicado en el capítulo 1, al sinterizar los compactos se forman partículas de segundas fases a partir de elementos disueltos durante la molienda. Estas segundas fases van a influir en gran medida en el comportamiento mecánico de los compactos, por lo que su estudio es fundamental para la mejor comprensión del material.

Para cada uno de los tipos de polvo producidos, se han fabricado compactos de de tipo cilíndrico (para determinación de densidad relativa y dureza) y otro de tracción (para dicho ensayo).

Se detallan, a continuación, las propiedades medidas y ensayos realizados en cada tipo de probeta, tras la etapa de prensado como la de sinterizado:

a) Densidad relativa

A fin de poder comparar las propiedades relacionadas con la densidad (evolución, porosidad, etc.), se ha calculado la densidad relativa, ρ_{rel}, de los compactos cilíndricos en cada tipo de material.

$$\rho_{rel}[\%] = 100\frac{\rho_{ap}}{\rho_{abs}}$$

La densidad aparente (ρ_{ap}) se ha calculado a partir de la masa, altura y diámetro medio del compacto. La densidad absoluta (ρ_{abs})

b) Dureza Brinell

La dureza Brinell ha sido medida tanto tras la etapa de prensado, como después del sinterizado utilizando la máquina universal de ensayos de dureza EMCO-M4U-025. Las medidas se han llevado a cabo según las consideraciones de la norma MPIF Standar 43 "Determination of the apparent hardness of powder metallurgy products",[iii] y las correspondientes ASTM E 10 [iv] y UNE-EN ISO 6506-1:2000.[v] El indentador ha sido una punta esférica de carburo de wolframio de 2,5 mm de diámetro. En función de la dureza del material, se han aplicado cargas de 31,25 kg y 62,5 kg, las cuales, junto con el penetrador de 2,5 mm de diámetro, dan lugar a medidas de dureza HB5 y HB10, respectivamente. Las medidas se han realizado usando las dos bases de los compactos cilíndricos, una para la medida de dureza tras el prensado, y la otra en los compactos sinterizados.

c) Microdureza Vickers

La microdureza Vickers ha sido medida tras la etapa de sinterizado utilizando un un durómetro ZWICK 3212 001 con un dispositivo para cargas menores de 0.2 kg, un ocular de 10X y tres objetivos de 10X, 40X y 60X. Se ha utilizado un penetrador piramidal de diamante (ángulo de 136° entre caras opuestas) sobre la superficie del material aplicando una carga de 0,02 kg (HV_{20}). Con ayuda de un dispositivo micrométrico adaptado a un microscopio óptico se mide la diagonal de la huella *d*, tomándose como valor de microdureza el correspondiente a la presión de equilibrio del penetrador sobre el material, calculado mediante:

$$HV_{20}\left[kp/mm^2\right] = 1854'4\,\frac{P[g]}{d^2[\mu m]^2}$$

d) Ensayo de tracción

Para la realización del ensayo de tracción se ha empleado una máquina universal de ensayos INSTRON 5505, con célula de carga de 100 kN, dotada de las correspondientes mordazas para el ensayo de tracción. El control del ensayo ha sido por carga, fijando una velocidad de 100 N/s. La máquina universal está controlada mediante un PC, a través del software suministrado por la empresa fabricante del equipo de ensayo. Además del control, los programas se encargan de la captura y análisis de los datos resultantes de la experiencia.

[i] PNT.D8C.05-REV.00 "Alineación vertical de la cámara XRK 900". Laboratorio de Rayos X, CITIUS.

[ii] PNT.D8C.06-REV.00 "Alineación del cero de la cámara XRK 900". Laboratorio de Rayos X, CITIUS.

[iii] MPIF Standar 43. "Determination of the apparent hardness of powder metallurgy products" Standar test methods for metal powders and powder metallurgy products, MPIF, Princeton, New Jersey, USA, (2002).

[iv] ASTM E 10-01. "Standard Test Method for Brinell Hardness of Metallic Materials" Annual Book of ASTM Standards, 03.01, Philadelphia, USA, (2003).

[v] UNE-EN ISO 6506-1:2000. "Materiales metálicos. Ensayo de dureza Brinell" AENOR, España, (2002).

CAPÍTULO 4

Resultados y discusión

En la molienda mecánica de polvos en presencia de ciertas sustancias químicas, además de producirse cambios en la granulometría y morfología de las partículas sólidas, también se pueden formar soluciones sólidas sobresaturadas o compuestos que no deberían formarse a la temperatura nominal a la que se produce la molienda. Así, por ejemplo, se ha descrito en la bibliografía la nitruración parcial del aluminio por molienda de alta energía en presencia de nitrógeno gaseoso o líquido. La presencia y concentración de los distintos compuestos, o segundas fases, deben afectar a las propiedades tecnológicas y mecánicas de las piezas fabricadas a partir del aluminio nitrurado.

En este capítulo se muestran los resultados experimentales de los distintos ensayos realizados para la elaboración de este trabajo, y que han sido descritos en el capítulo 3 de esta memoria.

4.1 CARACTERIZACIÓN

Para comprobar las diferencias existentes entre un polvo de aluminio molido mecánicamente en atmósfera nitrificante (Al AM-100A) y otro molido en vacío (Al AM-V), se realizó una caracterización mediante difracción de rayos X para ambos casos (*figura 4.1*). Posteriormente se realizó otro análisis de difracción de rayos X (*figura 4.2*) a dos compactos, Al AM-100A-650 y Al AM-V-650, fabricados a partir de estos polvos según el procesado secundario de consolidación descrito en el capítulo 3.

En el caso de los polvos, tras la molienda no se aprecian diferencias, ya que en sus difractogramas sólo se observan los picos de difracción del aluminio (*figura 4.1*). Sin embargo, tras la sinterización (*figura 4.2*), se observan pequeños picos de difracción correspondientes a segundas fases de oxinitruros, oxicarbonitruros, óxidos y carburos de aluminio.

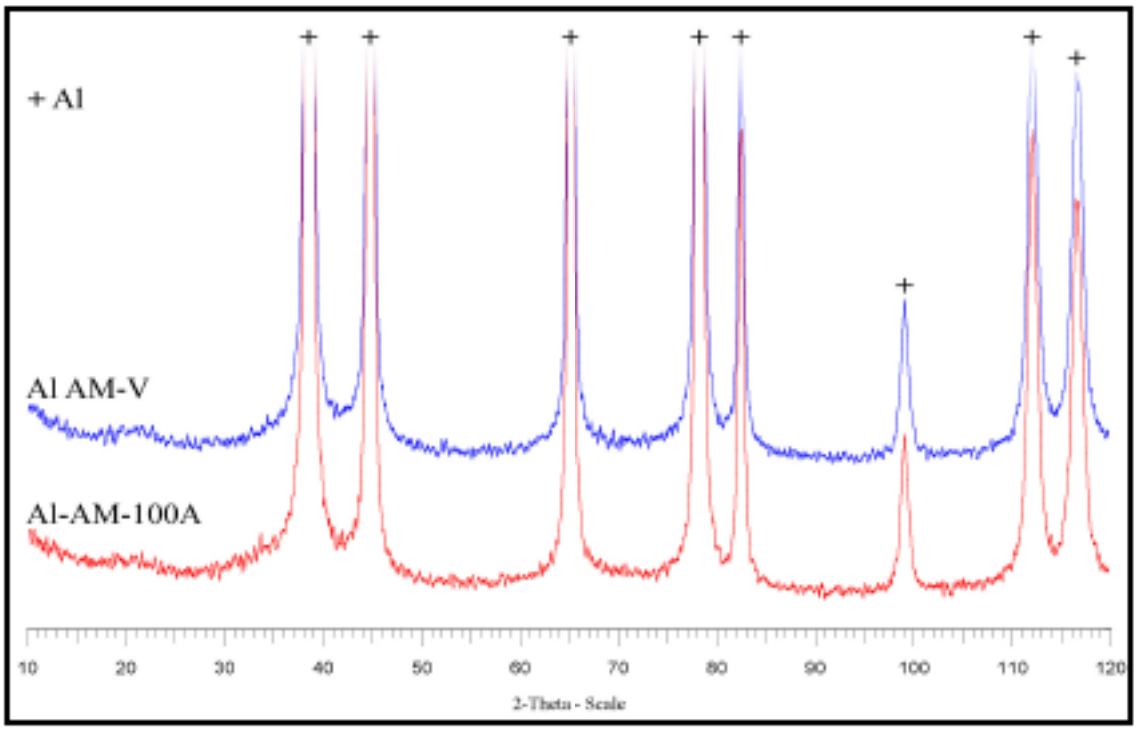


Figura 4.1. Difractogramas de los polvos Al AM-100A (rojo) y Al AM-V (azul).

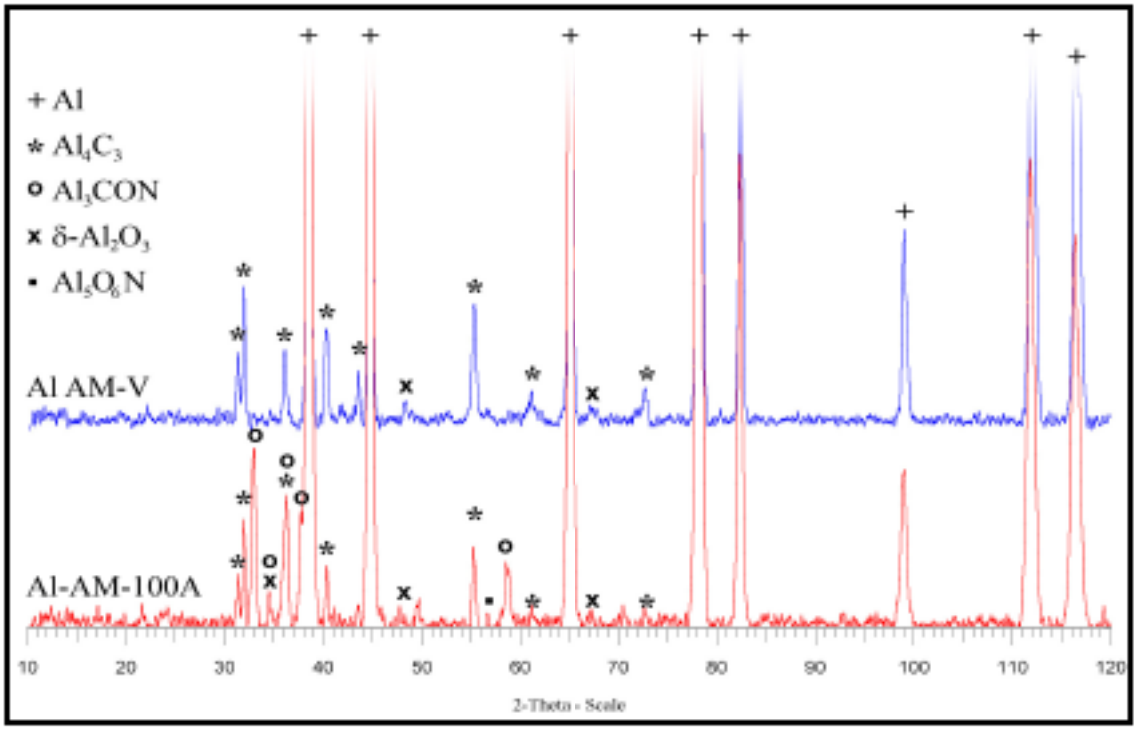


Figura 4.2. Difractogramas de los sinterizados Al AM-100A-650 (rojo) y Al AM-V-650 (azul).

Es interesante observar que el carburo de aluminio, presente en una cantidad apreciable en el sinterizado Al AM-V-650, aparece en menor proporción en Al AM-100A-650. Esta fase es sustituida por oxicarbonitruros (Al_3CON) y, en mucha menor proporción, por oxinitruros (Al_5O_6N). Incluso no se puede descartar, en esta fase del estudio, la presencia de nitruro de aluminio (AlN), cuyos picos de difracción teóricos se solapan con los del aluminio.

La contribución de las diferencias microestructurales existentes entre los compactos sinterizados de polvos molidos en amoniaco y en vacío pueden contrastarse en la *tabla 4.1*, donde se comparan distintas propiedades mecánicas de ambas muestras.

El compacto sinterizado Al AM-100A-650 tiene una densidad relativa de casi el 100%, mientras que el compacto sinterizado Al AM-V-650 apenas supera el 96%. Además. El tamaño de los *dominios de difracción* del aluminio es mucho menor en el caso del sinterizado de polvo molido en atmósfera de NH_3 que en vacío (70,7 nm frente a 172,6 nm). La total densificación de los compactos Al AM-100A-650, y principalmente su menor tamaño de grano, al limitar la existencia de concentradores de tensión en los bordes de los poros y uniformizar la distribución de la misma en el volumen del compacto, da lugar a una importante mejora en la resistencia a la tracción,

Con respecto a la dureza, el compacto sinterizado Al AM-100A-650 supera ampliamente la del mismo compacto en verde (163 frente a 110), mientras que la del material Al AM-V sinterizado y en verde la diferencia es sólo de 10 HB. Este notable incremento puede deberse, además de a la excelente sinterabilidad de los polvos molidos en amoniaco, a la acción de los nuevos dispersóides (nitruros), que dificultan el crecimiento de grano del material durante la sinterización.

Tabla 4.1. Propiedades de compactos en verde y sinterizados, de polvos molidos en NH_3 y vacío.

	Al AM-100A (verde)	Al AM-100A-650	Al AM-V (verde)	Al AM-V-650
Ø Dom. DRX, nm	30,5	70,7	30,9	172,6
Densidad rel., %	87,2	99,9	88,2	96,3
Densificación, %	99,9		68,6	
MicrodurezaHV20	-	105	-	67
Dureza HB	110	163	85	95
Lím. elástico,MPa	-	438	-	261
Resistencia, MPa	-	515	-	300

Después de comprobar como los polvos molidos en atmósfera de amoniaco dan lugar a unos compactos sinterizados con mejores propiedades mecánicas que los fabricados a partir de molienda en vacío, la hipótesis de trabajo es que la cantidad de amoniaco que tenga la atmósfera en la que se muelen los polvos de aluminio dará lugar a distintas proporciones de nitruros, que a su vez afectarán también a las propiedades mecánicas de los sinterizados a partir de ellos. Para comprobarlo se prepararon moliendas de polvos de aluminio en distintas atmósferas (*tabla 4.2*), mezclas de amoniaco y metano. Según estudios previos realizados[1], a todos los efectos el metano se puede considerar que se comporta como un gas inerte.

Tabla 4.2. Moliendas en atmósfera de amoniaco y metano.

Designación	Atmósfera
Al AM-V	vacío
Al AM-5A	5% NH_3 + 95% CH_4
Al AM-10A	10% NH_3 + 90% CH_4
Al AM-25A	25% NH_3 + 75% CH_4
Al AM-50A	50% NH_3 + 50% CH_4
Al AM-100A	100% NH_3

4.2 CUANTIFICACIÓN DE LAS SEGUNDAS FASES

En este apartado se realiza un estudio semicuantitativo de las segundas fases presentes en los distintos compactos sinterizados, para poder relacionar las distintas proporciones de las segundas fases con las propiedades mecánicas de los mismos.

Como se ha comentado anteriormente cabe esperar la presencia de nitruro de aluminio (AlN), pero al solapar los picos de esta fase con las propias del aluminio, su cuantificación se hace difícil. Para solventar este problema se han ajustado matemáticamente unos difractogramas teóricos con concentraciones conocidas distintas de Al y AlN (0, 10, 25, 50, 75, 90 y 100% de AlN). Representando la concentración de AlN frente a la intensidad relativa entre los dos picos más intensos del Al y AlN, situados a 38º y 45º aproximadamente (*figura 4.3*), se obtiene una curva a partir de la

cual se puede calcular semicuantitativamente la concentración de nitruro de aluminio. En la *tabla 4.3* se muestra los valores obtenidos.

Tabla 4.3. Valores teóricos de intensidades de picos de difracción, para cálculo semicuantitativo de la concentración de nitruro de aluminio.

% Teórica de AlN	Intensidad ($\theta \approx 38°$)	Intensidad ($\theta \approx 45°$)	Intensidad relativa ($I_{38°}/I_{45°}$)
0	1,00	0,46	2,17
10	0,91	0,46	1,98
25	0,78	0,48	1,63
50	0,58	0,62	0,94
75	0,41	0,80	0,51
90	0,33	0,92	0,36
100	0,29	1,00	0,29

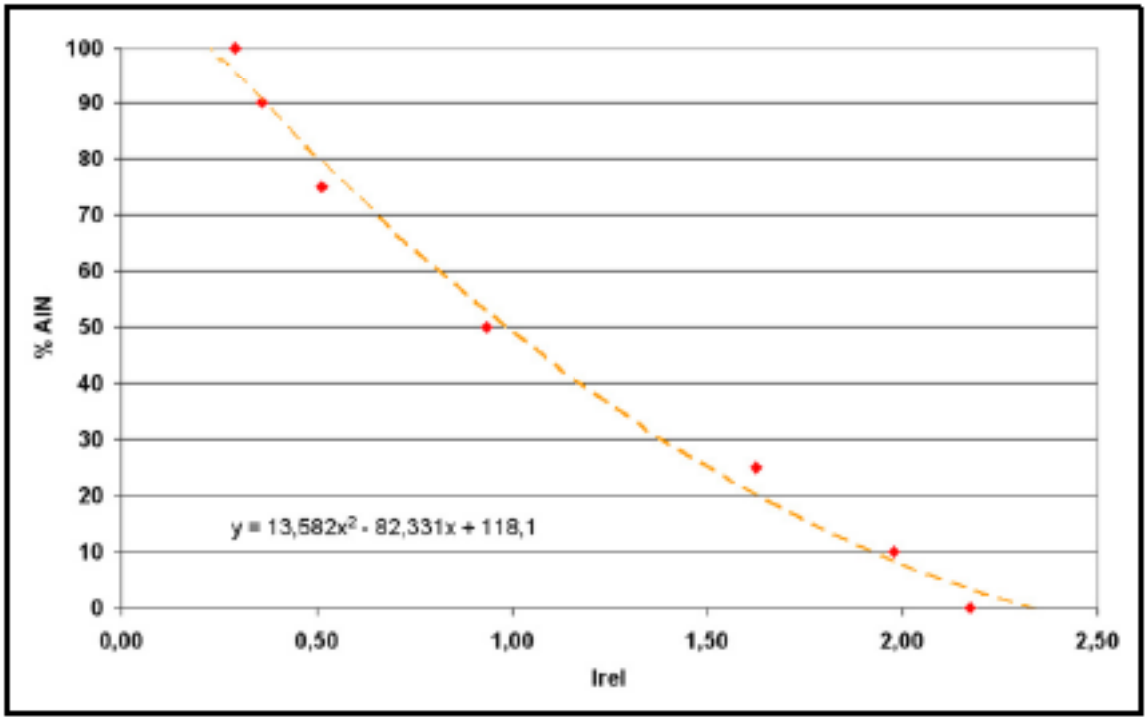


Figura 4.3. Curva teórica para el cálculo semicuantitativo de la concentración de AlN.

Realizando un ajuste de mínimos cuadrados de los datos experimentales, se puede obtener una fórmula semiempírica que sirve para conocer la concentración de nitruro de aluminio para todas las muestras de polvos molidos en distintas atmósferas, y para sus compactos sinterizados. Para ello se ha calculado la intensidad relativa entre los

picos de difracción más intensos del aluminio ($I_{rel} = I_{38°}/I_{45°}$). Sustituyendo este valor de intensidad relativa en la ecuación semiempírica, anteriormente mencionada, se obtiene la proporción de AlN presente en cada muestra. Después de analizar todas las muestras, la concentración de AlN que para todas ellas que se obtiene es negativa, lo cual indica que la posible proporción de esta fase se encuentra por debajo del límite de detección. Por ello supondremos que en las muestras no se ha formado AlN.

Para observar cómo evoluciona la presencia y concentración de las segundas fases, al aumentar la concentración de amoniaco en la molienda de los polvos de aluminio, basta con observar los rangos de ángulo en los que aparecen los picos de difracción de dichas fases. En la *figuras 4.4* se muestran los rangos de 30º a 37º y de 54º a 61º para los compactos sinterizados.

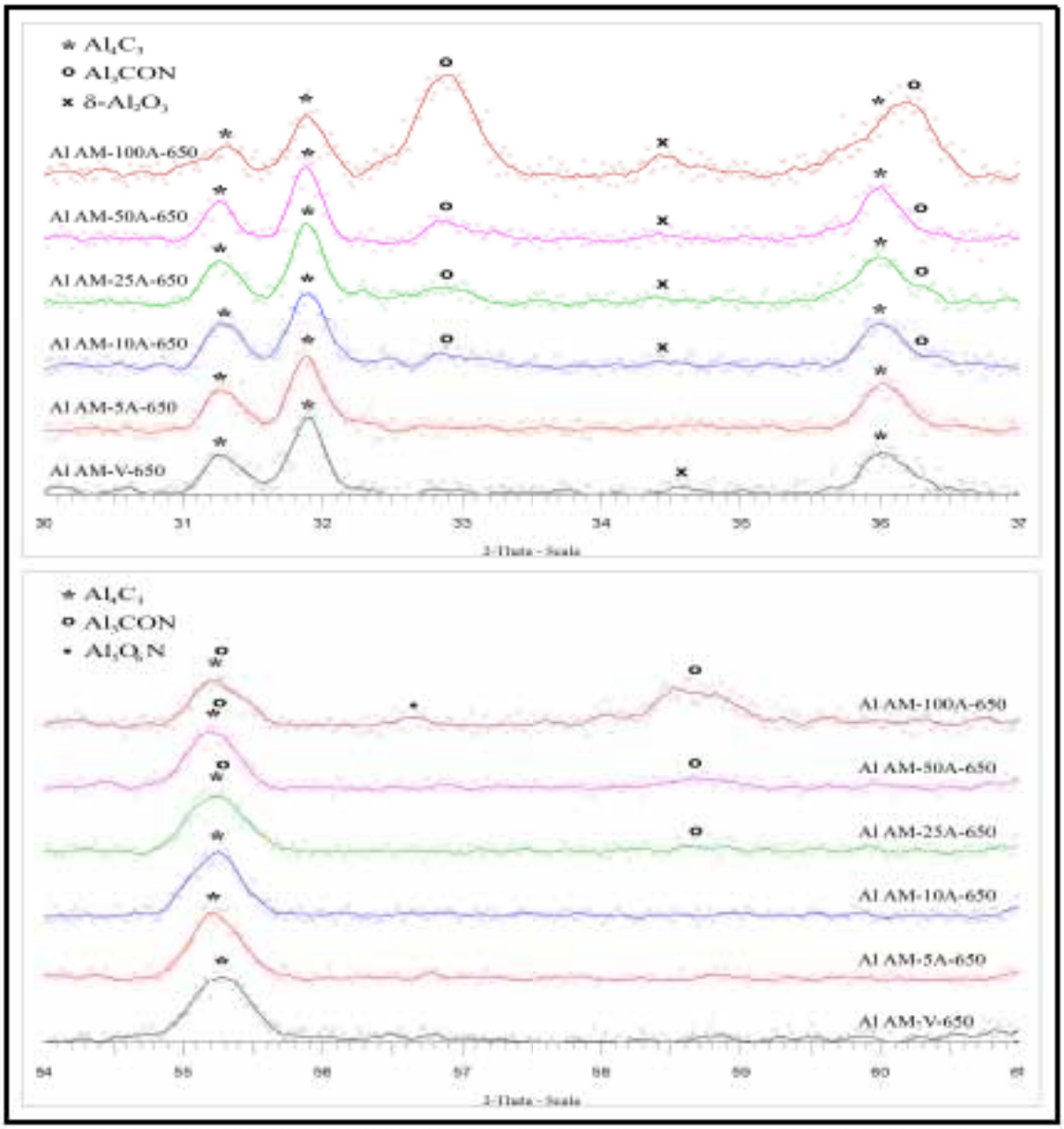


Figura 4.4. Comparativa de difractogramas de los distintos compactos sinterizados.

El oxinitruro de aluminio (Al_5O_6N) sólo es apreciable en la muestra Al AM-100A-650, además la intensidad de su único pico independiente (~56,5º) es muy baja, por lo que se asume que su proporción es casi nula. Se observa además, que las intensidades de los picos de carburo de aluminio (Al_4C_3) disminuye, y las de los pico de oxicarbonitruro de aluminio (Al_3CON) aumentan, al hacerlo la cantidad de amoniaco en la atmósfera de molienda.

Para realizar un análisis semicuantitativo de las concentraciones de las distintas fases presentes se ha utilizado la aplicación EVA® del paquete DIFFRACC PLUS®. Se ha realizado un ajuste de los difractogramas adquiridos, para cada uno de los compactos sinterizados, mediante una aproximación de parámetros fundamentales. Las fases que se han considerado presentes en las muestras para poder realizar este análisis semicuantitativo son: Al, Al_3CON, Al_4C_3 y δ-Al_2O_3. Los valores de las concentraciones de cada fase se muestran en la *tabla 4.4*.

Tabla 4.4. Análisis semicuantitativo de las fases presentes en los compactos sinterizados.

Designación	% Al	% Al_3CON	% Al_4C_3	% δ-Al_2O_3
Al AM-V-650	90,8	-	6,7	2,5
Al AM-5A-650	91,0	-	6,5	2,5
Al AM-10A-650	91,3	-	6,2	2,5
Al AM-25A-650	91,0	0,5	5,9	2,6
Al AM-50A-650	90,0	1,9	5,5	2,6
Al AM-100A-650	87,5	6,0	3,6	2,9

En la *figura 4.5* se han representado las concentraciones de las segundas fases presentes en las muestras con respecto a la concentración de amoniaco utilizada durante el proceso de aleado mecánico de los polvos de aluminio. Se observa un comportamiento lineal en el decrecimiento de la concentración de carburo de aluminio al aumentar la concentración de amoniaco en la molienda. La cantidad de alúmina puede considerarse que prácticamente no se ve influenciada por la cantidad de amoniaco empleada. Cabe destacar el comportamiento no lineal que sigue la concentración del oxicarbonitruro de aluminio con respecto a la concentración de amoniaco utilizada. De hecho, no se puede observar el oxicarbonitruro de aluminio hasta que no se ha utilizado una mezcla del 75% de metano y 25% de amoniaco.

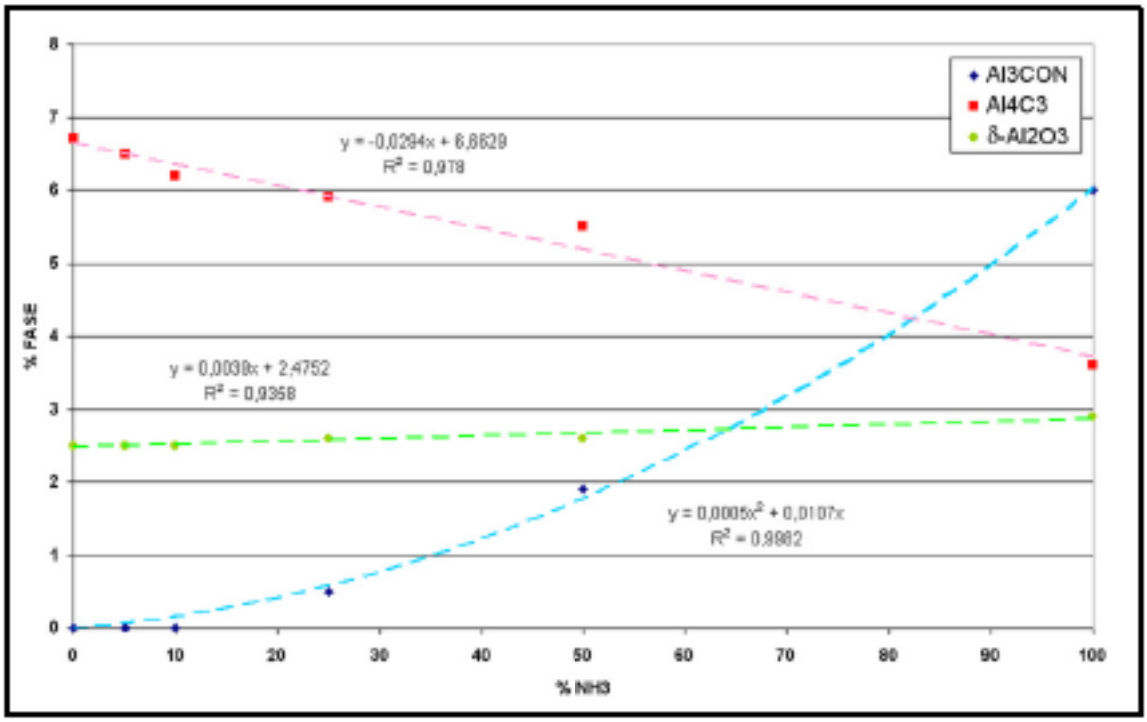


Figura 4.5. Concentración de segundas fases frente a concentración de NH_3 de la molienda.

4.3 TAMAÑO DE *CRISTALITO*

Como se ha explicado en el *apartado 3.4*, realizando un ajuste LeBail se obtiene el tamaño de los *dominios de difracción*, y no el tamaño de *cristalito*, ya que para ello se necesitaría conocer la forma de *cristalito*. Como esta característica es desconocida no se ha realizado ningún cálculo para hallar el tamaño de *cristalito*. Sin embargo para una morfología constante de los cristalitos existe una relación lineal entre el tamaño de ésta y el tamaño de los dominios de difracción obtenidos por ajuste LeBail. La hipótesis de trabajo que se va a seguir es que para una misma fase la forma de *cristalito* es invariante, por lo que se puede usar los datos obtenidos con el ajuste LeBail para observar como afectan las distintas atmósferas de molienda al tamaño de *cristalito* de cada una de las fases.

A partir de los difractogramas realizados a los polvos molidos ya los compactos sinterizados, y de su correspondiente ajuste LeBail se han obtenido los tamaños de los *dominios de difracción* que se presentan en la *tabla 4.5*. La tendencia que siguen se puede observar en la *figura 4.6*, donde también se han representado los ajustes por mínimos cuadrados de los datos experimentales

Tabla 4.5. Tamaño de los dominios de difracción de Al obtenidos mediante LeBail para los polvos tras la molienda y tras la sinterización.

Designación	Ø Dom. DRX, nm (polvos)	Ø Dom. DRX, nm (sinterizados)
Al AM-V	30,9	172,6
Al AM-5A	32,1	148,1
Al AM-10A	30,6	127,5
Al AM-25A	31,9	112,9
Al AM-50A	31,6	96,4
Al AM-100A	30,5	70,7

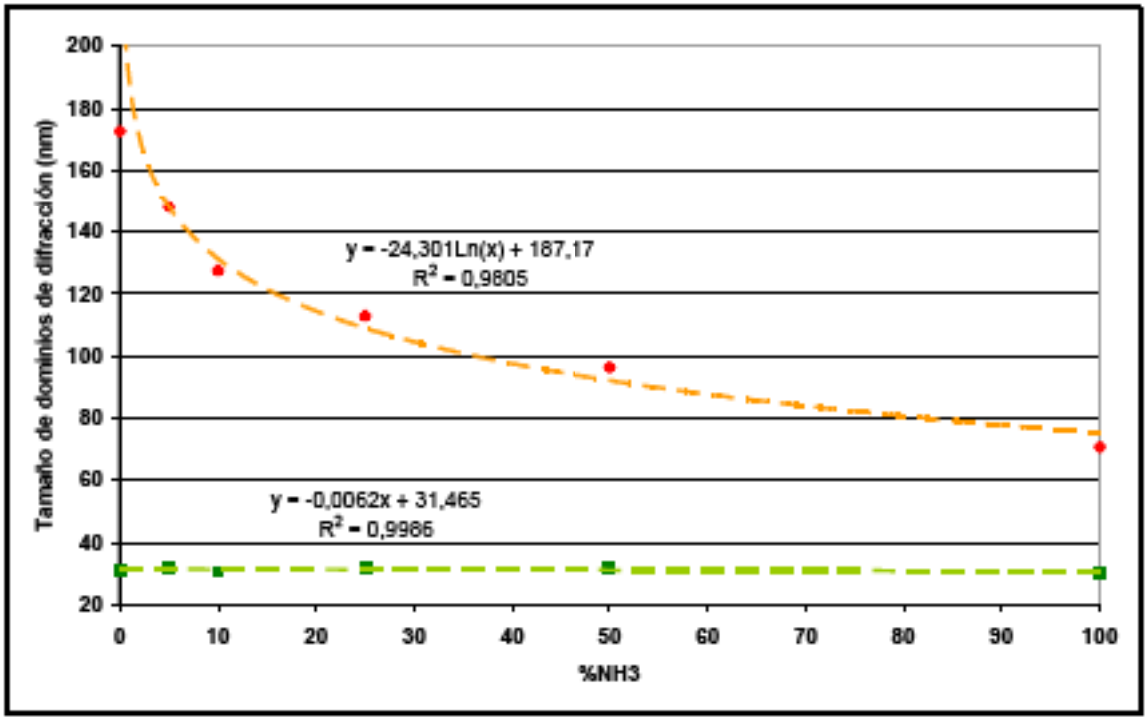


Figura 4.6. Tamaño de los dominios de difracción de Al en polvos (verde) y en los compactos sinterizados (rojo) frente a concentración de NH_3 de la molienda.

Tras la molienda (*figura 4.6*) todos los polvos tienen aproximadamente el mismo tamaño de dominio de difracción, lo cual es lógico, porque todos han sido molidos en las mismas condiciones, y en este estado todavía no se han formado fases dispersoras. Se aprecia una ligerísima disminución del tamaño de dominio al aumentar la concentración de amoniaco en la atmósfera de molienda, que indica un predominio de la

fractura de los polvos frente a su soldadura, derivado del endurecimiento por solución sólida, producido principalmente por la incorporación de N de la atmósfera de molienda. No obstante, a la vista de los datos de la *tabla 4.5*, este efecto es casi despreciable comparado con el endurecimiento por deformación que se produce durante la molienda.

En la *figura 4.6* también se aprecia una disminución muy pronunciada y no lineal del tamaño de dominios de difracción del aluminio en los compactos sinterizados al aumentar el contenido de amoniaco utilizado en la atmósfera de molienda. Esta disminución de tamaño en los dominios, y por tanto en los granos es debida fundamentalmente a la aparición del oxicarbonitruro (Al_3CON), que según se ha visto en el apartado 4.2 aumenta también de forma no lineal con la concentración de amoniaco. Por tanto el afino de grano aumenta conforme aumenta la concentración de Al_3CON. En la *tabla 4.6* se muestran los tamaños de los dominios de difracción de las segundas fases que están presentes en cada una de los compactos sinterizados.

Tabla 4.6. Tamaño de los dominios de difracción de las segundas fases, obtenidos mediante ajuste LeBail para los compactos sinterizados.

Designación	Ø Dom. DRX Al_3CON (nm)	Ø Dom. DRX Al_5O_6N (nm)	Ø Dom. DRX Al_4C_3 (nm)	Ø Dom. DRX δ-Al_2O_3 (nm)
Al AM-V-650	-	-	6,4	7,1
Al AM-5A-650	-	-	9,4	4,5
Al AM-10A-650	7,7	-	8,4	4,5
Al AM-25A-650	7,6	-	6,4	4,3
Al AM-50A-650	7,8	-	7,1	4,4
Al AM-100A-650	7,9	2,3	4,6	2,9

De los resultados obtenidos se observa que el tamaño de dominios de difracción del Al_3CON es independiente de la concentración de amoniaco utilizada durante el proceso de aleado mecánico de los polvos de aluminio, mientras que para el tamaño de los de Al_4C_3 parece existir una tendencia decreciente en relación con el aumento de amoniaco en la molienda.

En general, el tamaño de los dominios de las segundas fases es mucho menor en la muestra Al AM-100A-650. Si a esto se le suma el hecho de que en esta muestra la

concentración de las segundas fases es mayor, se puede explicar que el tamaño de los dominios de aluminio sea tan pequeño.

4.4 DENSIDAD DE LOS COMPACTOS

Los datos obtenidos para la densidad relativa y densificación de las muestras molidas y sinterizadas se presentan en la *tabla 4.7* y en la *figura 4.7*.

Tabla 4.7. Densidades relativas de los compactos antes y después de la sinterización.

Designación	Densidad relativa, % (verde)	Densidad relativa, % (sinterizados)	Densificación, %
Al AM-V	88,2	96,3	68,6
Al AM-5A	88,1	98,1	84,0
Al AM-10A	87,9	98,5	87,6
Al AM-25A	87,8	98,5	87,7
Al AM-50A	87,7	99,7	97,6
Al AM-100A	87,2	~100	~100

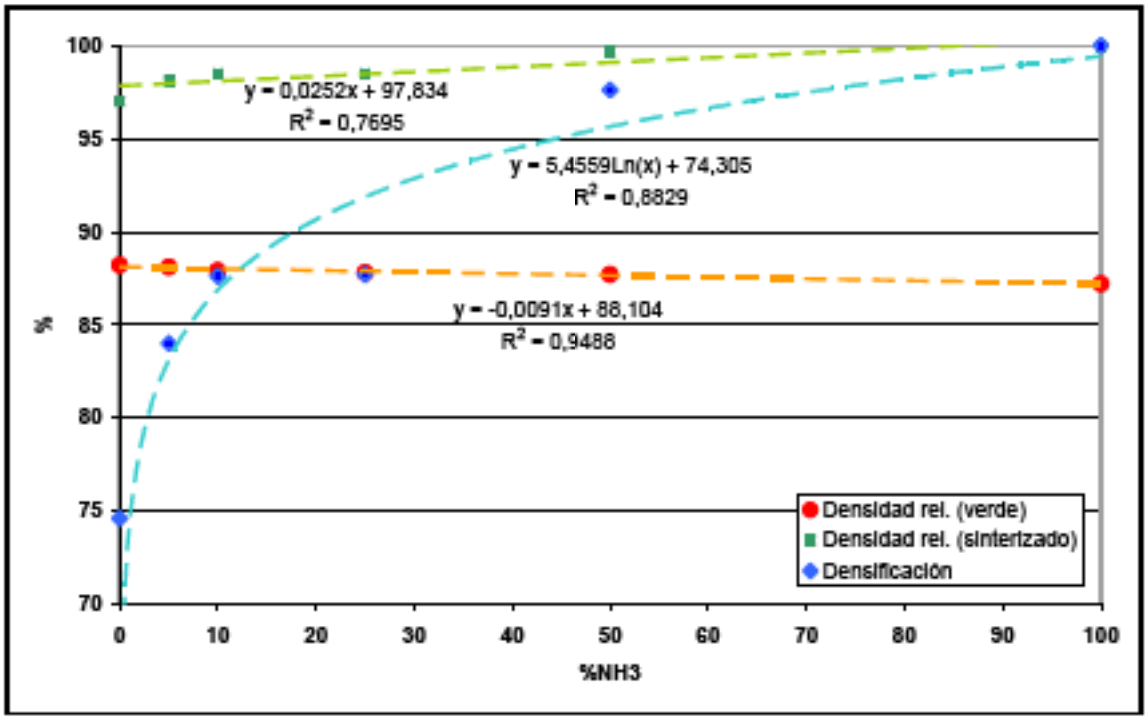


Figura 4.7. Densidades relativas de los compactos frente al la concentración de NH_3 utilizada.

Los valores de densidad relativa de los compactos en verde, son prácticamente iguales para todas las series (*Tabla 4.7*). Oscilan entre el 88,2 % de los compactos Al AM-V y el 87,2 % de los Al AM-100A, siendo la diferencia de porosidad entre ambos de tan sólo el 1 %. Esta similitud de valores queda patente en la representación realizada en la *figura 4.7*, aunque, no obstante, se advierte un descenso de la densidad en verde, a medida que aumenta la cantidad de amoniaco.

En cuanto a la densidad relativa de los compactos tras la sinterización, se aprecia una evolución ascendente de ésta (*figura 4.7*), con el aumento de la cantidad de amoniaco presente durante el proceso de aleado mecánico, desde 96,3 % correspondiente a Al AM-V-650 hasta en torno al 100 % para Al AM-100A-650.

Durante el proceso de sinterización se produce un aumento de la densificación de los compactos y se favorece el contacto interparticular al eliminarse el lubricante y los gases adsorbidos en la superficie de las partículas de polvo.

4.5 MICRODUREZA Y DUREZA DE LOS COMPACTOS

La microdureza está relacionada con la capacidad de deformación local del material. En la *tabla 4.8* se representa los valores obtenidos para la dureza y microdureza de las distintas muestras; en la *figura 4.8* se ha realizado la representación gráfica de estos datos.

Tabla 4.8. Microdureza, y dureza de los compactos en verde y sinterizados.

Designación	Microdureza HV20 (sinterizados)	Dureza HB (verde)	Dureza HB (sinterizados)
Al AM-V	67	85	96
Al AM-5A	68	98	106
Al AM-10A	70	100	113
Al AM-25A	77	105	119
Al AM-50A	82	103	139
Al AM-100A	105	110	163

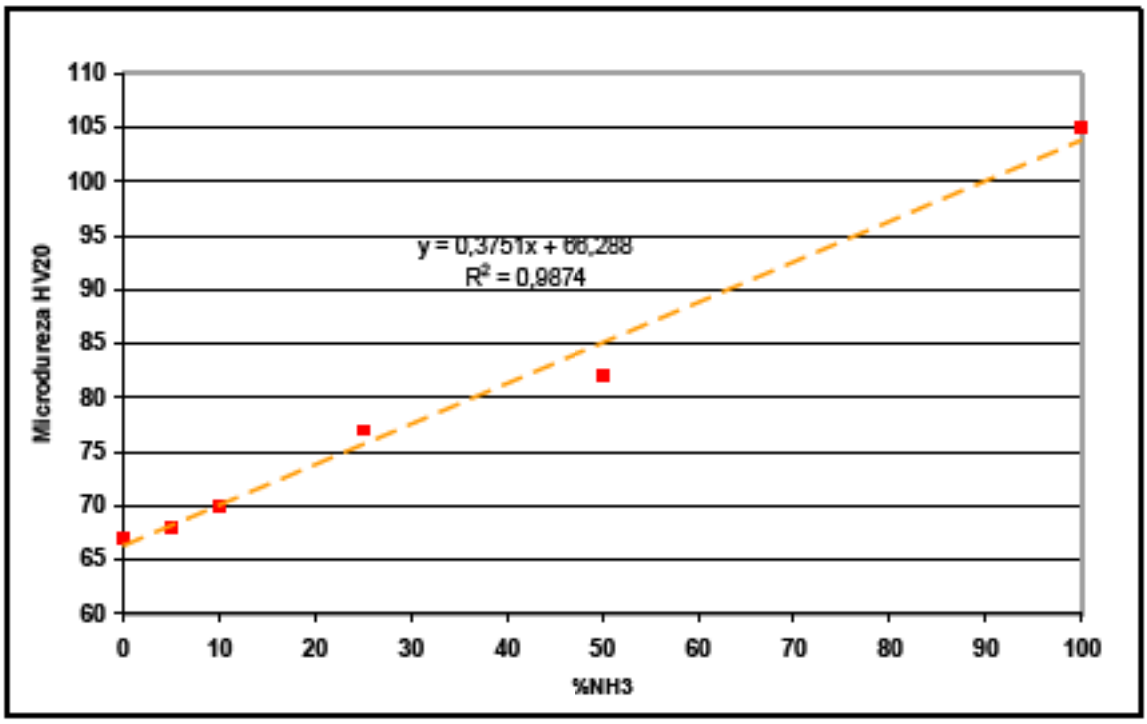


Figura 4.8. Microdureza de los compactos sinterizados frente a la concentración de NH_3 utilizada.

Como se puede observar, tanto en los valores de la *tabla 4.8*, como en la gráfica de la *figura 4.8*, se aprecia un aumento casi lineal de la microdureza desde un valor mínimo de 67 HV del compacto Al AM-V-650, hasta 105 HV de la muestra Al AM-100A-650. Este aumento puede deberse a la dispersión de las partículas de segunda fase que producen el endurecimiento del material de manera proporcional a su presencia.

En la *figura 4.9* se representa la dureza de las muestras tras la molienda y sinterizadas frente a la proporción de amoniaco utilizada en el aleado mecánico.

Se puede apreciar un ligero aumento de la dureza de los compactos en verde con la cantidad de amoniaco, desde 85 HB para la muestra Al AM-V, hasta los 110 HB de la muestra Al AM-100A. La mayor cantidad de nitrógeno incorporado en las moliendas en amoniaco provoca, como es lógico, un aumento de la dureza de las partículas de polvo y, por consiguiente, de los compactos fabricados con ellas.

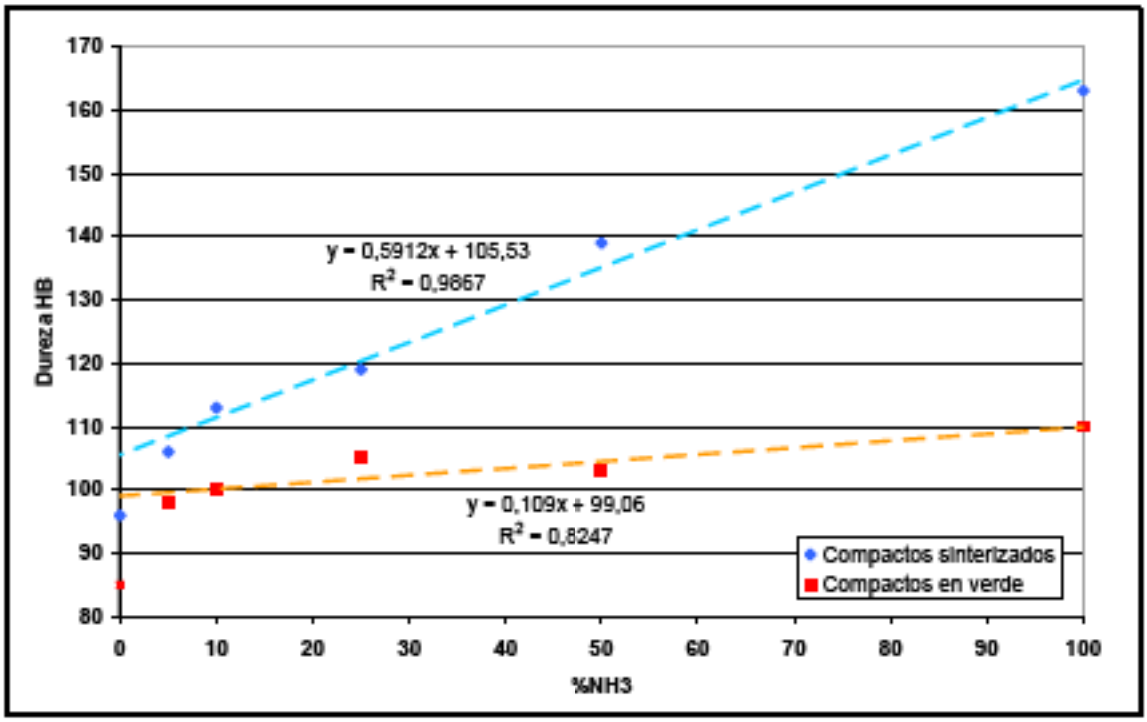


Figura 4.9. Dureza de los compactos en verde y sinterizados frente a la concentración de NH_3.

En los compactos sinterizados se produce un incremento lineal en su dureza, tanto mayor cuanto mayor es la cantidad de amoniaco utilizada durante el aleado mecánico, pasando de 96 HB, para la muestra Al AM-V-650, a 163 HB del compacto sinterizado Al AM-100A-650. Este comportamiento lineal de la dureza coincide con el comportamiento que se observó antes de la microdureza *(figura 4.8)*.

El aumento de la dureza del material parece deberse, principalmente, a dos factores. El primero sería el endurecimiento aportado por la acción del amoniaco empleado durante la molienda. El amoniaco origina la formación de dispersoides de aluminio ricos en nitrógeno que producen un endurecimiento directo, o endurecimiento por dispersión, y otro indirecto, por afino de grano cristalino. El segundo factor sería el incremento de la densidad relativa que experimentan los compactos por la sinterización.

4.6 PROPIEDADES MECÁNICAS A TRACCIÓN

En la *tabla 4.9* se encuentran los resultados de límite elástico y resistencia a tracción referentes a las distintas muestras sinterizadas. El límite elástico convencional se ha calculado trazando una recta sobre la gráfica tensión-deformación, paralela a la zona elástico-lineal de la curva, y situada a una distancia correspondiente con la

deformación del 0,2 %. La recta así trazada cortará a la curva en un punto, siendo la ordenada de éste el valor correspondiente al límite elástico.

Tabla 4.9. Límite elástico y resistencia a tracción de los compactos sinterizados.

Designación	Limite elástico, MPa	Resistencia, MPa
Al AM-V-650	261	302
Al AM-5A-650	273	328
Al AM-10A-650	286	353
Al AM-25A-650	298	368
Al AM-50A-650	331	403
Al AM-100A-650	438	515

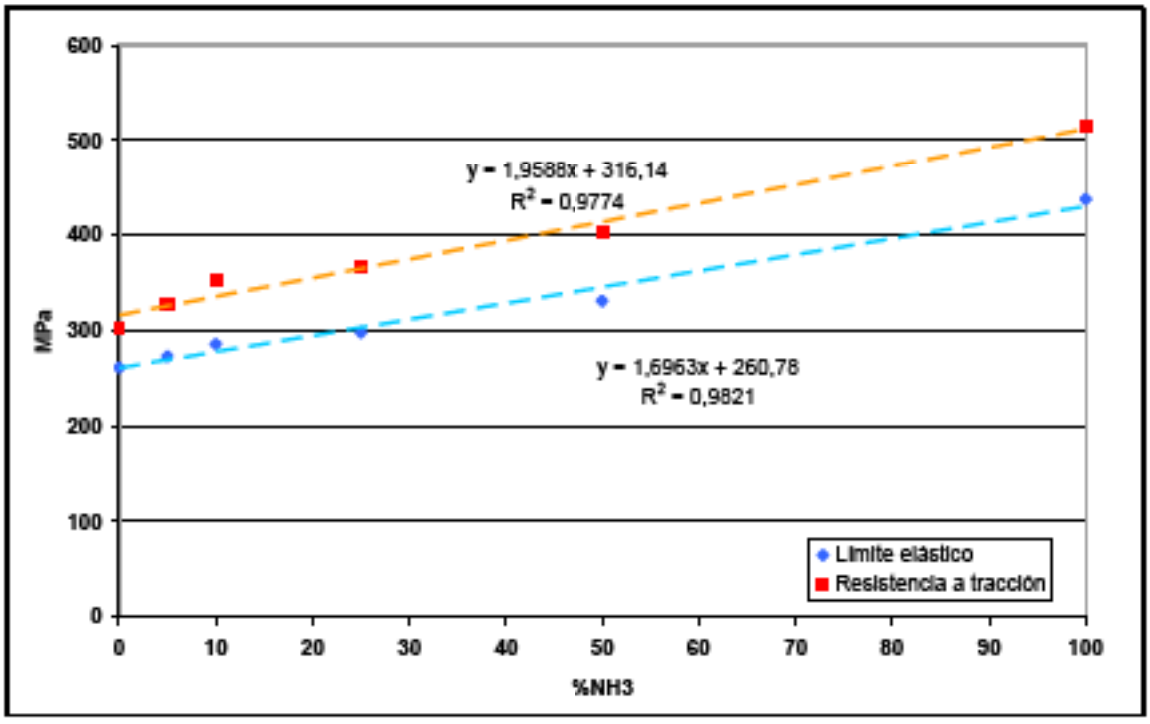


Figura 4.10. Límite elástico y resistencia a tracción de los compactos sinterizados frente a la concentración de NH_3.

En la figura 4.10 se observa como el límite elástico disminuye linealmente desde 438 MPa para la muestra Al AM-100A-650, a 261 HB del compacto Al AM-V-650, cuando se reduce la cantidad de amoniaco durante la molienda. Por otro lado, se produce una disminución, también lineal, en la resistencia a tracción desde 515 MPa

hasta 302 MPa, correspondientes, respectivamente, a los compactos fabricados a partir de polvos aleados mecánicamente en amoniaco y en vacío.

El incremento de resistencia con la cantidad de amoniaco podría ser explicado por la acción beneficiosa sobre la dureza y la sinterabilidad producida por la presencia de amoniaco durante la molienda. Recordemos, además, que la densidad relativa de los compactos aumenta al hacerlo la cantidad de amoniaco en la molienda. De este modo se disminuyen los concentradores de tensión asociados a la porosidad, y se contribuye a mejorar la resistencia.

4.7 ESTUDIO DE LA SINTERIZACIÓN MEDIANTE DRX

Se han realizado dos procesos de sinterizado en la cámara XRK 900 del difractómetro D8C para dos compactos en verde, siguiendo la rampa de temperatura descrita en el *apartado 3.3* y un vacío del orden de los 10^{-6} bares, para evitar la absorción de los rayos X. Uno de los compactos está fabricado a partir de polvo de aluminio molido en vacío (Al AM-V), y el otro a partir de polvo molido en una atmósfera de 100% NH_3 (Al AM-100^a). Durante la sinterización se han adquirido difractogramas a distintas temperaturas, en el rango de 30º a 42º, y con un paso y tiempo de adquisición de 0,02º y 1 s, respectivamente.

Para realizar un análisis semicuantitativo de la evolución de la proporción de las fase durante la rampa de sinterizado se ha utilizado la aplicación EVA® del paquete DIFFRACC PLUS®.

Los difractogramas adquiridos in-situ, obtenidos en el rango de 30º a 42º, durante la sinterización de los compactos de polvos se muestran en la *figura 4.11*.

En la *tabla 4.10* se encuentran los valores de temperatura y tiempo de inicio de adquisición del difractograma, y la proporción de las segundas fases Al_3CON y Al_4C_3 para los compactos Al AM-100A y Al AM-V; en las *figuras 4.12* y *4.13* se han representado, respectivamente, la proporción de Al_3CON y Al_4C_3 con respecto al tiempo para ambas muestras.

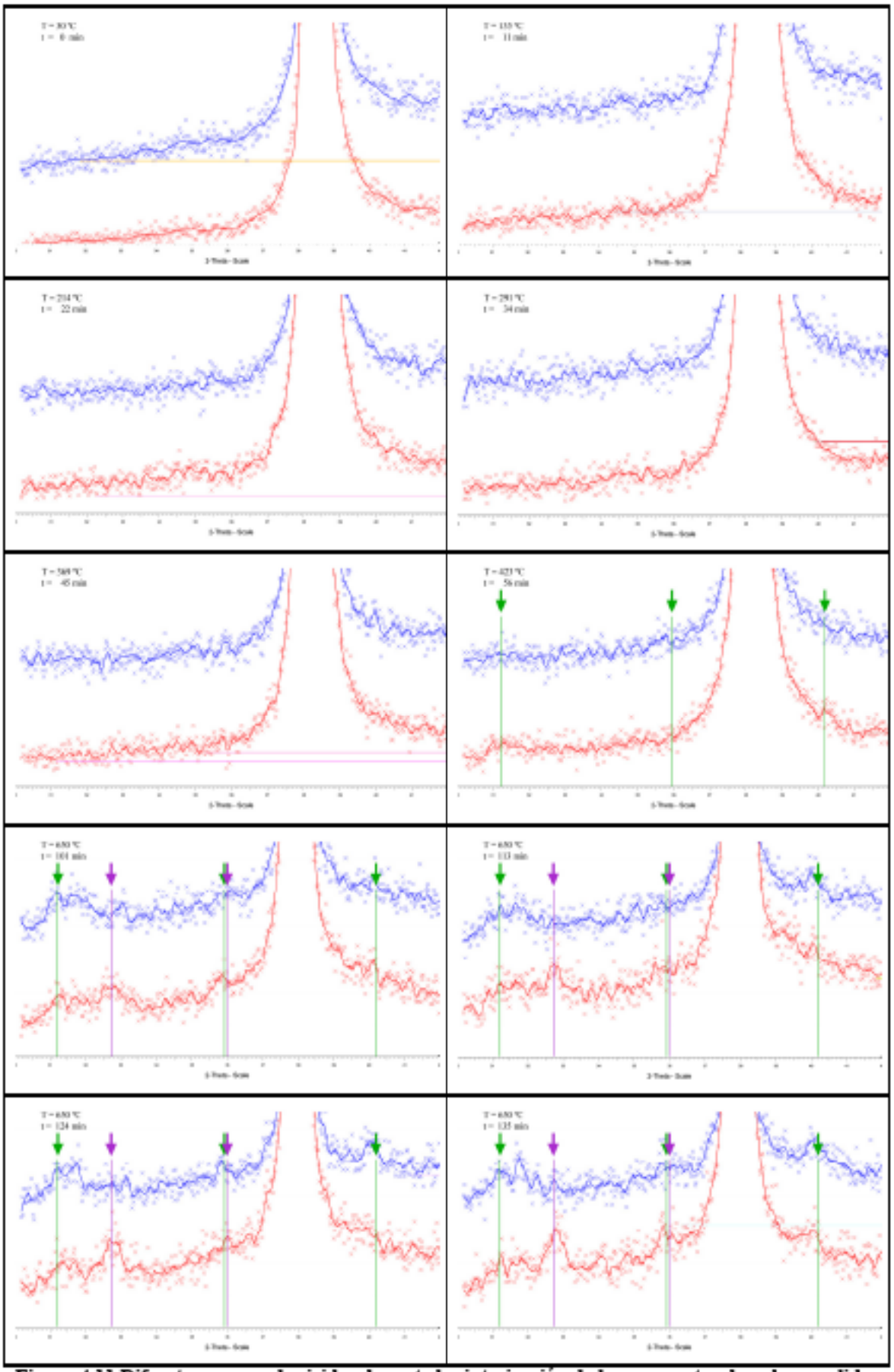


Figura 4.11.Difractogramas adquiridos durante la sinterización de los compactos de polvos molidos en NH_3 (rojo) y en vacío (azul), junto a los picos de difracción de Al_4C_3(verde)y Al_3CON (púrpura).

Tabla 4.10. Análisis semicuantitativo de las fases presentes en los compactos sinterizados en el D8C en función del tiempo y la temperatura.

		Al AM-V		Al AM-100A	
Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Proporción Al_3CON (%)	Proporción Al_4C_3 (%)	Proporción Al_3CON (%)	Proporción Al_4C_3 (%)
30	0,0	-	-	-	-
136	11,4	-	-	-	-
215	22,7	-	-	-	-
292	34,0	-	-	-	-
369	45,3	-	-	-	-
424	56,6	-	2,4	-	-
650	101,3	-	3,7	-	-
650	112,5	-	4,5	-	-
650	123,8	-	6,1	5,1	-
650	135,1	-	6,5	8,8	2,7
625	146,4	-	6,8	8,1	3,7
565	157,7	-	6,0	7,9	3,6
505	169,0	-	6,2	8,0	3,3
445	180,4	-	6,0	8,0	3,3
386	191,7	-	5,8	7,8	3,1
328	203,0	-	6,1	8,0	2,9
268	214,1	-	6,4	8,1	3,2
29	254,0	-	6,3	8,0	3,1

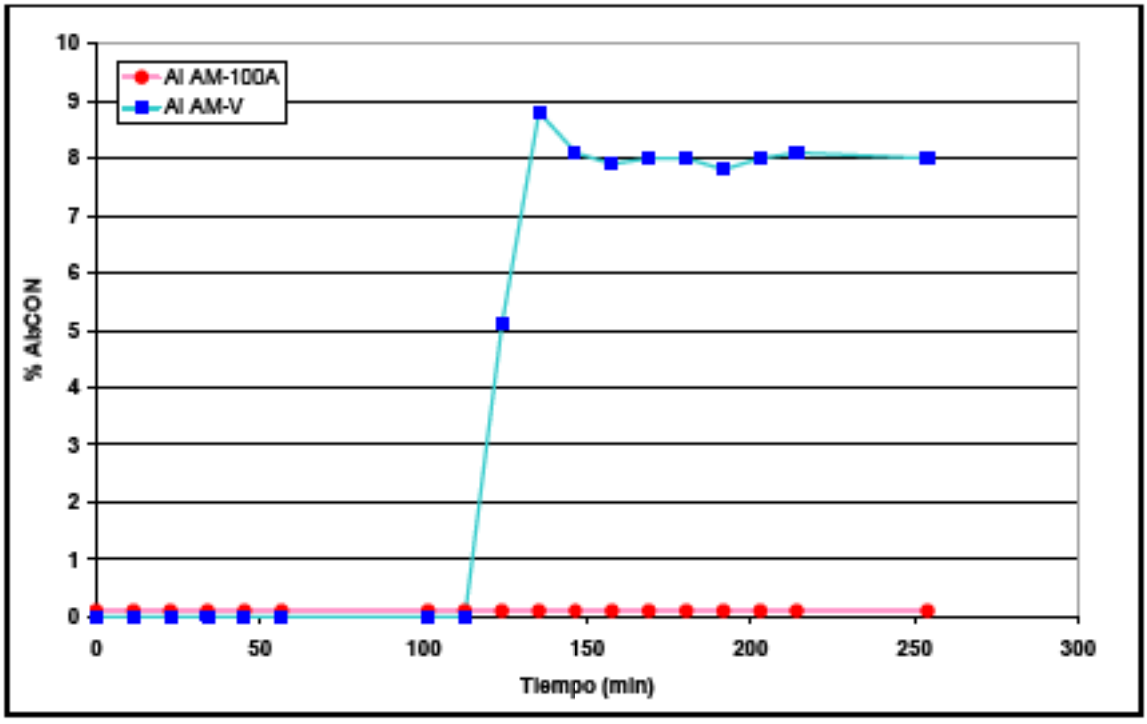


Figura 4.12. Concentración de Al_3CON frente al tiempo para las muestras sinterizadas en el D8C.

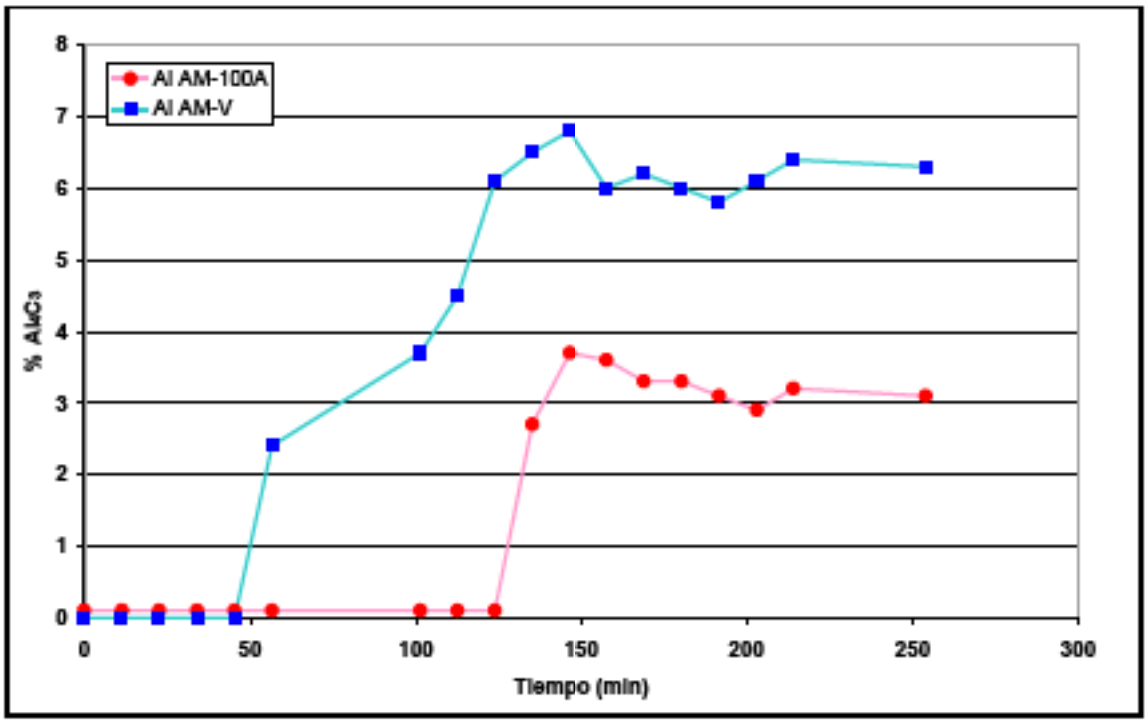


Figura 4.13. Concentración de Al_4C_3 frente al tiempo para las muestras sinterizadas en el D8C.

Para la muestra Al AM-100A, el oxicarbonitruro de aluminio comienza a aparecer a los 123,8 min de comenzar el proceso (*figura 4.12*). Este tiempo equivale a una temperatura de 650 ºC, que se corresponde con la temperatura de sinterización. En la muestra Al AM-V, no se aprecia, como es obvio, presencia de Al_3CON a ninguna temperatura.

Para la muestra Al AM-100A, el carburo de aluminio no se aprecia hasta los 135,1 minutos de empezar el proceso de sinterizado (*figura 4.13*), a una temperatura de 650 ºC. En la muestra Al AM-V-D8C el carburo de aluminio empieza a estar presente a los 56,6 minutos de empezar el proceso de sinterizado, es decir a una temperatura de 424 ºC. Estos resultados están en concordancia con la *figura 4.11*.

Para comprobar que el sinterizado en la cámara XRK 900 del difractómetro D8C es comparable con los realizados en el horno convencional, se ha realizado en el equipo de rutina D8I un difractograma de los dos compactos sinterizados en el D8C. Las condiciones del ensayo son las mismas que las empleadas anteriormente en este estudio, y que están descritas en el *apartado 3.4*.

En la *tabla 4.11* se muestran los valores del tamaño de los dominios de difracción (calculados a partir de un ajuste LeBail), y el análisis semicuantitativo de fases secundarias (calculado mediante la aplicación EVA®), para los compactos de polvo de aluminio molidos en vacío y en amoniaco sinterizados en el horno y en el difractómetro D8C. En la *figura 4.14* se observa las comparativas del rango de 30º a 37º de los difractogramas adquiridos por el equipo D8I para las muestras Al AM-100A-650 y Al AM-100A-D8C, molidas en amoniaco, y de las muestras Al AM-V-650 y Al AM-V-D8, molidas en vacío.

Tabla 4.11. Análisis semicuantitativo de las fases presentes en los compactos sinterizados en el D8C en función del tiempo y la temperatura.

ATMÓSFERA DE MOLIENDA		AMONIACO		VACIO	
PROPIEDAD	**FASE**	**HORNO**	**D8C**	**HORNO**	**D8C**
Ø Dom. DRX, nm	**Al**	70,7	70,0	172,6	242,6
Concentración, %		87,5	89,4	90,8	92,3
Ø Dom. DRX, nm	**Al_3CON**	7,9	8,2	-	-
Concentración, %		6,0	5,5	-	-
Ø Dom. DRX, nm	**Al_4C_3**	4,6	3,3	6,4	7,5
Concentración, %		3,6	3,0	6,7	5,3
Ø Dom. DRX, nm	**δ-Al_2O_3**	2,9	2,6	7,1	8,1
Concentración, %		2,9	2,1	2,9	2,4

Como se observa en la *tabla 4.11*, los valores de los tamaños de los dominios de difracción de las distintas fases presentes en las muestras sinterizadas en el difractómetro D8C, son del mismo orden a los de los compactos sinterizados en el horno, al igual que las concentraciones de las fases presentes.

En la *figura 4.14* se observa como los diagramas de difracción obtenidos para los polvos sinterizados en el horno como para los polvos sinterizados en el equipo D8C son prácticamente iguales. Por tanto, se puede considerar que el proceso seguido por los polvos en el D8C es el mismo que se sigue cuando el sinterizado se lleva a cabo en un horno convencional.

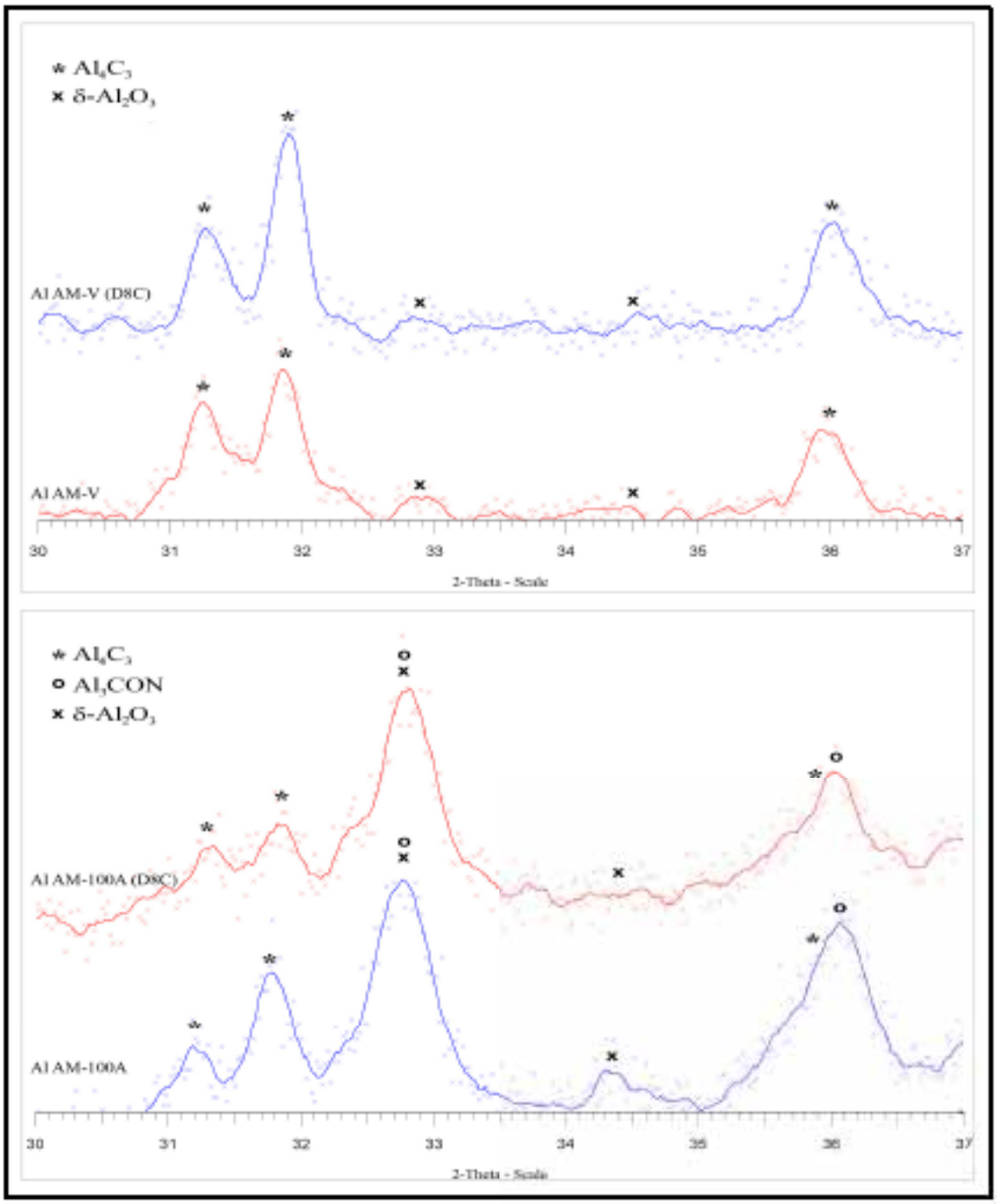


Figura 4.14. Comparativa de los difractogramas (rango de 30° a 37°) de los compactos de polvos molidos en vacío y en NH_3 y, sinterizados en el horno (azul) y en el difractómetro D8C (rojo).

.

[1] CINTAS, J. "Fabricación de Aluminio de Alta Resistencia por Mecanosíntesis y Sinterización", 165-169, (2003).

CAPÍTULO 5

Conclusiones

Las conclusiones a las que se pueden llegar tras este estudio son:

1) Mediante medidas de difracción de rayos X de polvos de aluminio sometidos a un proceso de aleado mecánico, así como sus compactos sinterizados, se han identificado y cuantificado las fases presentes en las distintas muestras.

2) Se ha identificado una fase (Al_3CON) presente únicamente en los compactos sinterizados con atmósfera de aluminio que puede ser la causante de la mejora de las propiedades mecánicas estudiadas de estas muestras respecto de sus homólogas sinterizadas en vacío. Esta fase secundaria limita el crecimiento de grano de manera más efectiva que el carburo de aluminio (Al_4C_3), fase dispersora principal en las muestras tratadas en vacío.

3) Las propiedades mecánicas estudiadas mejoran linealmente con la proporción de amoniaco empleado en la mezcla gaseosa. Esto hace pensar en la posibilidad de diseñar piezas de aluminio reforzado con las propiedades mecánicas estudiadas que se necesiten, variando únicamente la proporción de amoniaco en la molienda de los polvos.

4) Se ha desarrollado una metodología experimental en el Laboratorio de Rayos X del CITIUS, para el estudio in-situ de formación de segundas fases dispersoras durante el proceso de sinterizado en aleaciones metálicas mediante DRX, utilizando el difractómetro D8C