

Proyecto Fin de Grado

Grado en Ingeniería en Tecnologías Industriales

Reforzamiento de piezas de Al pulvimetalúrgico mediante la incorporación de pequeñas cantidades de NH_3 al proceso de molienda

Autor: Miriam Cañones Castellano

Tutores: Eduardo Sánchez Caballero

Jesús Cintas Físico

Dep. de Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2017



Proyecto Fin de Grado
Grado en Ingeniería en Tecnologías Industriales

Reforzamiento de piezas de Al pulvimetalúrgico mediante la incorporación de pequeñas cantidades de NH₃ al proceso de molienda

Autor:

Miriam Cañones Castellano

Tutores:

Eduardo Sánchez Caballero

Jesús Cintas Físico

Dpto. Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2017

Proyecto Fin de Grado: Reforzamiento de piezas de Al pulvimetalúrgico mediante la incorporación de pequeñas cantidades de NH₃ al proceso de molienda

Autor: Miriam Cañones Castellano

Tutores: Eduardo Sánchez Caballero
Jesús Cintas Físico

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2017

El Secretario del Tribunal

Agradecimientos

A Eduardo, por haberme guiado en cada paso en la realización del trabajo fin de grado. Gracias por ayudarme y explicarme las cosas tantas veces como ha sido necesario. Por supuesto, también expresar mis agradecimientos a Jesús Cintas.

A los técnicos de laboratorio, Jesús, Mercedes y Miguel, por su tiempo y su paciencia.

A mi familia, a la que admiro muchísimo, y sin la cual no habría llegado hasta donde estoy ahora mismo.

Y en especial a mi hermano, que me introdujo en el maravilloso mundo de la ingeniería. Sin él, probablemente, no estaría escribiendo estas líneas.

Miriam Cañones Castellano

Sevilla, 2017

Índice

Índice	i
Índice de Tablas	iii
Índice de Figuras	iv
Notación	vii
1 Introducción	1
2 Bases Teóricas	3
2.1 <i>Obtención y producción de aluminio</i>	3
2.1.1 Proceso de Bayer o extracción del óxido de aluminio puro de la mena de bauxita	4
2.1.2 Proceso de Hall-Héroult o reducción electrolítica del óxido de aluminio	6
2.2 <i>Pulvimetalurgia</i>	7
2.3 <i>Producción del polvo metálico</i>	10
2.3.1 Métodos físicos	11
2.3.2 Métodos químicos	13
2.3.3 Métodos mecánicos	14
2.4 <i>Combinación y mezclado de los polvos</i>	15
2.5 <i>Compactación</i>	16
2.6 <i>Sinterización</i>	18
2.6.1 Métodos de sinterización	19
2.7 <i>Materiales compuestos de matriz metálica (MMCs)</i>	22
2.7.1 Matrices	23
2.7.2 Refuerzos	23
2.7.3 Interfase refuerzo-matriz	25
2.7.4 Síntesis de MMCs	25
2.7.5 Materiales compuestos de matriz de aluminio (AMCs)	28
2.8 <i>Aleado mecánico</i>	28
2.8.1 Fundamentos	30
2.8.2 Variables del proceso	30
2.8.3 Aplicaciones	34
2.8.4 Mecanismos de endurecimiento	40
3 Procedimiento experimental	47
3.1 <i>Materiales de partida</i>	47
3.1.1 Aluminio	47
3.1.2 Agente controlador del proceso (ACP)	48
3.1.3 Amoniaco	49
3.2 <i>Molienda mecánica</i>	50
3.3 <i>Limpieza de utensilios tras la molienda</i>	52
3.3.1 Limpieza química	52
3.3.2 Limpieza mecánica	53
3.4 <i>Designación de las experiencias</i>	53
3.5 <i>Mezclado del polvo</i>	54
3.6 <i>Prensado</i>	55
3.7 <i>Sinterización</i>	58
3.8 <i>Propiedades de los compactos</i>	59
3.8.1 Densidad por dimensiones	59
3.8.2 Densidad por Arquímedes	61
3.8.3 Microdureza Vickers	62

3.8.4	Ensayos de dureza en caliente	64
3.8.5	Ensayos de tracción	66
3.8.6	Caracterización microestructural	67
4	Resultados y discusión	71
4.1	<i>Introducción</i>	71
4.2	<i>Densificación y porosidad</i>	71
4.3	<i>Caracterización microestructural</i>	74
4.4	<i>Propiedades mecánicas</i>	77
4.4.1	Ensayos de dureza	77
4.4.2	Ensayos de tracción	80
4.4.3	Difracción de rayos X	83
4.4.4	Ensayos de dureza en caliente	85
5	Conclusiones	89
	Referencias	91

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Bolsa de los metales de Londres (\$/tonelada). 17 marzo de 2017.	3
Tabla 2.2. Aplicaciones típicas de componentes procedentes de la PM.	9
Tabla 2.3. Propiedades de materiales compuestos de diferentes matrices con refuerzos continuos y discontinuos.	24
Tabla 2.4. Tendencia de costes de los métodos de fabricación de MMCs de matriz metálica y refuerzos empleados.	26
Tabla 2.5. Desarrollo histórico del aleado mecánico.	29
Tabla 2.6. Comparación de los límites de solubilidad en equilibrio de varios elementos con los obtenidos mediante AM.	37
Tabla 3.1. Máximo porcentaje en peso de impurezas de polvo de aluminio	47
Tabla 3.2. Caracterización de la cera orgánica micropolvo.	49
Tabla 3.3. Tabla de características aportada por el fabricante del gas amoniac.	49
Tabla 3.4. Materiales y formas de las matrices de prensado.	56
Tabla 4.1. Valores de dureza de las muestras antes y después del tratamiento de sinterización.	77
Tabla 4.2. Síntesis de los valores mecánicos obtenidos en el presente estudio.	82
Tabla 4.3. Valores de dureza Brinell en caliente para las muestras en atmósfera de vacío, flujo continuo de 5 y 10 minutos y amoniac confinado.	85

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Mena de bauxita.	4
Figura 2.2. Principales países extractores de mineral de bauxita en el año 2014.	4
Figura 2.3. Proceso de Bayer.	5
Figura 2.4. Proceso de Hall-Hérault.	6
Figura 2.5. Países y continentes productores de aluminio en el año 2016.	7
Figura 2.6. Comparativa del consumo energético en varios procesos de fabricación.	8
Figura 2.7. Engranajes cónicos de automóvil fabricado mediante PM.	8
Figura 2.8. Esquema de un proceso PM.	10
Figura 2.9. Métodos de atomización por gas (a) de mezclado interno y (b) de mezclado externo.	11
Figura 2.10. Atomización por agua.	12
Figura 2.11. Atomización centrífuga.	12
Figura 2.12. Método electroquímico.	13
Figura 2.13. Varios dispositivos de agitación y mezclado de polvos.	15
Figura 2.14. Pasos en el ciclo de prensado uniaxial con matriz rígida.	16
Figura 2.15. Evolución del polvo en el proceso de compactación.	17
Figura 2.16. Densidad de los polvos en función de la presión.	17
Figura 2.17. Evolución de la microestructura de partículas de óxido de magnesio durante la sinterización.	19
Figura 2.18. Sinterizado en fase sólida a escala microscópica.	19
Figura 2.19. Sinterizado en fase líquida a escala microscópica.	21
Figura 2.20. Representación gráfica de los distintos procesos en sinterización mediante un diagrama de fases.	21
Figura 2.21. Reducción de la energía libre superficial por engrosamiento y densificación.	22
Figura 2.22. Tipos de refuerzos en MMCs.	23
Figura 2.23. Rutas de fabricación de MMCs por vía pulvimetalúrgica.	27
Figura 2.24. Polvos impactados por esferas rígidas.	30
Figura 2.25. Etapas de los polvos en un sistema dúctil-dúctil durante el AM.	31
Figura 2.26. Etapas del AM en un material dúctil-frágil.	32
Figura 2.27. Molino attritor.	32
Figura 2.28. Molino vibratorio SPEX.	33
Figura 2.29. Molino planetario.	33
Figura 2.30. Áreas de aplicación del AM.	35
Figura 2.31. a) Piezas de turbina INCONEL MA 754. b) Piezas de horno que operan a 1200 °C de INCOLOY MA 956.	35

Figura 2.32. Arreglo esquemático de átomos en un material nanocristalino.	36
Figura 2.33. Evolución de la solubilidad sólida de una mezcla de polvos durante el transcurso del AM.	38
Figura 2.34. Tipos de equilibrio termodinámico.	39
Figura 2.35. Evolución del precipitado coherente cuando es atravesado por una dislocación.	40
Figura 2.36. Formación de bucles de Orowan.	41
Figura 2.37. Diagrama de fases con líneas de precipitado.	41
Figura 2.38. Precipitación de segundas fases.	41
Figura 2.39. Precipitados dispersos dificultando el movimiento de dislocaciones.	42
Figura 2.40. Agrupación de precipitados en forma de granos.	42
Figura 2.41. a) Impureza pequeña provocando esfuerzos de tracción. b) Impureza grande provocando esfuerzos de compresión.	43
Figura 2.42. Apilamiento de dislocaciones en un borde de grano.	44
Figura 2.43. Material con granos grandes. Las dislocaciones encuentran pocas barreras para moverse. La resistencia es baja.	44
Figura 2.44. Material con granos pequeños. Las dislocaciones encuentran muchas barreras al moverse. La resistencia del metal es mayor.	44
Figura 3.1. Micrografías del polvo de aluminio en estado de recepción.	48
Figura 3.2. Distribución granulométrica del polvo en estado de recepción.	48
Figura 3.3. a) Esquema de molino attritor. b) Tapadera.	50
Figura 3.4. Polvo introducido en el molino.	50
Figura 3.5. Medio de molienda.	51
Figura 3.6. Pulmón de acero para controlar la atmósfera de molienda.	51
Figura 3.7. Perlas de sosa.	53
Figura 3.8. Designación general de las experiencias.	53
Figura 3.9. Molino mezclador TURBULA TYPE T2 C.	54
Figura 3.10. Geometría de los compactos a) de tracción plana b) cilíndricos.	55
Figura 3.11. Fotografía real a escala de las probetas.	55
Figura 3.12. Punzones de las matrices. a) Cilíndrica. b) Tracción.	56
Figura 3.13. Máquina universal de ensayos SUZPECAR MUE-60.	57
Figura 3.14. Máquina universal de ensayos MALICET ET BLIN U-30.	57
Figura 3.15. Horno de sinterización LINBERG.	58
Figura 3.16. Etapas y representación del ciclo de sinterización.	58
Figura 3.17. Probeta marcada.	59
Figura 3.18. Calibre de precisión DIGIMATIC.	60
Figura 3.19. Picnómetro ACCUPYC II 1340 utilizado en el ensayo.	60
Figura 3.20. Esquema de funcionamiento de un picnómetro.	61
Figura 3.21. Balanza de Arquímedes.	62
Figura 3.22. Esquema de una indentación Vickers.	62
Figura 3.23. Microdurómetro DURAMIN-A300 y ejemplo de indentación sobre una probeta MA 5V 500 sinterizada.	63

Figura 3.24. Microdurómetro SHIMADZU HMG-21 y ejemplo de indentación sobre una probeta MA 5A C0 500 en verde.	64
Figura 3.25. Horno de mufla HERAEUS utilizado para el tratamiento térmico.	64
Figura 3.26. Dispositivo para la dureza en caliente.	65
Figura 3.27. Ejemplo de indentaciones realizadas sobre una probeta para medir la dureza en caliente.	65
Figura 3.28. Durómetro universal empleado.	66
Figura 3.29. a) Máquina universal de ensayos INSTRON 5505. b) Mordazas de sujeción de la probeta durante el ensayo de tracción.	66
Figura 3.30. Probetas de tracción marcadas con objeto de obtener la deformación tras el ensayo.	67
Figura 3.31. Equipo de empastillado STRUERS CitoPress-10.	68
Figura 3.32. Lijas automáticas STUERS KNUTH-ROTOR.	68
Figura 3.33. Microscopio óptico NIKON EPIPHOT 200	69
Figura 4.1. Densidad relativa de los compactos, antes y después de su sinterizado.	72
Figura 4.2. Representación gráfica de la densidad y porosidad interconectada obtenidas por Arquímedes.	73
Figura 4.3. Micrografía óptica de las muestras sinterizadas (a) MA 5V 500, (b) MA 2V+0.08A C1+2.92V 500, (c) MA 2V+0.17A C1+2.83V 500, (d) MA 5A C0 500.	74
Figura 4.4. Micrografía óptica de las muestras sinterizadas (a) MA 5V 500, (b) MA 2V+0.08A C1+2.92V 500, (c) MA 2V+0.17A C1+2.83V 500, (d) MA 5A C0 500.	75
Figura 4.5. Micrografías ópticas de las muestras bajo estudio: (a) antes y (b) después del ataque químico con Keller.	76
Figura 4.6. Representación gráfica de los valores de dureza de las muestras bajo estudio antes y después de la sinterización.	77
Figura 4.7. Representación gráfica de la evolución de la dureza y la densificación relativa de las muestras con el tiempo en flujo continuo de amoníaco.	79
Figura 4.8. Representación gráfica de la resistencia a tracción (UTS) y alargamiento de las muestras bajo estudio.	80
Figura 4.9. Evolución de la densidad relativa y UTS con el tiempo de exposición de amoníaco durante la molienda.	81
Figura 4.10. Difractograma de rayos X de los polvos MA 5V 500 antes y después del tratamiento térmico de sinterización.	83
Figura 4.11. Difractograma de rayos X de muestras de polvo de aluminio molidos durante cinco horas en amoníaco confinado y en vacío incorporando flujos de amoníaco de 5 y 10 minutos de duración.	84
Figura 4.12. Representación gráfica de la evolución de la dureza con la temperatura para las muestras en estudio.	86
Figura 4.13. Micrografía óptica de las muestras bajo estudio (a) antes del calentamiento y (b) después del calentamiento.	88

Notación

PM	Pulvimetalurgia
AM	Aleado mecánico
:	Tal que
<	Menor o igual
>	Mayor o igual
UTS	Resistencia a tracción
E	Alargamiento
ACP	Agente controlador del proceso

1 INTRODUCCIÓN

En los últimos años, las aleaciones ligeras han atraído el interés de la industria del transporte, debido a la importante pérdida de peso que supone su empleabilidad y a la consecuente reducción en el consumo de combustible. El aluminio y sus aleaciones son especialmente atractivas en un rango muy extendido de aplicaciones, concretamente en los sectores aeronáutico y automovilístico, gracias a su gran ligereza, su favorable conductividad eléctrica y térmica, y su resistencia a la corrosión. Sin embargo, dichas propiedades se degradan considerablemente a partir de los 100°C.

Una forma de mejorar las propiedades del aluminio, es reforzarlo con partículas cerámicas duras. Los materiales resultantes, ampliamente utilizados en el sector industrial, son conocidos como materiales compuestos de matriz aluminio. Éstos exhiben propiedades de gran interés, como son la resistencia ante el desgaste y la resistencia específica, en comparación con otras aleaciones convencionales.

Sin embargo, el desarrollo y aplicación generalizada de los materiales compuestos de matriz aluminio son limitados a causa de una inadecuada unión refuerzo-matriz. Además, las elevadas temperaturas podrían promover reacciones entre la matriz y los refuerzos, afectando adversamente a sus fuerzas de unión [1].

Recientemente, se han realizado numerosos estudios con objeto de determinar qué refuerzos producen la mejor combinación de propiedades mecánicas en dichos materiales [2-3]. Aunque la alúmina (Al_2O_3) y el carburo de silicio (SiC) han sido ampliamente utilizados en las últimas décadas como partículas reforzantes, ha aparecido una gran variedad de refuerzos para este tipo de materiales, como pueden ser el oxinitruro de aluminio, el oxicarbonitruro de aluminio, el nitrato de aluminio, algunos carburos de boro, sílice, entre otros.

Uno de los métodos más extendidos para la obtención de materiales compuestos reforzados mediante partículas es la pulvimetalurgia, ya que, por regla general, permite la obtención de materiales compuestos de matriz aluminio con buenas propiedades empleando para ello un coste bastante económico en comparación con otros métodos de fabricación.

En el presente trabajo, se pretende analizar y estudiar los materiales metálicos compuestos de matriz aluminio de alta resistencia, utilizando como partículas reforzantes, óxidos, carburos y segundas fases ricas en nitrógeno obtenidas por medio de Aleado Mecánico (AM), prensado y sinterización. Para la formación de dichas fases endurecedoras, se utilizará un flujo de amoníaco de corta duración durante el proceso de molienda, el cual favorecerá el endurecimiento por dispersión de partículas de nitruros. Alternativamente, también se empleará una atmósfera de amoníaco confinado durante la molienda para lograr la formación de dichas fases endurecedoras. Finalmente, con fines comparativos, se procederá a realizar un estudio sobre qué método para la formación de segundas fases proporcionará mejores propiedades mecánicas en el material: la utilización de flujos cortos de amoníaco o el empleo de una atmósfera de amoníaco confinado.

2 BASES TEÓRICAS

2.1 Obtención y producción de aluminio

El aluminio es el tercer elemento más abundante en la corteza terrestre y sólo se encuentra presente en combinación con otros materiales (silicatos y óxidos) muy estables [4].

Su obtención ha sido bastante compleja en el transcurso del tiempo, puesto que presenta una fuerte afinidad por el oxígeno, dificultando, de esta forma, su posible reducción con carbono. Los métodos de extracción utilizados hasta mediados del siglo XIX suponían un elevado consumo de energía eléctrica, dando lugar a que su coste se disparase al situarse, incluso, por encima del oro. Actualmente, la base de la producción mundial de aluminio puro se lleva a cabo por medio de los procesos complementarios de Bayer y Hall-Hérault, descritos en detalle en los apartados 2.1.1 y 2.1.2, respectivamente. Como consecuencia directa de la utilización conjunta de ambos procesos y de la evolución tecnológica ascendente en las últimas décadas, el aluminio ha pasado a ser el segundo metal más empleado del mundo, con un precio en base a la Bolsa de Metales de Londres (Tabla 2.1) próximo a 1.901 \$/kg [5] (Tabla 2.1).

Tabla 2.1. Bolsa de los metales de Londres (\$/tonelada). 17 marzo de 2017.

	Precio oficial(\$/kg)
Aluminio	1.901
Aleaciones de Aluminio	1.72
Cobre	5.889
Plomo	2.260
Níquel	10.2
Titanio	20.45

La materia prima más empleada en la obtención de aluminio es la bauxita (Figura 2.1), cuya fórmula química es $\text{AlO}_3(\text{OH})$. Este mineral está compuesto por óxidos de aluminio hidratados, y es producto de la meteorización química de una amplia gama de minerales de arcilla y silicatos de aluminio.



Figura 2.1. Mena de bauxita.

En la Figura 2.2 se ilustran los principales países extractores de bauxita. De entre ellos, los que han registrado una mayor tasa de extracción mundial en el año 2014 han sido Australia, con un 20.29%, seguida de China y Brasil, con un 25.04% y 13.64 % respectivamente [6].

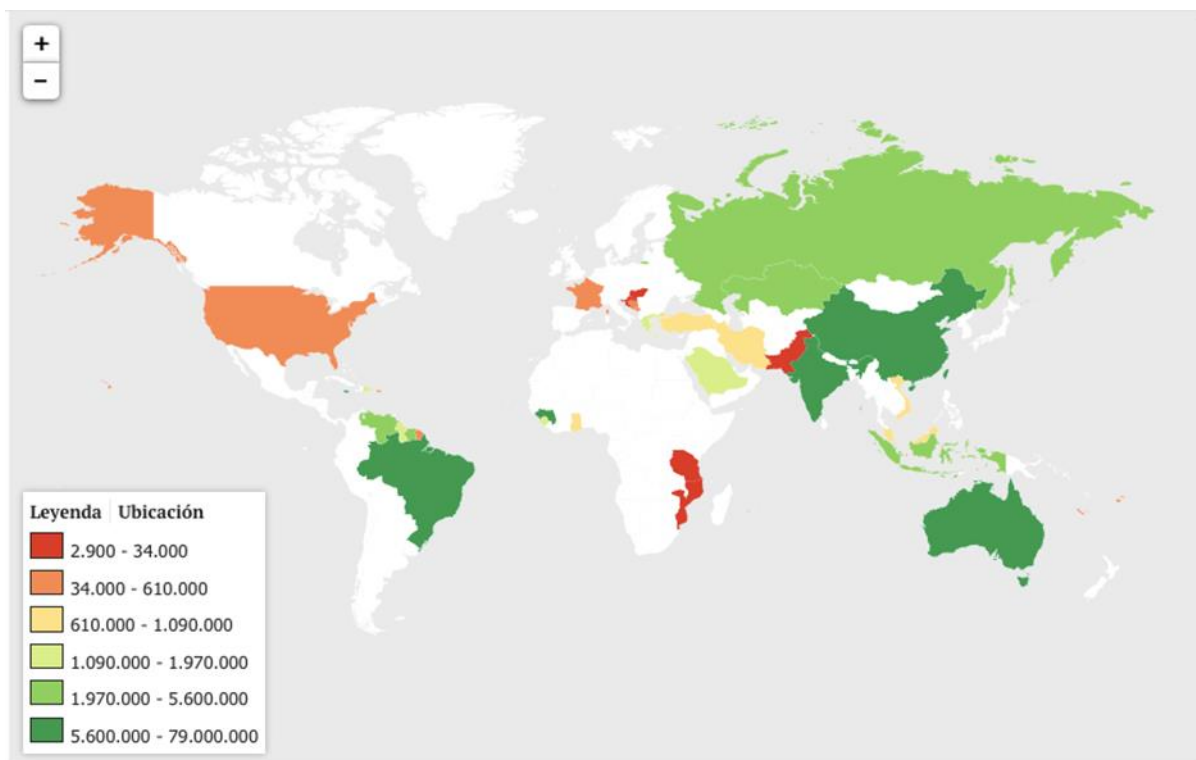
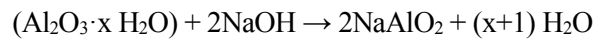


Figura 2.2. Principales países extractores de mineral de bauxita en el año 2014.

2.1.1 Proceso de Bayer o extracción del óxido de aluminio puro Al_2O_3 (alúmina) de la mena de bauxita

En la primera etapa del proceso tiene lugar una trituración de la mena de bauxita, con objeto de incrementar la superficie de reacción y facilitar el manejo. Acto seguido, se procede a realizar una inmersión de la mena

triturada en un baño caliente de hidróxido sódico (sosa cáustica) a presión (digestión). Para ello se introduce la bauxita en autoclaves de acero durante un periodo comprendido entre 2 y 8 horas a una presión absoluta de 5 bares [7]. La sosa se encarga de disolver los minerales de aluminio, aunque no disuelve los otros componentes que posee la bauxita, que permanecen sólidos. La reacción general que describe esta etapa de digestión del proceso se resume del modo siguiente:



La solución que abandonaría el digestor contendría aluminato, arenas y lodos rojos. Es por ello por lo que debe realizarse una operación de desarenado y filtración para limpiar el aluminato sódico del resto de residuos.

En la segunda etapa del proceso, el aluminato sódico se conduciría a unos tanques de precipitación. Dado que, aunque se bajara la temperatura del licor, sería difícil lograr la precipitación de forma espontánea, se precisa de una siembra de finos cristales de hidrato que facilitarán el proceso. La reacción que define la precipitación será la siguiente [7]:



En último lugar, se procede a un secado y calcinación del hidrato, para producirse como producto final, la alúmina (Al₂O₃). En la Figura 2.3 se ilustran las distintas etapas del proceso:

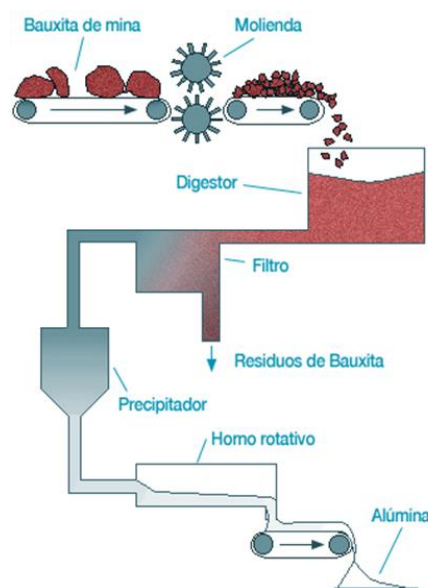
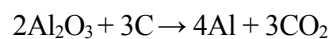


Figura 2.3. Proceso de Bayer.

2.1.2 Proceso de Hall-Héroult o reducción electrolítica del óxido de aluminio

La alúmina se disuelve por medio de un baño electrolítico de criolita fundida (fluoruro aluminico sódico) al que se le añaden otros aditivos como AlF_3 , que permitirán mejorar la eficiencia de la celda electrolítica. El crisol utilizado consiste en un recipiente de hierro revestido de carbón o grafito [8]. Dicho crisol actuaría como cátodo, y unos electrodos de carbón como ánodos. Una corriente eléctrica de alta intensidad circulará entre el ánodo y el cátodo, favoreciendo la reacción química que se muestra a continuación:



Al ser el aluminio líquido más denso que la criolita, éste se depositará en el fondo del crisol, quedando protegido de la oxidación a alta temperatura. Mientras tanto, el oxígeno que se ha desprendido en la reacción tiene afinidad por el C presente en los electrodos, lo que conlleva a la formación de CO_2 . En la Figura 2.4 se muestra una representación de dicho proceso:

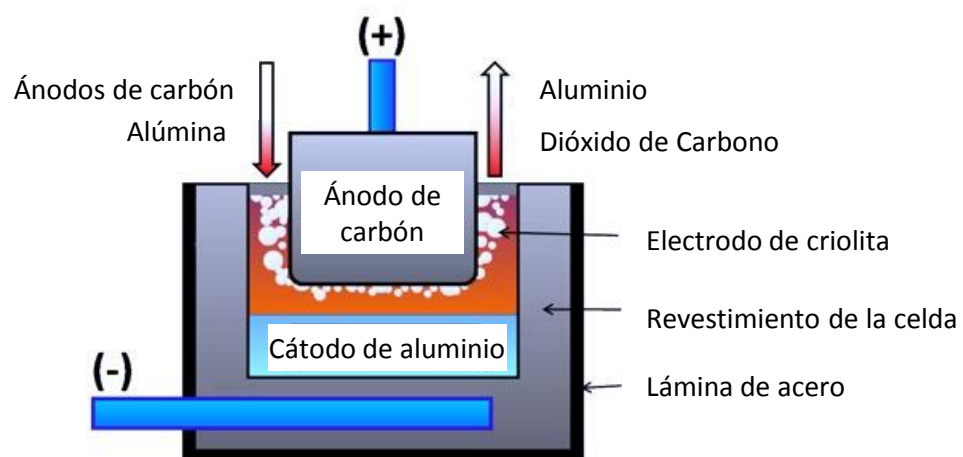


Figura 2.4. Proceso de Hall-Héroult.

En la Figura 2.5 pueden apreciarse los países y continentes que producen aluminio en la actualidad, siendo el más importante China, con un 60% del volumen de producción [6].

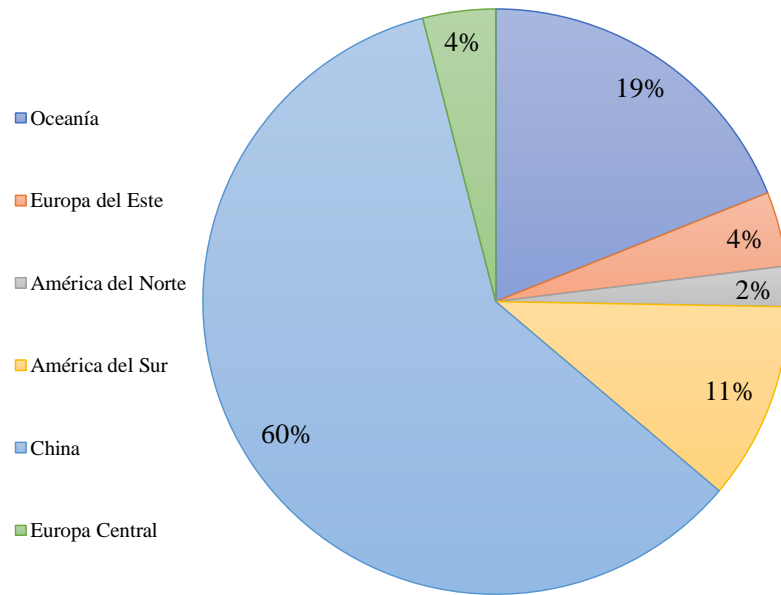


Figura 2.5. Países y continentes productores de aluminio en el año 2016.

2.2 Pulvimetalurgia

La pulvimetalurgia es una técnica de producción de piezas a partir de materiales en forma de polvo metálico, aunque también se pueden emplear polvos de origen no metálico, como cerámicos y poliméricos. El principal atractivo del empleo de técnicas pulvimetalúrgicas (PM) para conferirle una forma útil a los metales reside en la facilidad para fabricar piezas de formas complejas, obteniendo buenas tolerancias dimensionales, así como una calidad aceptable al suponer un coste relativamente bajo en el proceso de fabricación. Esto último se debe a que, en comparación con otros métodos de fabricación de piezas, el número de etapas de fabricación se reduce considerablemente [9].

Otro aliciente a favor del procesado pulvimetalúrgico radica en el hecho de que las piezas resultantes, por regla general, no precisan de operaciones de mecanizado, lo cual supone un descenso del coste final del producto, así como un ahorro de material a lo largo de la operación. En la Figura 2.6 se muestra una comparativa del consumo energético empleado en PM con respecto a otros procesos de fabricación.

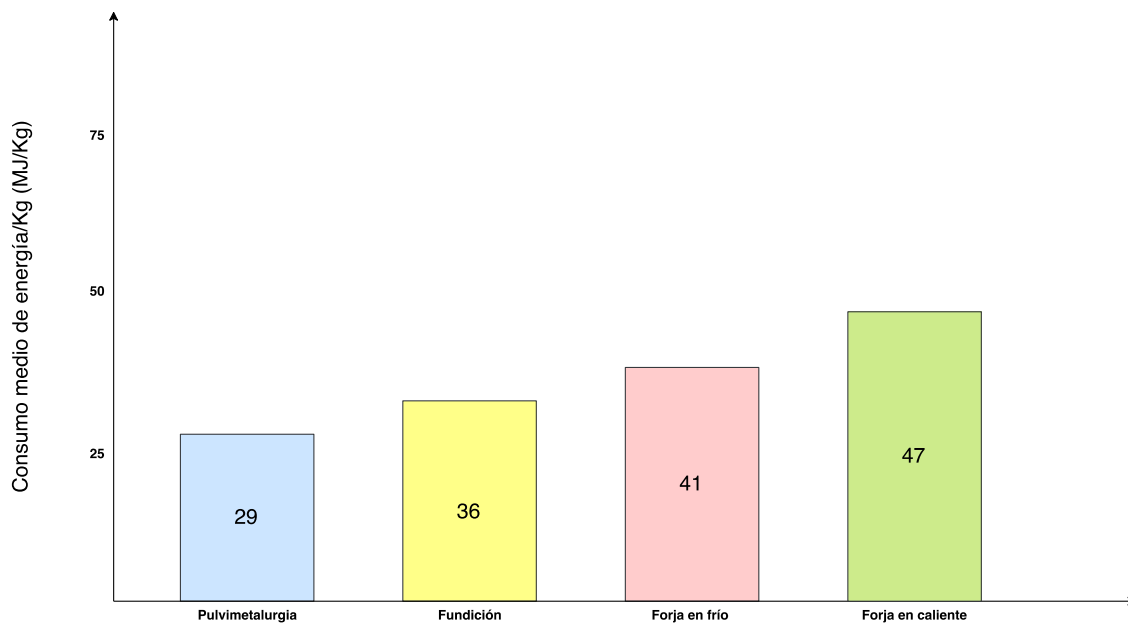


Figura 2.6. Comparativa del consumo energético en varios procesos de fabricación.

Sin embargo, aun habiendo enfatizado las ventajas que presenta dicho proceso, sólo resultaría económicamente rentable en el caso de la fabricación de grandes lotes de piezas, como sucede, por ejemplo, en la industria del automóvil [10] (Figura 2.7).



Figura 2.7. Engranajes cónicos de automóvil fabricados mediante PM.

Las aplicaciones en las que se emplea la PM son bastante extensas, recogiendo las más importantes en la Tabla 2.2:

Tabla 2.2. Aplicaciones típicas de componentes procedentes de la PM.

Aplicación	Ejemplos de uso
Abrasiva	Ruedas pulidoras mecánicas, equipos de molienda
Aeroespacial	Motores jet, escudos de calor, boquillas turbina
Automovilística	Válvulas, engranajes, varillas
Química	Colorantes, filtros, catalíticos
Constructiva	Techado de asfalto
Eléctrica	Contactos, conectores
Electrónica	Tintas, paquetes microelectrónicos
Hardware	Candados, herramientas, herramientas de deporte
Industrial	Absorción de sonido,
Uniones	Soldadores, electrodos, llenado de soldadura

Las etapas que componen el proceso PM [11] son las siguientes:

- Producción del polvo metálico a emplear en el proceso.
- Selección de los aditivos.
- Mezcla conjunta del polvo y los aditivos.
- Compactado del polvo en una prensa hidráulica por medio de una matriz que imprima a la pieza la forma deseada.
- Tratamiento térmico de sinterización en atmósfera controlada, en el que, debido a procesos de difusión, se logra la unión del polvo.
- Operaciones de acabado.

Para mayor claridad, en la Figura 2.8 se han situado las etapas anteriores a modo de esquema.

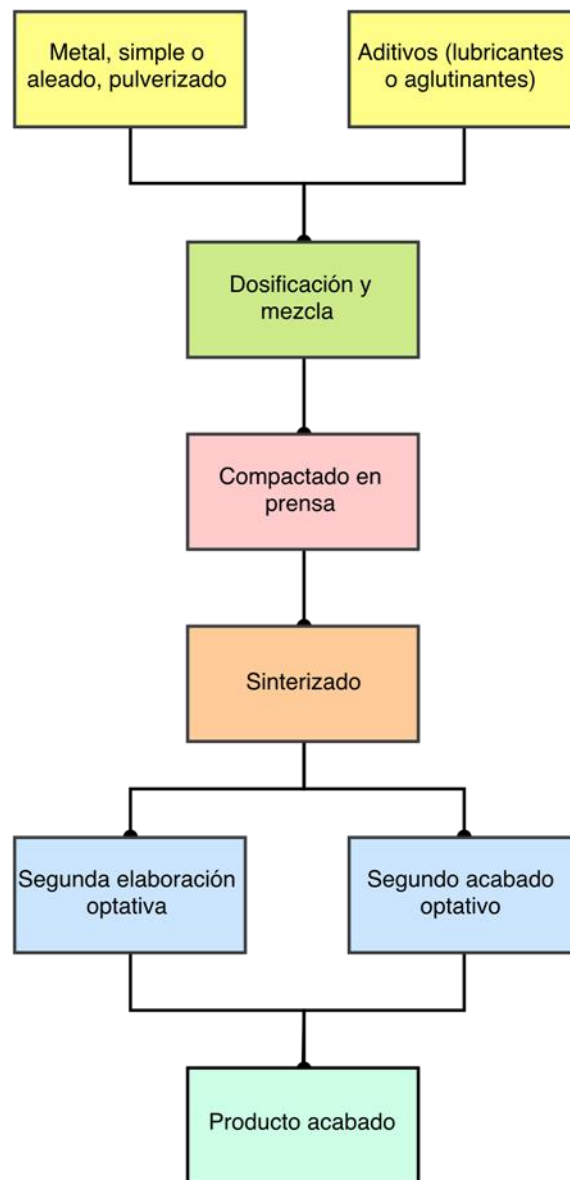


Figura 2.8. Esquema de un proceso PM.

2.3 Producción del polvo metálico

Los polvos pueden conseguirse por medio de diversas formas, que se pueden clasificar en:

- Métodos físicos
- Métodos químicos
- Métodos mecánicos

La elección de una forma u otra dependerá del tipo de aplicación y de las propiedades deseadas del producto final.

2.3.1 Métodos físicos

2.3.1.1 Atomización

Implica la conversión de un metal fundido en una nube de pequeñas gotas que se solidifican formando el polvo. Se trata del método más popular para producir polvos metálicos en los últimos tiempos y su ámbito de aplicación abarca prácticamente todos los metales, aleaciones o metales puros.

2.3.1.1.1 Atomización por gas

En los métodos de atomización por gas se emplea una corriente de gas a elevada velocidad (aire o gas inerte) para atomizar el metal líquido. Dichos métodos se utilizan principalmente para aleaciones de Ni, Co y Fe, aunque también están disponibles para aleaciones de Al y Ti.

En la práctica, se emplean dos tipos de geometrías de atomización, conocidas como mezclado interno y externo (Figura 2.9a y Figura 2.9b respectivamente). En la Figura 2.9a, el gas fluye a través de una boquilla de expansión, succionando el metal líquido de la fusión que se encuentra en la zona de abajo y rociándolo en un recipiente. En el procedimiento que se describe en la Figura 2.9b, aunque presenta una fuerte similitud con el descrito anteriormente, el metal fundido fluye por gravedad a través de una boquilla y se atomiza inmediatamente por chorros de aire. Los polvos metálicos resultantes, de forma aproximadamente esférica, se recolectan en la cámara inferior [12].

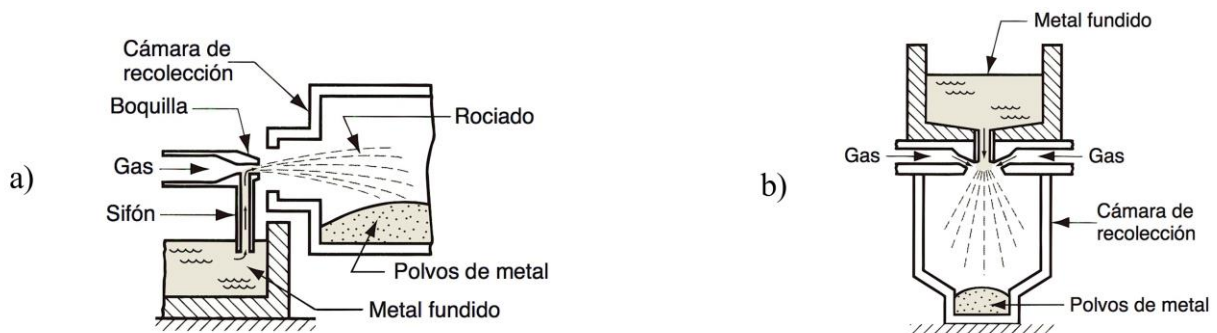


Figura 2.9. Métodos de atomización por gas (a) de mezclado interno y (b) de mezclado externo.

2.3.1.1.2 Atomización por agua

Es similar al método de atomización por gas, con la diferencia fundamental de que se emplea una corriente de agua a alta velocidad en lugar de aire (Figura 2.10), lo que conlleva un enfriamiento mucho más rápido y una morfología de las partículas de polvo bastante irregular. Se trata de un método particularmente apropiado para metales con una temperatura de fusión por debajo de $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$. La desventaja principal de este proceso de atomización reside en la posible oxidación de la superficie de las partículas. Es por ello por lo que recientes innovaciones emplean aceites sintéticos en lugar de agua para tratar de paliar tal inconveniente [12].

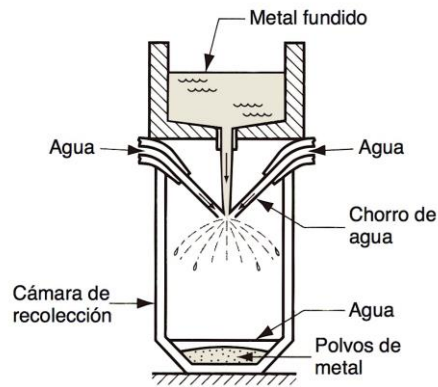


Figura 2.10. Atomización por agua.

2.3.1.1.3 Atomización centrífuga

En este método, se deposita una corriente de metal líquido en un disco que gira a elevada velocidad y que rocía el metal en todas direcciones, pulverizándolo (Figura 2.11). Por ello, el metal fundido se solidificará antes de golpear las paredes del contenedor, generándose un polvo más esférico y con menor porosidad por gas atrapado que en el procedimiento de atomización por gas.

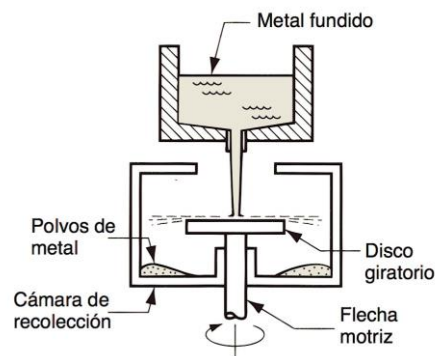


Figura 2.11. Atomización centrífuga.

2.3.1.2 Método electroquímico

En este procedimiento se prepara una celda electrolítica (Figura 2.12) en la cual la fuente del metal a pulverizar es el ánodo. Éste se irá disolviendo paulatinamente por efecto del voltaje aplicado, provocando que los iones metálicos inmersos en solución electrolítica se depositen sobre el cátodo generando escamas metálicas. Una vez efectuada la electrodeposición, el depósito se retira para someterse a operaciones de lavado y secado, obteniéndose un polvo metálico de elevada pureza y con buenas propiedades para su procesado.

A pesar de ello, este método de obtención de polvo resulta considerablemente más costoso que los descritos con anterioridad, por la dificultad de control y manejo del proceso.

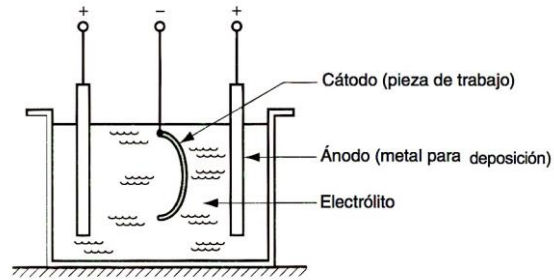


Figura 2.12. Método electroquímico.

2.3.2 Métodos químicos

2.3.2.1 Reducción química gaseosa

Este método de obtención de polvo se caracteriza por una serie de reacciones químicas que reducen los compuestos metálicos a polvos metálicos elementales. Para lograr la liberación de los metales de sus óxidos, carbonatos o nitratos, se emplean agentes reductores como el hidrógeno o el monóxido de carbono. Dicho proceso tiene lugar a una temperatura por debajo del punto de fusión del metal, dentro de un autoclave a presión. El polvo que se obtiene por medio de este procedimiento destaca por su elevada pureza y su morfología esférica con una gama de tamaños muy uniforme. Es habitual la generación por medio de reducción química de polvos de hierro, tungsteno y cobre cuyas temperaturas de fusión están próximas a los 1100°C . Es importante destacar que, en el proceso, se requieren grandes volúmenes de gas reductor, lo que conlleva que su viabilidad económica se vea bastante limitada. En algunos casos, sin embargo, estos gastos se reducen logrando una recirculación del gas [12].

2.3.2.2 Descomposición química de compuestos

Bajo esta categoría de producción del polvo coexisten dos métodos muy utilizados [13], los cuales son:

- Descomposición de híbridos metálicos (Obtención Ti, Zr, y V)

Este procedimiento implica una primera hidruación de los metales refractarios, como el Ti, Zr, Hf o V, por medio de un calentamiento, en el que hay que evitar la posible contaminación con O_2 , N_2 y C.

En el caso del Ti, en el rango de temperatura de entre 300 y 5000°C , se formará TiH_2 , un compuesto muy quebradizo apto para moler y obtener partículas del tamaño deseado.

- Descomposición de carbonilos metálicos (Obtención de Fe y Ni)

Los carbonilos son líquidos a temperatura normal con un bajo punto de ebullición. Éstos se forman por medio de una reacción entre el metal y el gas de monóxido de carbono por efecto de la presión.

En el caso del Fe, dichos carbonilos pueden descomponerse por medio de un calentamiento a presión

atmosférica. Con el fin de obtener el metal en forma de polvo, la descomposición tiene que producirse en fase gaseosa y no en la superficie del recipiente de reacción.

2.3.3 Métodos mecánicos

La fabricación de polvos por medio de procedimientos mecánicos implica la utilización, de forma individual o conjunta, de técnicas de corte, impacto, rozamiento o compresión. Hay que destacar que muchos de dichos procesos no se usan como métodos primarios para producción de polvos metálicos, a excepción de algunos casos particulares como los que se describen a continuación [13]:

- Materiales relativamente fáciles de fracturar (antimonio puro o bismuto).
- Materiales relativamente duros y frágiles (algunas aleaciones metálicas y cerámicas).
- Materiales reactivos (berilio o metales híbridos).
- Metales comunes (aluminio y hierro) en el caso de que éstos se requieran en forma de escamas.

2.3.3.1 Corte

Este procedimiento utiliza fuerzas de cizalladura para romper el material, generando lascas de un tamaño aproximado de milímetros. Se trata del método más barato cuando se producen grandes cantidades de polvo y se caracteriza por la falta de control sobre el tamaño, la forma y estructura del mismo. El polvo obtenido mediante esta metodología se suele utilizar como material de partida en otros tipos de procesos mecánicos de fabricación diferentes a la pulvimetalurgia.

2.3.3.2 Impacto

Disgrega los materiales por medio de impactos. Este método se utiliza para romper materiales frágiles como carbonatos, óxidos, intermetálicos o metales fragilizados (niobio saturado con hidrógeno). Para ello, se emplea un molino cilíndrico lleno de bolas o barras y el material a partir del cual se desea obtener el polvo. Mediante el giro del molino, tendrá lugar la colisión de las bolas que caen y las partículas.

2.3.3.3 Rozamiento

Obtiene polvo por medio del rozamiento con otro material más duro. Produce partículas en un rango de 1 a 100 mm.

2.3.3.4 Compresión

Implica comprimir el material hasta que este alcanza el punto de rotura. Se trata de un procedimiento que apenas se usa en la obtención de polvo metálico.

2.4 Combinación y mezclado de los polvos

Para lograr unos resultados óptimos, posteriormente, en las etapas de compactación y sinterizado, los polvos metálicos deben homogeneizarse por completo antes del proceso.

En este contexto, combinación se refiere al intermezclado de polvos de igual composición química, pero con posibles diferencias en el tamaño de las partículas. Uno de sus principales objetivos es reducir la porosidad final de la pieza. Por el contrario, el término de mezclado hace referencia a la incorporación de polvos de diferente composición química. Ambos procesos se realizan a través de medios mecánicos, como los que se citan a continuación [12]:

- Rotación en tambor (Figura 2.13a)
- Rotación en un recipiente de cono doble (Figura 2.13b)
- Agitación en un mezclador de tornillo (Figura 2.13c)
- Agitación en un mezclador de paletas (Figura 2.13d)

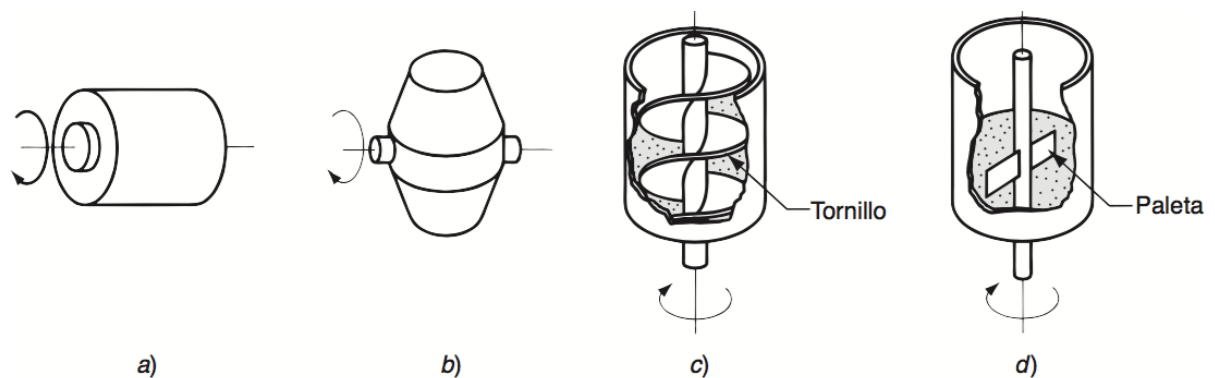


Figura 2.13. Varios dispositivos de agitación y mezclado de polvos.

Estos dispositivos tratan de evitar, en la medida de lo posible, la vibración y la caída libre de los polvos durante la operación de mezclado, pues ambos fenómenos provocarían segregación de los mismos (fenómeno que sí sería apropiado en la operación de combinación).

Es habitual que en los procesos de mezclado y combinación de polvos se añadan otros elementos como pueden ser [12]:

- **Lubricantes:** tienen como objetivo principal reducir la fricción entre las partículas y en las paredes del recipiente durante la etapa de compactación. Ejemplos: estearatos de zinc y aluminio en pequeñas cantidades.

- **Aglutinantes:** se precisan en algunas ocasiones con objeto de mejorar la resistencia de la pieza prensada pero no sinterizada.
- **Desfloculantes:** inhiben la aglomeración de los polvos mejorando sus características de flujo para su posterior procesamiento.

2.5 Compactación

En el proceso de compactación, se somete a los polvos una elevada presión con objeto de conferirles una forma determinada. El método convencional de compactación es el prensado, en el cual punzones opuestos se encargan de apretar el polvo contenido en una matriz. En el procedimiento de prensado pueden distinguirse los pasos siguientes:

- 1) Llenado de la cavidad de la matriz con polvo metalúrgico.
- 2) Posicionamiento inicial de los punzones antes de aplicar la presión.
- 3) Posicionamiento final de los punzones después de aplicar la presión.
- 4) Eyección de la pieza.

Los pasos comentados anteriormente se ilustran en la Figura 2.14 [12]:

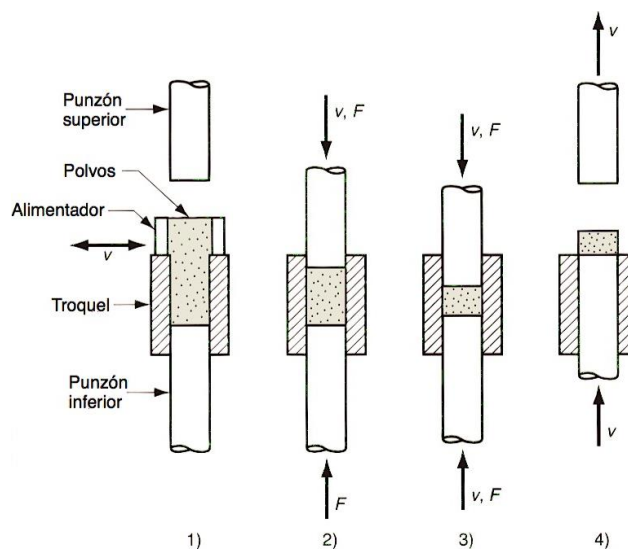


Figura 2.14. Pasos en el ciclo de prensado uniaxial con matriz rígida.

La presión aplicada en la compactación produce un reempaquetamiento de los polvos en una distribución más eficiente, reduciendo el espacio de los poros e incrementando el número de puntos de contacto entre partículas. Al aumentar la presión, las partículas se deformarán plásticamente provocando un aumento del área de contacto interparticular. La progresión puede apreciarse en la Figura 2.15, para el caso de partículas inicialmente esféricas:

- 1) Polvos sueltos iniciales tras el llenado de la matriz.
- 2) Reempaquetamiento.
- 3) Deformación de las partículas.

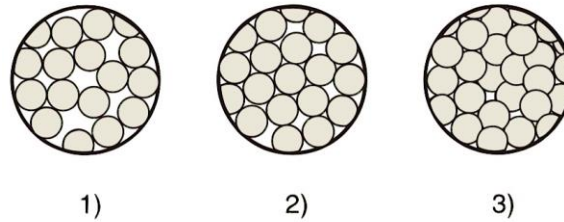


Figura 2.15. Evolución del polvo en el proceso de compactación.

En la Figura 2.16 puede apreciarse la evolución de la densidad asociada a las vistas (1), (2) y (3), como función de la presión aplicada:

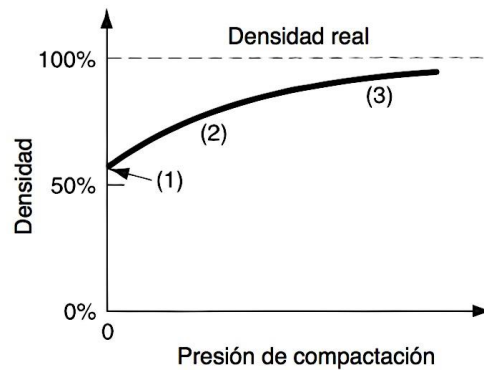


Figura 2.16. Densidad de los polvos en función de la presión.

Tras el proceso de prensado, la pieza en verde¹ presentará una densidad mucho mayor que la densidad volumétrica inicial. Sin embargo, las fuerzas de rozamiento que ejercen los punzones y partículas con la pared interna de la matriz, así como las partículas individualmente entre sí, provocarán que la presión ejercida sobre el compacto no se distribuya de forma homogénea y uniforme.

Con objeto de disminuir estas fuerzas de rozamiento se utilizan lubricantes. Éstos pueden mezclarse con el polvo de partida o bien depositarse sobre las paredes de la matriz antes de iniciar el proceso de compactación. La elección del tipo de lubricante y de la cantidad empleada son aspectos de vital importancia, ya que no sólo afectan a la fluidez del polvo, sino también a la compresibilidad del mismo, pudiendo, en ocasiones, reaccionar con él y producir efectos negativos. El lubricante, para mejorar la fluidez del polvo, debe adherirse fácilmente a

¹ La pieza obtenida tras el prensado de los polvos se denomina compacto en verde, para indicar que la pieza no se encuentra procesada en su totalidad.

éste, evitando así su posible oxidación. Este lubricante se evaporará en la medida de lo posible en la etapa de sinterización, para minimizar, de esta forma, las posibles reacciones con el polvo. Los lubricantes más utilizados son las ceras sintéticas, el grafito, el ácido esteárico y los estearatos de zinc y litio. La elección del tipo de lubricante a emplear depende de factores como el tipo de polvo metálico, la densidad requerida y la complejidad de la pieza. Por ejemplo, cuando se requieren piezas de elevada densidad, el lubricante más frecuente es la cera sintética.

Las prensas utilizadas habitualmente en la compactación de polvos son de tipo hidráulicas, mecánicas o una combinación de las dos. A su vez, estas prensas pueden ser de prensado uniaxial o bidireccional. La capacidad de una prensa para producción en pulvimetalurgia viene dada normalmente en toneladas, kN o MN. La fuerza requerida para el prensado, expresada en forma de ecuación, tendrá la siguiente forma:

$$F = A_p \cdot p_c$$

donde F es la fuerza requerida, en N, A_p es el área proyectada de la pieza, en mm^2 , y p_c la presión de compactación requerida para el material del polvo dado, en MPa. Para polvos de aluminio elemental, las presiones típicas de compactación fluctúan sobre los 70 MPa; en el caso de polvos de hierro y acero, en torno a 700 MPa.

2.6 Sinterización

Tras la etapa de prensado, el compacto en verde posee la suficiente consistencia para ser manipulado, pero carece de resistencia rompiéndose fácilmente al menor esfuerzo. La sinterización es un tratamiento térmico cuya finalidad principal es unir las partículas de polvo del compacto en verde e incrementar, de esta forma, su resistencia mecánica.

Para llevar a cabo dicho proceso de unión, los polvos compactados deben someterse a un calentamiento por debajo de su punto de fusión. En el caso en que la temperatura del tratamiento sea inferior a la de fusión de los distintos polvos que conforman el compacto en verde, el proceso recibirá el nombre de *sinterización en fase sólida*. Sin embargo, si la temperatura es lo suficientemente elevada para que se produzca la fusión de alguno de los constituyentes, la sinterización recibirá el nombre de *sinterización en fase líquida*, pues se produce en presencia de un líquido [14].

La fuerza motriz de la sinterización es la reducción de energía libre superficial [15]. Tras la etapa de prensado, el compacto obtenido está constituido por numerosas partículas independientes, por lo que el área superficial total contenida es muy elevada. Al aplicar calor, se activarán procesos de engrosamiento y densificación por efecto de la reducción de energía libre superficial. De este modo, las partículas se irán uniendo a través de los puntos de contacto establecidos tras la etapa de prensado. Conforme avanza el tratamiento las partículas irán perdiendo su carácter individual y pasando a tener una estructura de granos. Es importante destacar que, cuanto más fino sea el polvo inicial, más superficie reactiva habrá en el proceso, aumentando la fuerza promotora del

mismo. En la Figura 2.17 se puede apreciar la evolución de las partículas del polvo durante el proceso de sinterización, para el caso del óxido de magnesio.

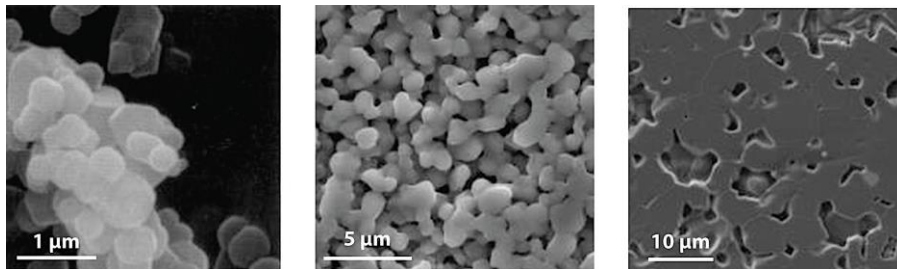


Figura 2.17. Evolución de la microestructura de partículas de óxido de magnesio durante la sinterización.

2.6.1 Métodos de sinterización

2.6.1.1 Sinterización en fase sólida

En la sinterización en fase sólida pueden distinguirse las etapas siguientes:

- 1) **Etapla inicial:** en esta etapa, los contactos entre partículas generados en el proceso de compactación de los polvos forman unos puentes o cuellos, produciéndose un pequeño nivel de densificación.
- 2) **Etapla intermedia:** etapa determinante en la densificación y establecimiento de propiedades del compacto sinterizado. Los cuellos crecen haciendo que las partículas pierdan su individualidad, generándose una red de poros.
- 3) **Etapla final:** se trata de un proceso muy lento. En esta etapa, cuando la densificación alcanza alrededor del 90%, los poros que se forman tienden a una geometría esférica. Además, si durante el proceso se generan gases o si la atmósfera de sinterización es absorbida en las etapas inicial e intermedia, quedándose los gases atrapados en los poros, el proceso de densificación se verá dificultado.

En la Figura 2.18 de izquierda a derecha, puede verse la evolución microestructural de las distintas etapas mencionadas.

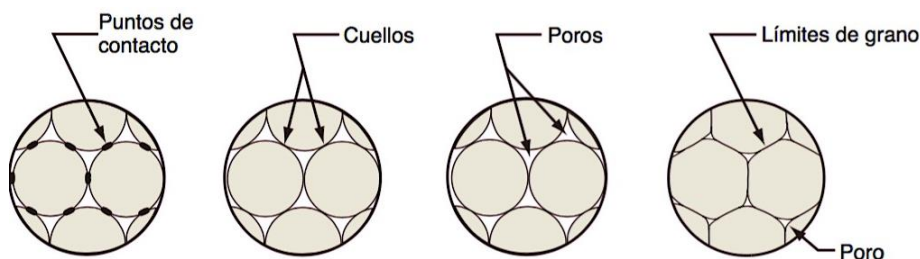


Figura 2.18. Sinterizado en fase sólida a escala microscópica.

2.6.1.2 Sinterización en fase líquida

Para que se produzca este tipo de sinterización deben emplearse dos de las mezclas siguientes:

- Mezcla de polvos con diferente composición química (pudiendo tener lugar la fusión de un componente o la formación de un eutéctico).
- Mezcla prealeada que se calienta hasta una temperatura intermedia entre la temperatura de líquidus y sólidus (sinterización supersólidus).

Uno de los factores más influyentes en la velocidad de ejecución del proceso es la solubilidad del sólido en el líquido, la capacidad de mojado del líquido y la difusividad del sólido en la fase líquida. Las etapas que definen este proceso de sinterización serían las siguientes [14]:

- 1) **Sinterización en fase sólida:** previa a la formación de fase líquida.
- 2) **Reordenamiento:** en esta fase del proceso tiene lugar la aparición de la fase líquida. Ello conlleva un aumento en el nivel de densificación del conjunto gracias a la acción de fuerzas capilares², disminuyendo rápidamente la porosidad y comportándose el compacto como un sólido viscoso. Con el transcurso del tiempo, al aumentar el nivel de viscosidad, se irá produciendo una disminución paulatina del nivel de densificación.
- 3) **Solución-reprecipitación:** esta etapa está dominada esencialmente por fenómenos de difusividad y solubilidad, favoreciéndose el crecimiento de las partículas. Al aumentar el tamaño de las mismas, se producirá una disminución de la solubilidad del sólido en fase líquida. La diferencia de solubilidades será responsable del transporte del material por medio de fenómenos de difusión.
- 4) **Densificación final:** se produce en un tiempo muy inferior al del resto de etapas del proceso y se debe, esencialmente, a la sólida conexión entre partículas, impidiendo el reordenamiento de las mismas (aunque no su crecimiento). Si el tiempo de esta etapa se prolongase mucho, podrían degradarse las propiedades de los compactos.

En la Figura 2.19 puede apreciarse la evolución del proceso anteriormente comentado.

² Las que resultan de la interacción entre la cohesión del agua y su adhesión con las partículas del suelo, por contraposición a las adsorbentes.

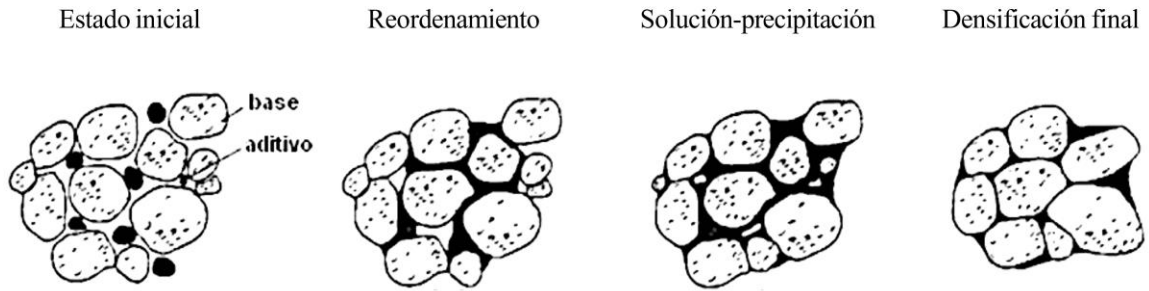


Figura 2.19. Sinterizado en fase líquida a escala microscópica.

Por regla general, la sinterización en fase líquida permite un mayor control sobre la microestructura interna del material, pese a degradar las propiedades mecánicas del compacto. También resulta económicamente más rentable que la sinterización en estado sólido.

Es importante enfatizar que existen otros procesos de sinterización, como la sinterización en flujo viscoso y en líquido transitorio. La primera tiene lugar cuando la fracción volumétrica de líquido es bastante elevada, permitiendo la densificación de la pieza sin que la morfología de los granos sufra cambios durante el proceso. La segunda, por su parte, constituye una combinación de sinterización en fase sólida y en fase líquida, formándose la fase sólida en las etapas iniciales del proceso para completarse en estado sólido. En la Figura 2.20 pueden apreciarse los procesos de sinterización situados en un diagrama de fases, para indicar cuándo tendrían lugar cada uno de ellos.

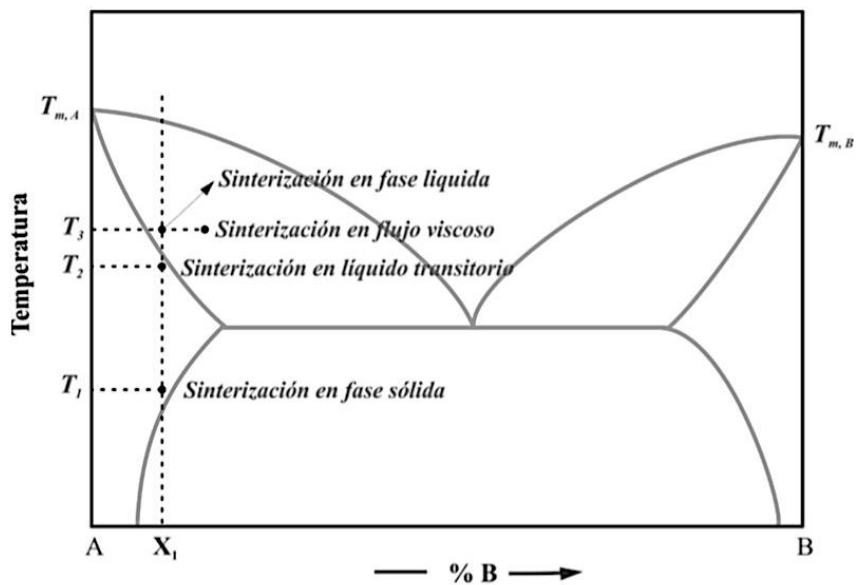


Figura 2.20. Representación gráfica de los distintos procesos en sinterización mediante un diagrama de fases.

2.6.1.3 Fuerza motriz de la sinterización

Las fuerzas motrices de la sinterización son: la reducción de energía libre superficial, la disminución de la tensión de vapor en los cuellos formados entre partículas y el aumento del número de vacantes en dichas zonas, el radio de cuello, la temperatura y el tiempo dado al sistema. Es por ello por lo que durante el proceso se activan fenómenos de transporte de masa que tratan de redondear las partículas favoreciendo su unión.

En cuanto a la energía libre superficial, cabe destacar que, cuanto más esférica sea una partícula, menor será su superficie, provocando una reducción de la energía libre. Asimismo, al fusionarse dos partículas (fenómeno conocido como engrosamiento o coalescencia) también tendrá lugar una disminución de dicha energía, pues se ha producido una disminución de la superficie del conjunto. Sin embargo, en el sinterizado también tiene lugar la unión de las partículas disminuyendo el espacio entre las mismas, creando límites de grano (fenómeno de densificación). Al ser el área de un límite de grano menor que el área superficial de las partículas libres, la energía del sistema se reduce. En la Figura 2.21 se ilustran de manera esquemática los fenómenos de engrosamiento y densificación [16,17].

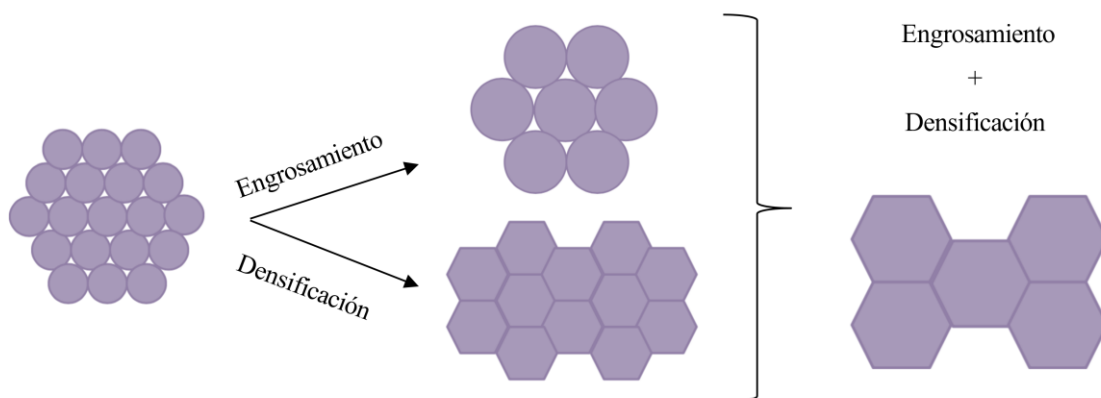


Figura 2.21. Reducción de la energía libre superficial por engrosamiento y densificación.

2.7 Materiales compuestos de matriz metálica (MMCs)

En los últimos años, los MMCs constituyen un tipo de materiales de gran interés tecnológico, ya que con ellos pueden obtenerse propiedades imposibles de conseguir con materiales monolíticos.

Normalmente, están destinados para aplicaciones de corte y desgaste (carburos cementados, aceros reforzados con carburos, etc.), así como para aplicaciones aeronáuticas y de la industria automotriz, debido a sus propiedades de elevada rigidez, resistencia y módulo específico. El primer grupo de materiales se basa en

matrices de metales de transición (Fe, Co, Ni) y el segundo en aleaciones ligeras (base Al, Ti, Mg). Ambos grupos se designan bajo el nombre de MMCs, aunque suelen considerarse únicamente como tales los materiales pertenecientes al segundo grupo, considerando los del primero bajo la definición de “metales duros” [18].

2.7.1 Matrices

Las funcionalidades de la matriz en MMCs son las siguientes:

- Repartir y transmitir las cargas de los elementos de refuerzo. Para lograr una transmisión eficiente, la matriz debe deformarse plásticamente sin alcanzar la deformación de rotura. También será conveniente que la matriz no tenga un módulo de elasticidad demasiado elevado.
- Proteger las partículas o fibras del ambiente exterior.
- Mejorar la resistencia a la corrosión o a la oxidación y aumentar la resistencia mecánica del material en caliente.

Las aleaciones ligeras de aluminio (series 2xxx, 6xxx, 7xxx y 8xxx) son de los materiales más empleados como matrices en la síntesis de MMCs, así como el titanio y sus aleaciones y el magnesio y sus aleaciones.

2.7.2 Refuerzos

Las funcionalidades de los refuerzos en MMCs son las siguientes:

- Mejorar las propiedades mecánicas de la matriz, su dureza y resistencia al desgaste (refuerzos con partículas).
- Soportar las tensiones que se ejercen sobre el material compuesto.
- Frenar la propagación de grietas y fisuras a través del compuesto.

Las fases de refuerzo en MMCs pueden clasificarse en tres categorías: fibra continua, whiskers y partículas (Figura 2.22).

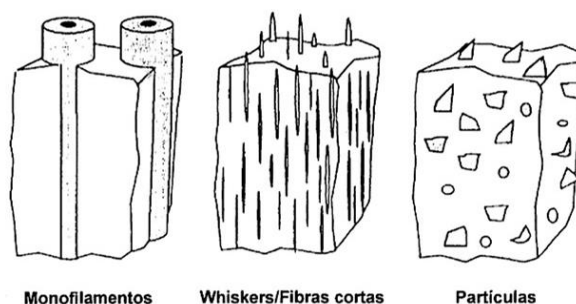


Figura 2.22. Tipos de refuerzos en MMCs.

Las fibras continuas se utilizan para mejorar las propiedades mecánicas del material en dirección de las fibras. Sin embargo, su utilización trae consigo otro tipo de inconvenientes, como pueden ser:

- El posible ataque químico por parte de la matriz.
- Los cambios estructurales provocados por la elevación de la temperatura (recristalización).
- Probable disolución de la fibra en la matriz.
- La fácil oxidación de las fibras de metales refractarios (W, Mo, Nb).

Por ello, las fibras más empleadas como refuerzo son las de alúmina, boro y carburo de silicio (materiales cerámicos).

Mediante la utilización de partículas, al contrario de lo que sucede en fibras continuas, se mejora la isotropía del material. Se trata del refuerzo de menor coste económico, siendo los parámetros fundamentales para tomar en consideración el tamaño y la pureza de las partículas. Los refuerzos típicos en forma de partículas son óxidos (SiO_2 , TiO_2 , MgO), carburos (TiC , B_4C), nitruros (Si_3N_4) y mica [18].

En cuanto a las fibras discontinuas (whiskers), las propiedades mecánicas transferidas a la matriz son inferiores a las de las fibras continuas, lo que implica un menor coste económico a la hora de emplear dicho refuerzo. Los más utilizados comercialmente son SiC y Si_3N_4 . En la Tabla 2.3 pueden apreciarse las propiedades de algunos materiales compuestos con refuerzos continuos y discontinuos.

Tabla 2.3. Propiedades de materiales compuestos de diferentes matrices con refuerzos continuos y discontinuos.

Matriz	Refuerzo	Fracción (% vol.)	Resistencia a la tracción longitudinal (MPa)	Módulo elástico longitudinal (GPa)
Al-7Zn	Fibra de grafito	40	90	190
Al 2024	Fibra de boro	60	1.500	270
Al 6061	Fibra de SiC	50	1.500	205
Al 2024	Al_2O_3 50	450	175	
Al 6061	Whisker de SiC	15	480	100
Al 6061	Partícula de SiC	15	370	100
Ti-6Al-4V	BORSIC40	900	205	
Ti-6Al-4V	SCSC-635	1.600	240	
Ti-6Al-4V	Sigma SM1240	35	1.550	230
Mg	Fibra de grafito	40	560	230
Mg	Fibra de SiC	50	1.300	230

2.7.3 Interfase refuerzo-matriz

La interfase refuerzo-matriz es determinante en las propiedades mecánicas finales del material compuesto, pues se transmiten las cargas aplicadas al material. Si dicha unión no es lo suficientemente buena, la matriz absorberá la mayor parte de las tensiones aplicadas y la funcionalidad de los refuerzos será nula. Los principales requisitos que se deben cumplir para obtener una buena interfase refuerzo-matriz, son los siguientes [18]:

- El ángulo de mojado entre la matriz y el material de refuerzo debe ser bueno.
- Las fuerzas de unión entre matriz y refuerzo han de ser suficientes para que exista transmisión de las cargas.
- Las zonas de reacción entre matriz y refuerzo deben de ser reducidas, no afectando a los elementos de refuerzo.
- Los coeficientes de dilatación térmica de la matriz y refuerzos tienen que tener un valor próximo para evitar posibles tensiones internas a través de la interfase.

Las uniones entre la matriz y los refuerzos pueden ser de carácter mecánico o químico. Las uniones mecánicas se producen cuando las partículas reforzantes presentan superficies rugosas. Sin embargo, son las uniones químicas las que mejoran las propiedades mecánicas del compuesto. Según el tipo de reacción química que tiene lugar entre la interfase refuerzo-matriz, las uniones entre ambos pueden clasificarse de la forma siguiente [18]:

- Matriz y refuerzos insolubles.
- Matriz y refuerzos no reactivos pero solubles.
- Matriz y refuerzos reaccioables en un tercer componente en la interfase.

Es conveniente destacar que pueden existir factores que afecten a la estabilidad de la interfase. Ejemplos de ello son:

- Inestabilidades debidas a la disolución, que generan una pérdida parcial de refuerzo (cavidades).
- Inestabilidades debidas a reacciones interfaciales, que degradan las propiedades del material compuesto.
- Inestabilidades debidas a la descomposición de la interfase (ciclos térmicos).

2.7.4 Síntesis de MMCs

Los procesos de fabricación más empleados a la hora de obtener MMCs son la pulvimetalurgia, la unión por difusión, o métodos de pulverización. En la Tabla 2.4 se realiza una comparativa de dichos procedimientos con respecto a su coste económico (directamente relacionado con el tipo de partícula reforzante empleado en el proceso) [18].

Tabla 2.4. Tendencia de costes de los métodos de fabricación de MMCs de matriz metálica y refuerzos empleados.

Proceso	Coste	Refuerzo
Unión por difusión		Monofilamentos
Pulvimetalurgia	↑	Whisker
Métodos spray		Fibra corta
Proceso en estado líquido		Partícula

Puesto que en este trabajo se emplea la pulvimetalurgia como técnica de obtención de MMCs, a continuación se realizará una descripción más profunda y detallada de dicha técnica.

2.7.4.1 Síntesis de MMCs por vía pulvimetalúrgica

Los pasos que se siguen cuando se emplea la pulvimetalurgia para obtener materiales compuestos son los siguientes [19]:

- **Mezcla de polvos metálicos (atomizados) y partículas reforzantes:** dichos polvos pueden ser elementales o estar prealeados. Su tamaño por regla general se encontrará en un rango de 20-40 μm . Tanto el polvo como los refuerzos pueden tener una capa de óxido o moléculas de agua asociadas. La mezcla será eficiente cuando se obtenga una distribución homogénea de partículas reforzantes en la matriz. Uno de los factores más críticos a la hora de realizar la mezcla es la relación entre el tamaño de los polvos metálicos y los refuerzos.
- **Desgasificación** (sólo en caso de compactación en caliente).
- **Compactación:** puede ser en frío o en caliente. Si la compactación se realiza en caliente, será necesaria la eliminación de las moléculas de agua; es por ello por lo que se realiza previamente un proceso de desgasificación. La densidad relativa alcanzable por medio de una compactación en caliente (en vacío) suele encontrarse en torno al 95%.

La compactación en caliente puede clasificarse, asimismo, en dos tipos:

- Sinterización en fase líquida: se obtiene mayor densidad que en el caso de sinterización en fase sólida. Sin embargo, pueden tener lugar reacciones entre el metal y el refuerzo provocando la degradación de la microestructura, así como una probable generación de intermetálicos indeseables.
- Sinterización en fase sólida: tiene como ventaja la obtención de una aleación sobresaturada metaestable si el proceso de solidificación durante el atomizado es rápido. También logra un endurecimiento por deformación del material.

- **Consolidación a alta temperatura:** los procesos de sinterización, extrusión en caliente y prensado isostático en caliente entrarían dentro de la etapa de consolidación.

Con objeto de facilitar la comprensión del proceso, éste se representa esquemáticamente en la Figura 2.23:

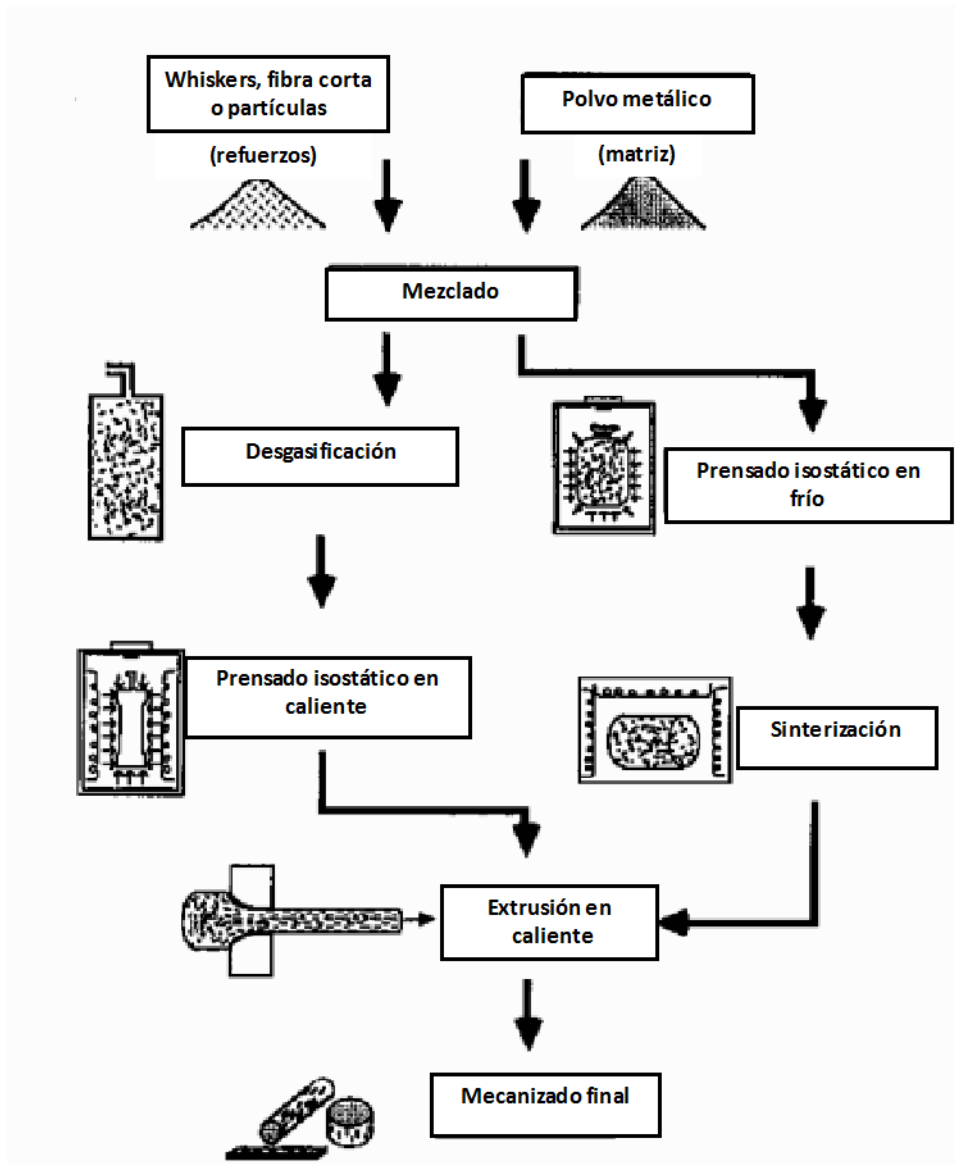


Figura 2.23. Rutas de fabricación de MMCs por vía pulvimetalúrgica.

En el presente trabajo se van a desarrollar materiales compuestos de matriz de aluminio, por lo que a continuación se realizará una descripción más detallada de los mismos.

2.7.5 Materiales compuestos de matriz de aluminio (AMCs)

El aluminio es ampliamente utilizado en el sector aeronáutico y de automoción debido a su gran ligereza y coste económico en relación con otros metales ligeros como el titanio o el magnesio. Asimismo, también destaca por su ductilidad, resistencia a la corrosión y alta conductividad eléctrica.

Para la síntesis de AMCs se emplean principalmente aleaciones endurecibles por envejecimiento, como es el caso de Al-Cu-Mg, Al-Zn-Mg-Cu [20-22] o Al-Li, que presentan una serie de alicientes adicionales, pues aumentan el módulo de Young del material y disminuyen la densidad [23]. En cuanto a partículas reforzantes se refiere, aquellas que son de origen cerámico son ampliamente utilizadas en materiales compuestos de aluminio; por ejemplo: partículas de SiC y Al₂O₃. El SiC mejora el módulo de Young y la resistencia a tracción del material, así como el comportamiento ante el desgaste [24,25]. La alúmina, por su parte, es un compuesto más estable e inerte, confiriendo al material un mejor comportamiento ante la corrosión y la elevada temperatura [26,27]. En algunos casos, también pueden emplearse intermetálicos como partículas reforzantes nanométricas [28], como sucede en los sistemas Fe-Al y Cu-Al. Aunque éstos mejoren notablemente las propiedades mecánicas del material, así como la resistencia a la corrosión y al desgaste, dichas partículas tienen elevada avidez por reaccionar con la matriz, reduciendo el endurecimiento por envejecimiento de la aleación empleada.

2.8 Aleado mecánico

El aleado mecánico (AM) es un proceso de molienda de alta energía en el que las partículas de polvo son repetidamente deformadas, fracturadas y soldadas. Se trata de una técnica que se desarrolló en los años 60 para producir superaleaciones de base níquel, en las que el endurecimiento venía determinado por la presencia de óxidos y compuestos intermetálicos. En años posteriores, la técnica de AM ha sido empleada para producir aluminio endurecido por dispersión de alúmina, así como carburos de aluminio obtenidos por reacción con un agente controlador del proceso (ACP). Dicho agente, a su vez, prevenía la soldadura excesiva de partículas de metal. Por otra parte, en los últimos años el AM se ha venido utilizando como método de producción de polvos metálicos compuestos de fina microestructura, aleaciones con amplias solubilidades, materiales amorfos y estructuras nanocristalinas. En la Tabla 2.5 se proporcionan las fechas más representativas en la evolución de las técnicas de AM.

Tabla 2.5. Desarrollo histórico del aleado mecánico.

Año	Etapas de desarrollo AM
1966	Desarrollo ODS aleaciones base níquel
1981	Amorfización de intermetálicos
1983	Amorfización de mezclas de polvos elementales
1987/1988	Síntesis de fases nanocristalinas
1989	Ocurrencia de desplazamiento de reacciones
1989	Síntesis de fases cuasicristalinas

Asimismo, las principales ventajas del AM son las siguientes:

- a) Inducción de reacciones químicas a bajas temperaturas.
- b) Síntesis de nuevas fases cristalinas y cuasicristalinas.
- c) Producción de partículas finas dispersas de segunda fase (usualmente óxidos).
- d) Aumento de los límites de solubilidad.
- e) Refinamiento del tamaño de grano cercano al rango nanométrico.
- f) Desarrollo de fases amorfas.
- g) Procesos escalables.

Las propiedades de los materiales que se obtienen mediante AM son muy sensibles a las condiciones experimentales, es decir, al tipo de molino, atmósfera de molienda, agente controlador del proceso, entre otras [29].

2.8.1 Fundamentos

En el AM, las partículas de polvo sufren un proceso repetitivo de deformación, soldadura en frío, fractura y resoldadura. Las bolas, que se mueven a elevada velocidad, deforman plásticamente las partículas de polvo existentes entre ellas (Figura 2.24).

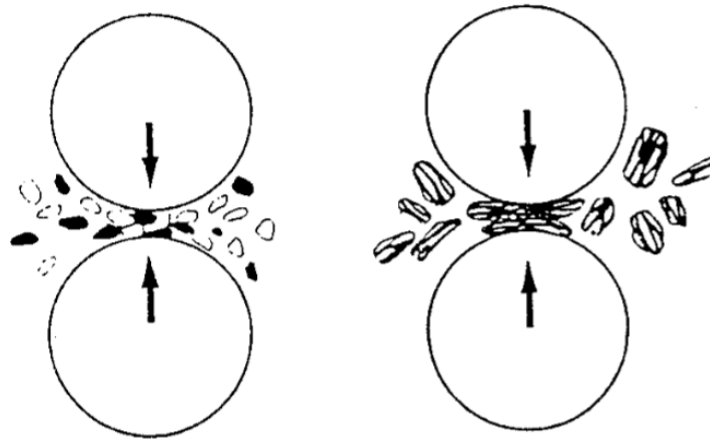


Figura 2.24. Polvos impactados por esferas rígidas.

En una primera etapa, las partículas de polvo son dúctiles y absorben la energía de impacto que les transfieren las bolas. Es por ello por lo que se deforman plásticamente y adquieren forma de lascas. Conforme transcurre el proceso, las partículas irán soldándose las unas con las otras, aumentando su tamaño. El tamaño alcanzable por las partículas puede ser tres veces superior a su tamaño original. Puesto que el proceso de deformación es continuo, las partículas de polvo comienzan a experimentar endurecimiento por deformación. Esto, al tiempo, las fragilizará provocando su fractura, disminuyendo su tamaño. De esta forma, las etapas de soldadura y fractura irán alternándose en el tiempo hasta llegar a un equilibrio entre ambas, alcanzando el tamaño de la partícula un estado estacionario. En dicho estado, todas las partículas deberán contener el material de partida en la misma proporción y la dureza alcanzada en las mismas ha de ser también estable [30].

2.8.2 Variables del proceso

El AM es un proceso de elevada complejidad en el que entran en juego un gran número de variables. Es por ello por lo que, para poder conseguir la fase y la microestructura deseada en el material, hay que adaptar cuidadosamente el proceso.

- **Materiales de partida:** el tipo de polvo disponible comercialmente para emplearse en el AM es muy extenso (metales puros, polvos prealeados, etc.). Existen tres combinaciones a la hora de realizar el proceso:

- 1) **Combinación dúctil-dúctil:** constituye la situación ideal para que realmente se produzca el AM a nivel atómico, formándose desde soluciones sólidas e intermetálicos hasta fases amorfas. En una combinación de este tipo, en las primeras etapas del proceso, las partículas dúctiles de polvo se deforman, adquiriendo forma de escamas, para luego ir uniéndose por fenómenos de soldadura en frío, dando lugar a una estructura de tipo laminar. La excesiva fragilización de las partículas conforme transcurre el proceso generará la rotura de las mismas, adoptando éstas una morfología equiaxial. La acción repetitiva de los procesos de soldadura y fractura desembocará en una estructura con orientación aleatoria de las soldaduras. Finalmente, la morfología microestructural resultante será de convolución. En la Figura 2.25 puede apreciarse la evolución microestructural de los polvos durante el proceso de AM para una combinación de polvos de este tipo.



Figura 2.25. Etapas de los polvos en un sistema dúctil-dúctil durante el AM.

- 2) **Sistema dúctil-frágil:** para que se produzca el AM en un sistema de este tipo, la fase dúctil tiene que estar presente en torno a un 15%. Durante el proceso, la fase dúctil seguirá el mismo proceso descrito en las combinaciones de tipo dúctil-dúctil. La fase frágil, por su parte, sufrirá constantes fragmentaciones. Dichos fragmentos resultantes serán incorporados en las partículas dúctiles en sus espacios interlaminares. Es importante resaltar que para que tenga lugar el AM en un sistema de tipo dúctil-frágil, las partículas frágiles deben tener una cierta solubilidad sólida en las partículas dúctiles. En la Figura 2.26 se observa un esquema [31] aclarativo de dicho proceso:

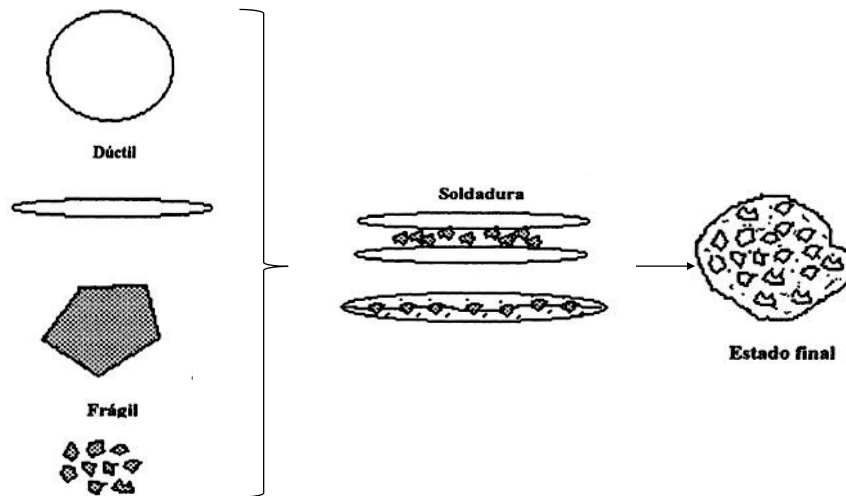


Figura 2.26. Etapas del AM en un material dúctil-frágil.

- 3) **Sistema frágil-frágil:** en los sistemas de este tipo los polvos son continuamente fracturados reduciendo repetidamente su tamaño. Cuando las partículas alcanzan una determinada reducción de tamaño (límite de trituración), adquirirán un comportamiento dúctil. Siendo la difusión un factor indispensable para que se produzca el AM en todos los sistemas, en los de este tipo no llega a producirse, puesto que las distancias de difusión son mayores que en otros sistemas.
- **Tipo de molino:** el tipo de molino empleado en el proceso determinará la energía mecánica transferida al polvo en cada impacto, estableciendo el tiempo de procesamiento requerido para finalizar la molienda. Los molinos más conocidos empleados para AM son los siguientes:
 - **Molino de bolas attritor:** permite procesar cantidades moderadas de polvo (kg), en tiempos no muy largos (horas). El medio de molienda y el polvo se encuentran en un recipiente estacionario y se agitan mediante un rotor de brazos radiales (Figura 2.27).



Figura 2.27. Molino attritor.

- **Molino vibratorio:** puede procesar pequeñas cantidades de polvo (g) en tiempos pequeños (<1h). El medio de molienda y la carga se sitúan en un vial pequeño que se agita a elevada frecuencia con movimientos en tres direcciones espaciales (Figura 2.28).



Figura 2.28. Molino vibratorio SPEX.

- **Molino planetario:** la cantidad de material procesada en un molino de este tipo se sitúa entre la de los molinos de bolas attritor y los molinos vibratorios. El medio de molienda y la carga se introducen en unos contenedores que rotan sobre su eje, mientras que la base gira en sentido opuesto (Figura 2.29). El principal inconveniente de este tipo de molino es la imposibilidad de utilizar atmósferas controladas en la molienda.



Figura 2.29. Molino planetario.

- **Relación de carga:** razón entre las masas de las bolas y la del polvo introducido en la vasija. Cuanto mayor es dicha relación (mayor número de impactos por unidad de tiempo), menor tiempo se requiere para alear mecánicamente los polvos. Por el contrario, si dicha relación es baja (menor frecuencia entre colisiones), el tiempo del AM se incrementa. Dicha relación debe optimizarse para cada sistema usado.
- **Carga total del molino:** Afecta directamente a la velocidad de engrosamiento de las partículas durante la molienda. A mayor carga del molino, mayor engrosamiento de las partículas (siempre y cuando la carga no sea excesiva) [32].

- **Atmósfera de molienda:** puede ser inerte o puede estar compuesta por gases que reaccionen con el material durante la molienda.
- **Porcentaje de agente controlador del proceso (ACP):** sustancia que se añade para modificar la energía superficial de los polvos, alterando, de esta forma, la frecuencia de los procesos de soldadura y fractura. Al ser la mayoría de los ACP de compuestos orgánicos, bien durante la molienda o posteriormente en el tratamiento de sinterización se incorporarán al material en forma de óxidos, carburos e hidruros.
- **Velocidad de rotación del molino:** para cada combinación de materiales procesados se puede establecer una velocidad óptima. Si la velocidad es excesivamente baja, el tiempo de procesamiento será muy elevado, mientras que, si la velocidad es muy alta, las bolas pueden adherirse a la pared interna del molino y no ejercer las fuerzas de impacto necesarias para producir el AM, además de que la probabilidad de contaminación del polvo aumenta.
- **Temperatura de refrigeración:** La vasija se encuentra refrigerada a través de la camisa. Si la temperatura de la refrigeración es mayor, esto implicará mayor temperatura en el interior de la vasija, pudiendo alcanzarse la energía de activación de posibles reacciones durante el proceso de molienda.
- **Tamaño y densidad de las bolas:** si aumenta el tamaño del medio de molienda, aumentará la cantidad de polvo implicado en los choques durante el AM, disminuyendo el tiempo de ejecución de la molienda. La densidad de las bolas, por su parte, afectaría a la energía de impacto, favoreciendo la posible aparición de reacciones durante la molienda [33].

2.8.3 Aplicaciones

En la Figura 2.30 se muestra un esquema general de todas las potenciales aplicaciones de los materiales obtenidos por aleado mecánico. Dichas aplicaciones van desde biomateriales hasta aplicaciones aeroespaciales, así como síntesis y procesamiento de materiales magnéticos, superconductores, cerámicas funcionales, obtención de intermetálicos, nanocomposites y materiales para almacenamiento de hidrógeno, entre otras.



Figura 2.30. Áreas de aplicación del AM.

Las áreas de mayor influencia de los materiales obtenidos por AM son las industrias de procesamiento térmico, producción de energía y aeronáutica. Algunas aleaciones típicas de base níquel o hierro, obtenidas mediante AM, son la INCONEL MA 754 e INCOLOY MA 976 respectivamente, utilizadas típicamente en turbinas de gas y hornos a alta temperatura [31] (Figura 2.31).

Una de las principales ventajas del AM es que, a partir de él, pueden obtenerse aleaciones que no podrían obtenerse mediante la utilización de algún método convencional, como puede ser el caso de la aleación en estado líquido de dos metales con diferente punto de fusión. Al tener lugar el AM en estado sólido, las temperaturas de fusión o ebullición no son factores determinantes a la hora de realizar el proceso de aleado.

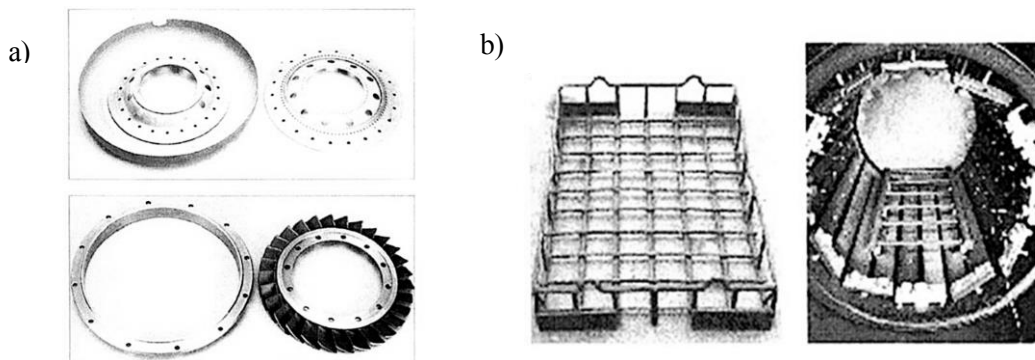


Figura 2.31. a) Piezas de turbina INCONEL MA 754. b) Piezas de horno que operan a 1200 °C de INCOLOY MA 956.

2.8.3.1 Obtención de materiales nanocristalinos

Los materiales nanocristalinos tienen un tamaño del orden de 1–100 nm, y pueden ser homogéneos o heterogéneos. Debido a que el tamaño de grano es muy pequeño en estos materiales, la disposición que adquieren los mismos sería la dispuesta en la Figura 2.32, apreciándose una gran cantidad de átomos en los límites de grano [34]:

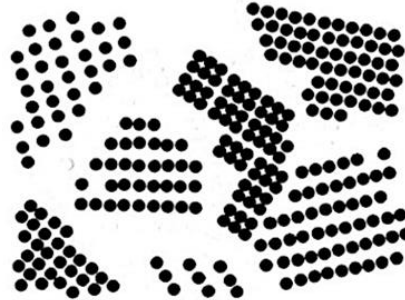


Figura 2.32. Arreglo esquemático de átomos en un material nanocristalino.

Los materiales nanocristalinos presentan buenas propiedades físicas, mecánicas y magnéticas en comparación con otros materiales más tradicionales que presentan tamaños de grano mayores a $1\ \mu\text{m}$. Entre ellas destacan su elevada dureza, resistencia mecánica y velocidad de difusión.

Aunque se pueden obtener materiales nanocristalinos utilizando técnicas como la condensación de gases inertes, la electrodeposición, entre otras, el AM presenta como ventaja frente a las demás que logra sintetizar dichos materiales en estado sólido y a temperatura ambiente.

La obtención de nanomateriales con estructura nanocristalina a partir de molienda mecánica se produce debido a la formación de las denominadas bandas de corte: densas mallas de dislocaciones de tamaño comprendido entre $0.1\text{--}1\ \mu\text{m}$, que se forman por causa de una elevada velocidad de deformación durante el proceso.

La continua deformación que tiene lugar durante la molienda mecánica hace aumentar la densidad de dislocaciones, hasta alcanzar un punto crítico en que el cristal se desintegra formando subgranos que se separan por bordes de bajo ángulo, disminuyendo la energía almacenada del sistema.

2.8.3.2 Síntesis de intermetálicos

Los compuestos intermetálicos son aleaciones homogéneas que tienen propiedades y composiciones definidas. Su estructura cristalográfica con orden de largo alcance puede mantenerse en algunos compuestos hasta la temperatura de fusión, mientras que, en otros, puede desordenarse a una temperatura característica más baja. Dicha estructura ordenada hace que los coeficientes de autodifusión sean menores que en una aleación

desordenada, proporcionándoles mayor estabilidad estructural a temperaturas elevadas y buena resistencia a la fluencia. Asimismo, los compuestos intermetálicos también destacan por su baja densidad y buena resistencia a la oxidación y corrosión. Sin embargo, presentan escasa ductilidad y tenacidad a temperatura ambiente, a causa de la escasa movilidad de las dislocaciones en el material. No obstante, por medio del AM, la ductilidad de los intermetálicos a temperatura ambiente puede mejorarse, ya que se reduce el tamaño de grano y se mejora la simetría de la red cristalina en el material, mejorándose la movilidad de las dislocaciones debido al orden introducido en la red.

Actualmente pueden sintetizarse compuestos intermetálicos mediante AM [35,36] de dos formas diferenciadas:

- A partir de un calentamiento local del polvo producido por el impacto de las bolas durante el proceso de molienda.
- Por medio de un tratamiento térmico posterior a los polvos que logre la cristalización del compuesto intermetálico [37].

2.8.3.3 Síntesis de soluciones sobresaturadas

Por medio del AM es posible la obtención de una solución sólida sobresaturada metaestable [38,39] a partir de una mezcla de polvos elementales binaria o de orden superior, así como también es posible aumentar los límites de solubilidad de dos elementos inmiscibles (esta técnica se lleva a cabo completamente en estado sólido y las limitaciones de los diagramas de fases no se aplican). La Tabla 2.6 muestra una comparación entre los límites de solubilidad en equilibrio y los obtenidos por medio de AM de algunos elementos, observándose que existe un cambio apreciable en la cantidad de soluto que puede entrar en solución [34].

Tabla 2.6. Comparación de los límites de solubilidad en equilibrio de varios elementos con los obtenidos mediante AM.

Solvente	Solute	% at. Equilibrio		AM % at.
		RT	máximo	
Ag	Cu	0.0	14.0	100
Al	Mn	0.4	0.62	18.5
	Nb	0.0	0.065	25
	Ni	0.0	0.11	10
	Ru	0.0	0.008	14
	Ti	0.0	0.75	36
Fe	Ag	0.0	0.0	10
	Ge	10.0	17.5	25
Ni	Ta	3.0	17.2	30
Ti	Si	0.0	3.5	37.5

La obtención de soluciones sólidas tanto de equilibrio como de desequilibrio puede atribuirse a la severa deformación que el proceso introduce: la molienda reduce el tamaño de grano, por lo que aumenta la densidad de dislocaciones y se mejoran los fenómenos de difusión. Es por ello por lo que el límite de solubilidad aumentará al progresar la difusión, hasta que se alcance el nivel de sobresaturación, que marca el límite de solubilidad alcanzable mediante AM (Figura 2.33).

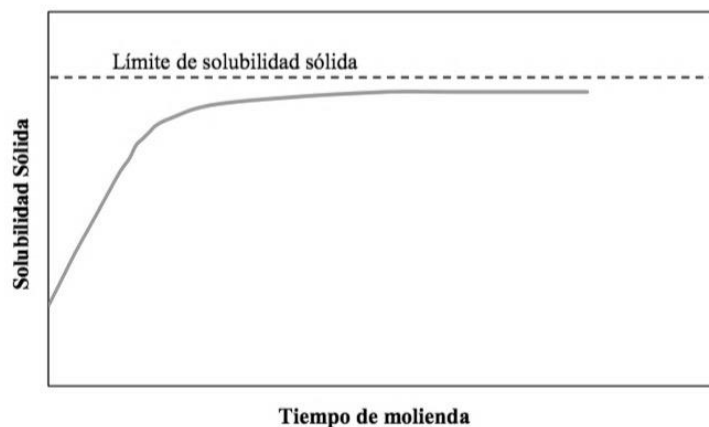


Figura 2.33. Evolución de la solubilidad sólida de una mezcla de polvos durante el transcurso del AM.

No obstante, los motivos que explican el aumento de los límites de solubilidad durante el AM no están del todo claros. Algunas investigaciones realizadas han propuesto mecanismos como los que se describen a continuación [34]:

- (a) Los límites de solubilidad están establecidos por un equilibrio metaestable entre la solución sólida saturada y la fase amorfa.
- (b) El límite de solubilidad sólida se determina por el balance de las fuerzas de corte durante la molienda y descomposición de la solución sólida debida a saltos atómicos térmicamente activados.
- (c) Debido a la formación de nanoestructuras: materiales con tamaños de grano muy pequeños poseen gran cantidad de átomos en los límites de grano, favoreciendo su difusión.

2.8.3.4 Síntesis de aleaciones reforzadas por dispersión

El AM permite crear la dispersión de cualquier fase insoluble en líquido dentro de un metal o una aleación de polvo metálico. Para generar la dispersión se utilizan polvos de carácter dúctil-frágil, obteniendo finalmente una matriz dúctil con partículas dispersas de material frágil.

En el caso del polvo de aluminio empleado en este trabajo, éste se encuentra recubierto de una fina capa de

óxido, que, durante el proceso de AM, es fracturada e incorporada en el interior de las propias partículas de polvo. Además, en el proceso de molienda, a los polvos de aluminio se les añade cera orgánica como ACP para reducir la soldadura en frío de las partículas, favoreciendo su descomposición y la formación de carburos.

La combinación de dispersoides (partículas que bloquean el movimiento de dislocaciones aumentando el endurecimiento) de óxido y carburos, mejorarán propiedades del material tales como la resistencia mecánica, resistencia a la corrosión bajo tensión y tenacidad a fractura [40].

2.8.3.5 Síntesis de aleaciones metaestables

Las fases cristalinas se encuentran un estado de equilibrio (menor energía libre), mientras que las fases amorfas son propensas a estados metaestables o de desequilibrio (mayor energía libre) (Figura 2.34).

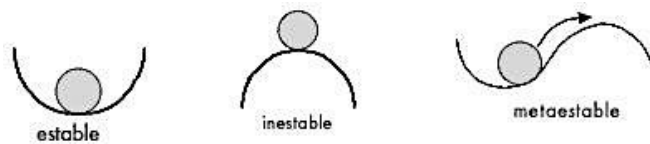


Figura 2.34. Tipos de equilibrio termodinámico.

Existe una barrera energética que impide la transformación espontánea de una fase cristalina a una amorfa. Sin embargo, dicha transformación podría llevarse a cabo si se sacara del equilibrio al sistema de tal manera que su energía libre fuese mayor que la del estado amorfo.

La formación de fase amorfa mediante reacciones en estado sólido se basa en la existencia de un alto desorden cristalino a partir del cual se hace posible la transición al estado amorfo. Aunque energéticamente es más favorable la formación de una fase cristalina de equilibrio (pues tiene menor energía libre), es la cinética del proceso el factor determinante a la hora de formar la fase cristalina o amorfa, formándose aquella que necesite menor tiempo de transformación [41].

En el proceso de transformación de la fase cristalina, entran en juego variables como la energía o la temperatura de molienda, así como la presencia de impurezas. Si se aumenta, por ejemplo, la energía de molienda (mayor relación de carga), la deformación será mayor, incrementando la densidad de defectos y facilitando la amorfización. Sin embargo, el hecho de incrementar la energía en la molienda puede dar lugar a temperaturas más altas que propicien la recristalización de la fase amorfa. Es por ello por lo que finalmente ha de alcanzarse un equilibrio entre los factores, determinando éste la naturaleza final de la fase que se forma.

2.8.4 Mecanismos de endurecimiento

2.8.4.1 Por partículas de segundas fases

Las partículas de segundas fases son agregados de átomos con tamaños del orden de $0.1 \mu\text{m}$. A la hora de reforzar un material mediante partículas de segundas fases, cabe destacar que es más conveniente una alta densidad de partículas de pequeño tamaño (menor distancia entre partículas), a una menor densidad de partículas de tamaño mayor (mayor distancia entre partículas), resultando el primer caso un obstáculo infranqueable en el movimiento de las dislocaciones. Sin embargo, el tamaño y naturaleza de las partículas también influye representativamente en el grado de endurecimiento del material, condicionando la interacción entre las propias dislocaciones.

Si los precipitados pueden adaptarse a la red cristalina, asegurando su continuidad, reciben el nombre de precipitados coherentes. Por el contrario, si no hay ninguna compatibilidad entre los precipitados y el metal, se trata de una intercara incoherente. Cuando existe coherencia entre el metal y el precipitado, las dislocaciones son capaces de atravesar el precipitado y llegar a cortarlo (Figura 2.35). Este fenómeno dificulta el deslizamiento de dislocaciones, ya que aumenta la superficie de interacción con los precipitados (se aumenta la dureza).

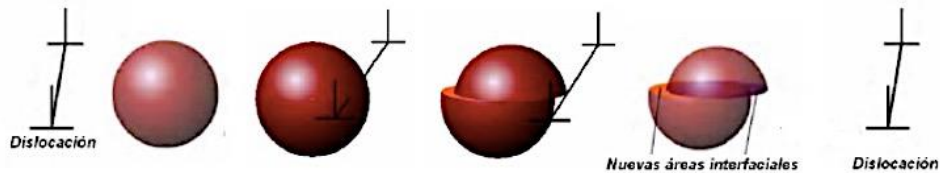


Figura 2.35. Evolución del precipitado coherente cuando es atravesado por una dislocación.

Sin embargo, si existe una relación de incoherencia entre el metal y los precipitados, las dislocaciones quedan inmovilizadas localmente por los precipitados y se ven forzadas a crear bucles de Orowan (Figura 2.36) para poder continuar su avance. Estos bucles implican la formación de anillos que rodean a las partículas de precipitado. Como resultado se generan unos campos de esfuerzos en torno a los precipitados, campos que ejercerán esfuerzos de repulsión a la siguiente dislocación que se aproxime.

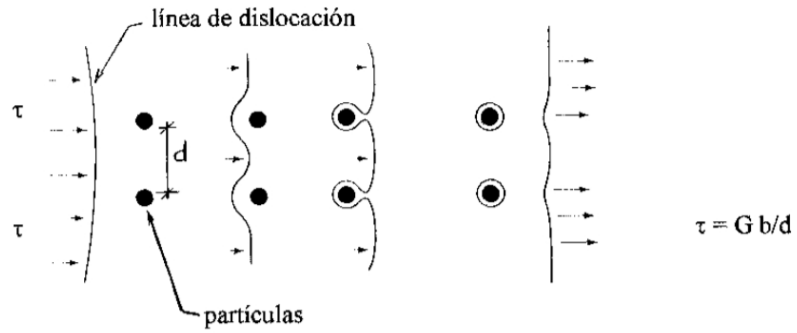


Figura 2.36. Formación de bucles de Orowan.

2.8.4.1.1 Endurecimiento por precipitación

El endurecimiento por precipitación sólo puede tener lugar en aleaciones que tengan líneas de precipitación en su diagrama de fases. En la Figura 2.37, si la aleación en el punto 2 se somete a un calentamiento hasta permitir la difusión (pero sin llegar a la zona 1), se formarán en la microestructura pequeños precipitados de otra fase (Figura 2.38).

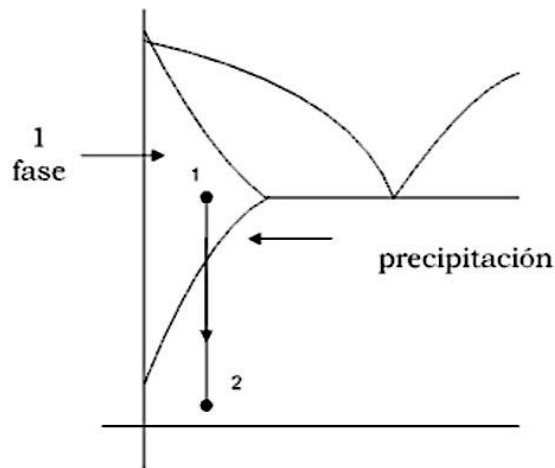


Figura 2.37. Diagrama de fases con líneas de precipitado.

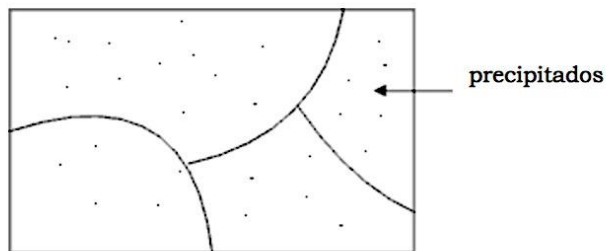


Figura 2.38. Precipitación de segundas fases.

Los precipitados son tan pequeños que pueden dificultar el movimiento de las dislocaciones sobre la estructura cristalina, aumentando, de esta forma, la resistencia del material (Figura 2.39). Si el tiempo al que se mantiene la aleación a temperatura es excesivo, los precipitados se agruparán en forma de granos de otra fase mediante difusión y aumentarán su tamaño, provocando que las dislocaciones puedan moverse más fácilmente, disminuyendo, de esta forma, la resistencia del material [42] (Figura 2.40).

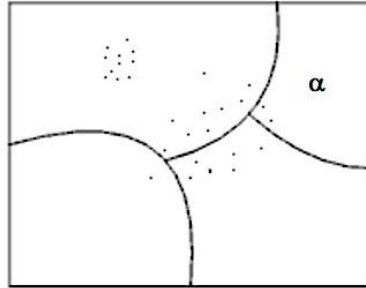


Figura 2.39. Precipitados dispersos dificultando el movimiento de dislocaciones.

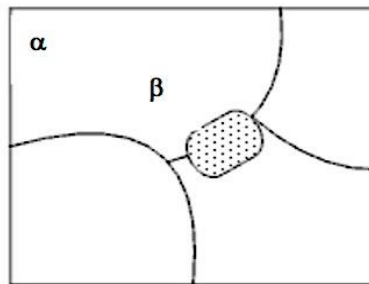


Figura 2.40. Agrupación de precipitados en forma de granos.

Cuando se somete a las aleaciones de aluminio a temperatura, tiene lugar un tratamiento térmico de precipitación conocido como envejecimiento artificial, que elevará notablemente la resistencia a tracción, el límite elástico y la dureza en el material. Para ello, el endurecimiento por precipitación se conseguirá fundamentalmente en tres pasos:

- 1) Solubilización: calentamiento a temperatura elevada que disuelve en la solución sólida los componentes de la aleación, provocando el endurecimiento.
- 2) Hipertemple: enfriamiento rápido que consigue que la solución sólida enriquecida con los componentes de aleación alcance un estado de sobresaturación.
- 3) Envejecimiento o maduración: tratamiento térmico a temperatura ambiente o a temperatura más elevada que lleva a la formación de precipitados a partir de la solución sólida sobresaturada.

2.8.4.2 Por solución sólida

Un método muy utilizado para aumentar la dureza del material y el límite elástico es la aleación por solución sólida.

El efecto endurecedor del soluto depende de la diferencia de tamaño con respecto al solvente y del porcentaje agregado; si el átomo de soluto es más grande que el átomo de solvente, se introducirán tensiones de compresión en la estructura (Figura 2.41b), mientras que, si ocurre lo contrario (Figura 2.41a), las tensiones introducidas serán de tracción. En cualquiera de los dos casos se obstruirá el movimiento de las dislocaciones, requiriéndose mayor fuerza externa para reanudar su movimiento.

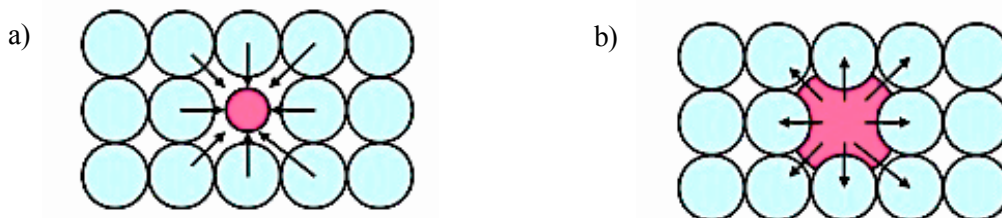


Figura 2.41. a) Impureza pequeña provocando esfuerzos de tracción. b) Impureza grande provocando esfuerzos de compresión.

Este mecanismo de endurecimiento suele estar bastante limitado, ya que la cantidad de soluto disuelta en un material a temperatura ambiente es, por regla general, pequeña. Sin embargo, el AM permite mejorar este efecto endurecedor por medio de soluciones sólidas sobresaturadas.

2.8.4.3 Por afino de grano

Para explicar el mecanismo de endurecimiento por medio de afino de grano, hay que tener en cuenta lo siguiente:

- Los bordes de grano actúan como una barrera infranqueable para el movimiento de las dislocaciones (Figura 2.44); los límites de granos son regiones desordenadas con campos de tensión muy elevados [43]. Los materiales que poseen granos de mayor tamaño presentarán menos oposición al movimiento de las dislocaciones (Figura 2.43).
- El número de dislocaciones dentro de un grano influye en cómo éstas transmiten sus efectos a granos vecinos a través de los bordes.
- La estructura reticular de los granos adyacentes presenta una orientación diferente, lo que implica mayor energía para cambiar la dirección de deslizamiento.

En la Figura 2.42, las dislocaciones, por efecto de un esfuerzo aplicado, se mueven aproximándose a los límites de grano. En el avance de su movimiento, llega un momento en que se encuentran con las tensiones

de los límites de grano frenándose cada vez a mayor distancia, provocando un apilamiento de las mismas. Esto da lugar a un aumento de la tensión interna acumulada, obstaculizando el inicio de la plasticidad y la fluencia.



Figura 2.42. Apilamiento de dislocaciones en un borde de grano.

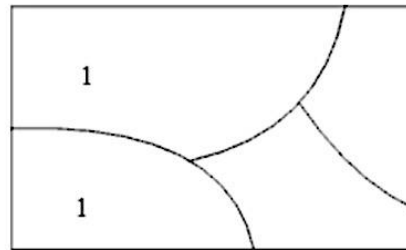


Figura 2.43. Material con granos grandes. Las dislocaciones encuentran pocas barreras para moverse. La resistencia es baja.

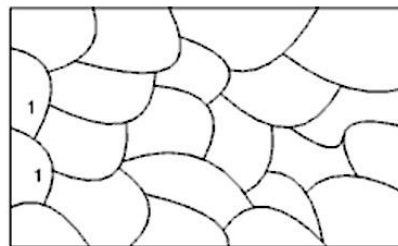


Figura 2.44. Material con granos pequeños. Las dislocaciones encuentran muchas barreras al moverse. La resistencia del metal es mayor.

La relación entre el tamaño de grano y la tensión de fluencia está determinada por la ecuación de Hall Petch [41]:

$$\sigma_y = \sigma_o + \frac{k_y}{\sqrt{d}}$$

donde σ_y es la tensión de fluencia, σ_0 la constante del material relacionada con la tensión necesaria para iniciar el movimiento de dislocaciones, k_y el coeficiente de endurecimiento y d el diámetro promedio de los granos.

Observando la ecuación, si el tamaño de grano es pequeño (Figura 2.44), será preciso aplicar una tensión externa para que las dislocaciones puedan desplazarse a los granos adyacentes. Esto podría llevar al pensamiento erróneo de que, si los granos son infinitamente pequeños, el material será altamente resistente. Sin embargo, algunas investigaciones demuestran que, por debajo de 10 nm, el endurecimiento deja de ser efectivo, ya que actúan otros mecanismos de deslizamiento de los granos.

3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Materiales de partida

3.1.1 Aluminio

El material base empleado en este trabajo es polvo de aluminio (Al ER) comercializado por la empresa ECKA GRANULES, cuyo porcentaje en peso de impurezas se recoge en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Máximo porcentaje en peso de impurezas de polvo de aluminio.

Impureza	Contenido máximo (%)
Silicio	0.25
Hierro	0.35
Zinc	0.05
Cobre	0.02
Titanio	0.02
Otros	0.50

Dicho polvo se ha obtenido a partir de un proceso de atomización mediante aire comprimido de aluminio fundido. Su denominación comercial es ECKA AS 61 y posee certificación ISO 9001 e ISO 14001, asegurando el fabricante un tamaño de partícula inferior a $125 \mu\text{m}$, una densidad absoluta de 2.69 g/cm^3 y una pureza del 99.7%.

A partir de las micrografías que se muestran en la Figura 3.1, se puede apreciar que el polvo adopta una morfología irregular con un tamaño de partícula no uniforme, presentando la superficie de las partículas cierta rugosidad.

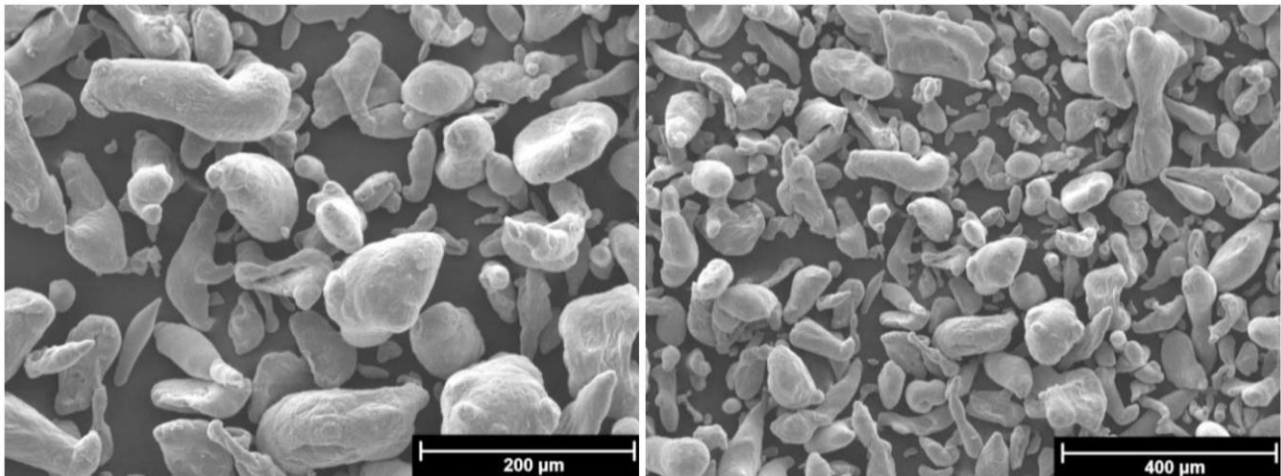


Figura 3.1. Micrografías del polvo de aluminio en estado de recepción.

Tal y como aseguraba el fabricante, en la curva donde se recoge la distribución granulométrica del polvo en su estado de recepción (Figura 3.2), se verifica que el tamaño de las partículas es siempre menor a los 125 μm , con un tamaño medio de 80.5 μm .

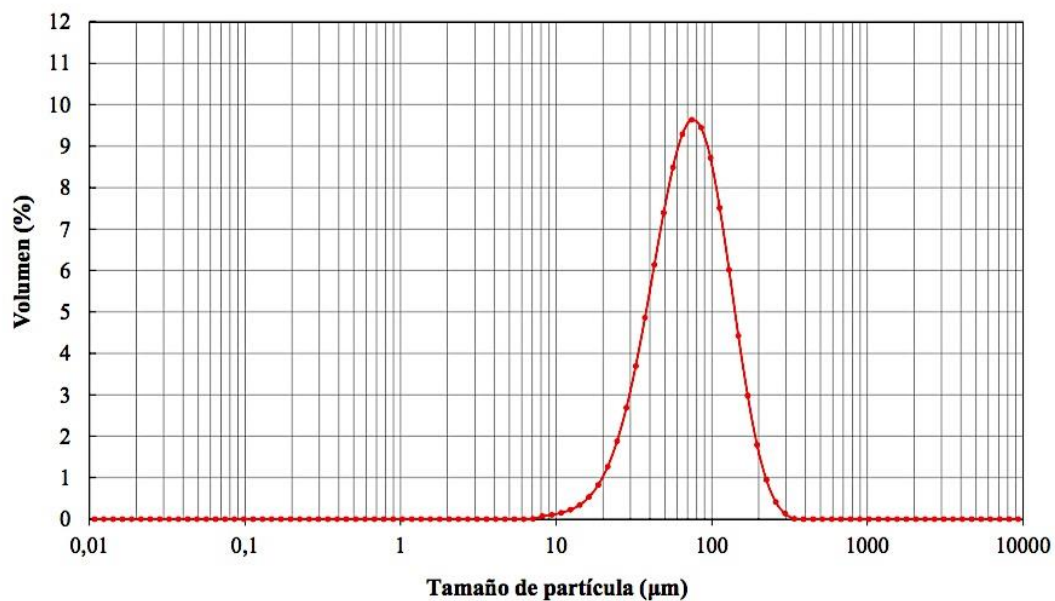


Figura 3.2. Distribución granulométrica del polvo en estado de recepción.

3.1.2 Agente controlador del proceso (ACP)

Como agente controlador del proceso se ha empleado cera orgánica micropolvo (etilén - bis - estearamida), cuyo proveedor ha sido la empresa CLARIANT. Las propiedades de la misma se recogen en la Tabla 3.2.

Su utilización durante el proceso de molienda evita la soldadura excesiva de las partículas de polvo entre sí y con el medio de molienda, logrando un equilibrio entre los procesos de soldadura y fractura.

Tabla 3.2. Caracterización de la cera orgánica micropolvo.

PROPIEDAD	VALOR
Densidad a 20 °C	1 g/cm ³
Densidad aparente	0.3 g/cm ³
Tamaño de partícula	< 40 μm
Tamaño medio de partícula	15 μm
Composición química	H ₃₅ C ₁₇ CONHC ₂ H ₄ NHCOC ₁₇ H ₃₅

Asimismo, con objeto de lubricar las paredes de las matrices de compactación de polvos (disminuyendo el rozamiento entre los punzones y la pared interna), se ha utilizado una solución al 10% de cera orgánica y acetona.

Con respecto a la cera orgánica, durante el proceso de sinterización la cera es quemada en su totalidad por debajo de 500 °C, impidiendo su deposición en las paredes del horno o en otros lugares.

3.1.3 Amoniaco

El gas nitrurante empleado en este trabajo de investigación, con objeto de incorporar nitrógeno a la red de aluminio, es amoniaco proporcionado por la empresa AIR LIQUIDE. El proveedor asegura una pureza del 99.96 %, destacando como principal impureza la humedad en concentración de 200 ppm. En la Tabla 3.3 se recogen algunos aspectos físicos y químicos del gas amoniaco:

Tabla 3.3. Tabla de características aportada por el fabricante del gas amoniaco.

PROPIEDAD	RESULTADO
Peso Molecular	17 g/mol
Temperatura de Fusión	-77 °C
Temperatura de Ebullición	-33 °C
Temperatura Crítica	132 °C
Densidad Relativa del Gas	0.6 (aire=1)
Densidad Relativa del Líquido	0.7 (agua=1)
Solubilidad en Agua	Se hidroliza
Apariencia y Color	Incoloro
Olor	Amoniacal - Sofocante
Tóxico TLV	25 ppm
Corrosivo	Si
Límite de Inflamabilidad en el Aire (%)	15-27

3.2 Molienda mecánica

Para la molienda de los polvos se ha empleado un molino vertical attritor (Figura 3.3a) de bolas fabricado por la empresa UNION PROCESS. Dicho molino consta de un motor eléctrico de 0.25 HP con variador continuo de velocidad entre 0-650 rpm, agitador y barrefondo de acero inoxidable y brazos de colmonoy (Ni-17Cr-Fe). La tapadera del molino fue modificada para permitir la entrada y salida de gases (Figura 3.3b). La vasija empleada es de acero inoxidable, tiene una capacidad de 1400 cm³ y posee un sistema de refrigeración acoplado a la camisa.

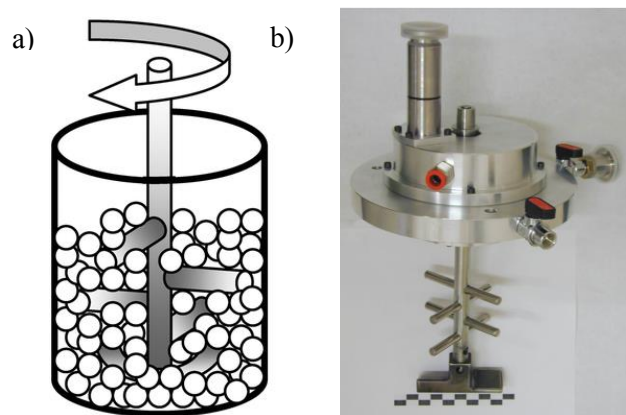


Figura 3.3. a) Esquema de molino attritor. b) Tapadera.

La carga total de bolas y polvo introducida en el molino fue de 3600 g y 72 g respectivamente, con una relación de carga 50:1. Como agente controlador del proceso para equilibrar los procesos de soldadura y fractura, se empleó un 3% en peso de cera orgánica micropolvo (etilén-bis-estearamida) (Figura 3.4).

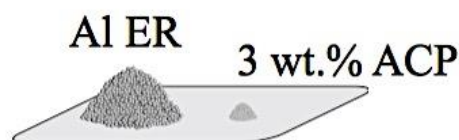


Figura 3.4. Polvo introducido en el molino.

El medio de molienda utilizado han sido bolas de 4.61 mm de diámetro de acero al cromo-níquel (Figura 3.5), ajustándose dicho material a las especificaciones DIN 13505 y AISI E52100.



Figura 3.5. Medio de molienda.

Las moliendas se realizaron a una velocidad de 500 rpm, bajo las siguientes condiciones:

- Atmósfera de vacío (5 Pa) durante 5 h.
- Atmósfera de vacío (5 Pa) y flujo de amoníaco de $1 \text{ cm}^3/\text{s}$.

Para preparar la atmósfera de molienda, se ha contado con:

- Un pulmón de acero (Figura 3.6).
- Un equipo de vacío con bomba rotativa TELSTAR.

Con objeto de evitar la contaminación de gases procedentes del exterior, se ha mantenido una sobrepresión en el interior de $3 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ (0.3 bar).

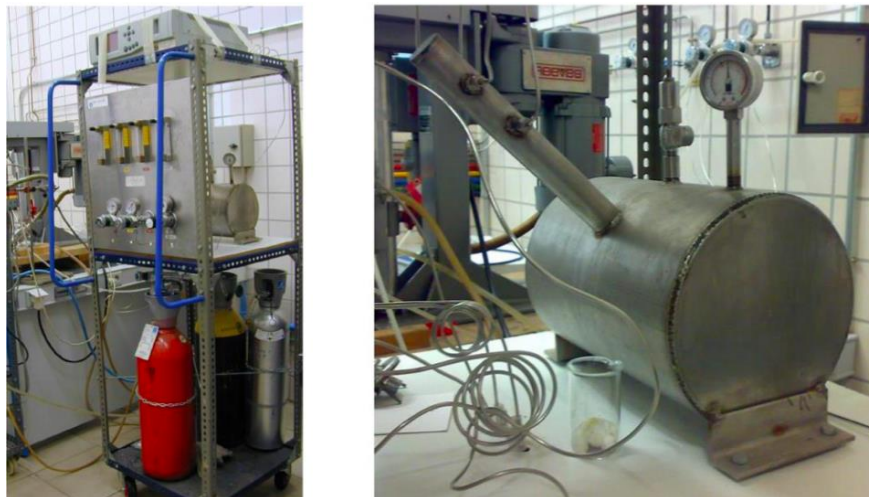


Figura 3.6. Pulmón de acero para controlar la atmósfera de molienda.

El aluminio tiene un estado de oxidación III y reacciona con el oxígeno produciendo una reacción fuertemente exotérmica, desprendiendo energía en forma de calor (alcanzando del orden de los 800 y 900 °C). A raíz de esta reacción, el aluminio es capaz de generar una fina capa de alúmina que le confiere resistencia a la corrosión. Es

por ello por lo que, una vez finalizado el proceso de molienda se deja reposar el polvo varios días en la vasija para promover una oxidación lenta y natural del mismo.

Después, los polvos se vierten sobre un tamiz con objeto de separar el polvo resultante del medio de molienda (bolas) e introducirlo en un recipiente de plástico, que será debidamente guardado en un desecador de vidrio para evitar la humidificación del mismo.

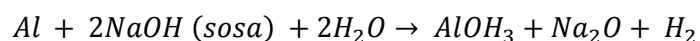
Siempre, al final de cada molienda, para evaluar posibles incidencias durante el proceso, se ha procedido a determinar el rendimiento obtenido, es decir, la relación entre el polvo producido y la masa de polvo inicialmente introducida, expresándose en tanto por ciento.

3.3 Limpieza de utensilios tras la molienda

Para evitar cualquier tipo de contaminación de las muestras, durante el proceso experimental se ha procedido a realizar las siguientes limpiezas:

3.3.1 Limpieza química

Se aplica sobre la vasija, el eje del vástago y las bolas, con objeto de disolver los restos de polvos de aluminio adheridos a estas zonas, utilizando para ello una solución de hidróxido sódico (NaOH) o sosa a temperatura ambiente. Dicha solución se consigue mediante la adición de perlas de sosa (Figura 3.7) al agua que contiene las bolas y la vasija. Las reacciones que caracterizarían dicha limpieza son:



donde la primera representaría la disolución de la alúmina en hidróxido sódico y la segunda la disolución del aluminio puro en hidróxido sódico y agua.

El tiempo de contacto de los elementos anteriormente mencionados con la solución depende del grado de adherencia del aluminio y de la posible soldadura del polvo. Por ejemplo, en el caso de que la molienda se haya desarrollado en condiciones normales y el polvo no se haya soldado a las paredes, el tiempo aproximado en que se deja actuar la solución es de 10–20 min. Por el contrario, de haberse producido una soldadura excesiva del polvo, habrá que recurrir a otro tipo de procedimientos, como son la limpieza mecánica y la utilización de una lija muy fina (de nº 1000) en las zonas más difíciles de limpiar.



Figura 3.7. Perlas de sosa.

3.3.2 Limpieza mecánica

Este procedimiento, como se ha comentado en el apartado 3.3.1, se ha utilizado en aquellos casos en que el polvo se suelta a las paredes de la vasija y bolas tras la molienda y la limpieza química resulta insuficiente.

Para ello, se carga la vasija con el medio de molienda y una cantidad reducida de agua (en torno 20 mL) y unas gotas de jabón concentrado o unas perlitas de sosa, y se deja en torno a 1 h a 300 rpm (si la soldadura es de un grado bajo/intermedio).

En los casos en que la soldadura sea muy difícil de extraer, será necesario dejar actuar la limpieza mecánica un mayor número de horas o bien repetir el proceso hasta que la vasija se limpie completamente.

3.4 Designación de las experiencias

La carga inicial de todas las moliendas está compuesta por 69.84 g de Al y 2.16 g (3 % en peso) de cera orgánica. A la vasija, durante el proceso, se le ha conectado un sistema de refrigeración a la camisa, con una temperatura del agua de 25 °C. La estructura para la designación de las experiencias, expresada de forma generalizada, es la que se muestra en la Figura 3.8:

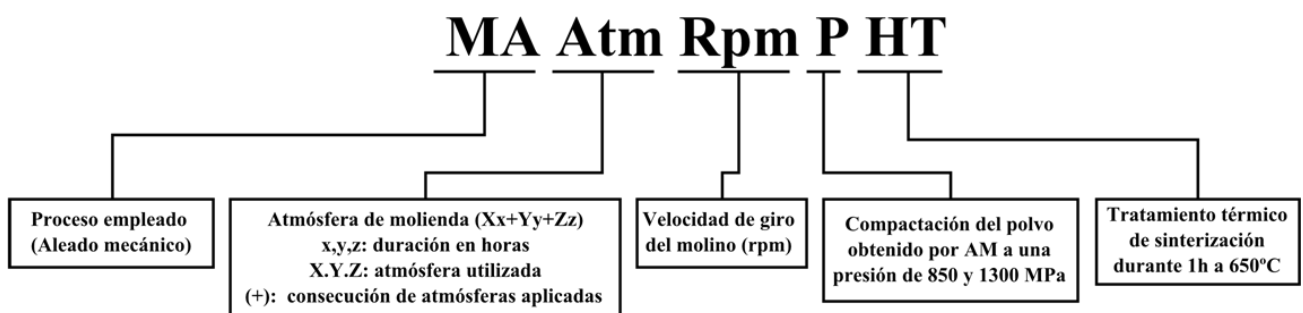


Figura 3.8. Designación general de las experiencias.

En este trabajo de investigación, se hace uso de la siguiente nomenclatura para las moliendas bajo estudio:

- **MA 5V 500**: molienda de 5 horas en atmósfera de vacío a 500 rpm.
- **MA 2V+0.08A C1+2.92V 500**: molienda de 2 horas en atmósfera de vacío, seguida de un flujo continuo de amoniaco de 5 minutos, para terminar con 2 horas y 55 minutos en vacío, todo a 500 rpm (0.08 se refiere a 5/60 min y C1 es la sigla utilizada para indicar flujo continuo).
- **MA 2V+0.17A C1+2.83V 500**: molienda de 2 horas en atmósfera de vacío, seguida de un flujo continuo de amoniaco de 10 minutos, para terminar con 2 horas y 50 minutos en vacío, todo a 500 rpm (0.17 se refiere a 10/60 min y C1 es la sigla utilizada para indicar flujo continuo).
- **MA 5A C0 500**: molienda de 5 horas en atmósfera de amoniaco confinado, todo a 500 rpm (C0 es la sigla utilizada para indicar atmósfera de gas confinado).

3.5 Mezclado del polvo

El polvo de mayor tamaño tiende a asentarse en el fondo del bote, mientras que el polvo más fino se queda en la zona superior. Para lograr una completa homogeneización del polvo, antes de someterlo a un proceso de prensado, es conveniente introducir el bote en una mezcladora (Figura 3.9) durante un tiempo aproximado de 15-20 min. Esto evitará que las propiedades de las probetas prensadas con el mismo polvo difieran significativamente, moviéndose cercanas a un mismo valor.

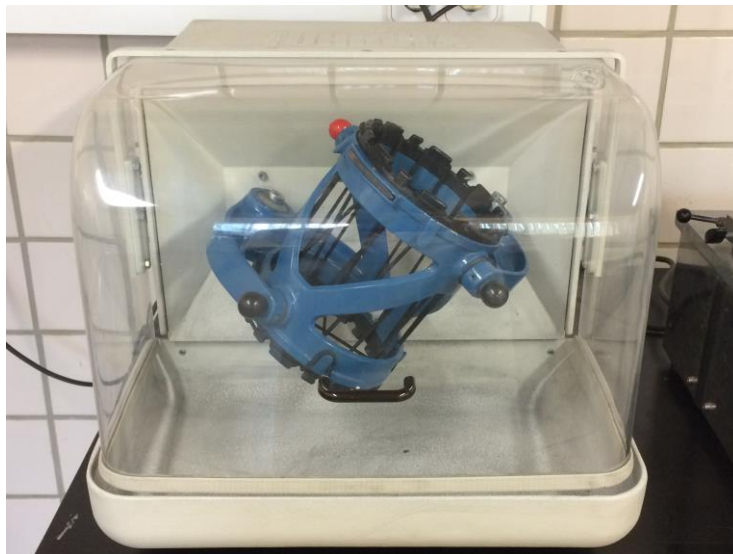


Figura 3.9. Molino mezclador TURBULA TYPE T2 C.

3.6 Prensado

Los compactos a realizar son de tipo cilíndrico y de tracción:

- Para los compactos cilíndricos se ha empleado una matriz de 12 mm y una masa de polvo de 3g.
- Las probetas a tracción se han fabricado siguiendo las normas ASTM A370 y MPIF 10, utilizando una masa de polvo de 4 g.

La geometría y dimensiones de los compactos pueden apreciarse en la Figura 3.10 y Figura 3.11

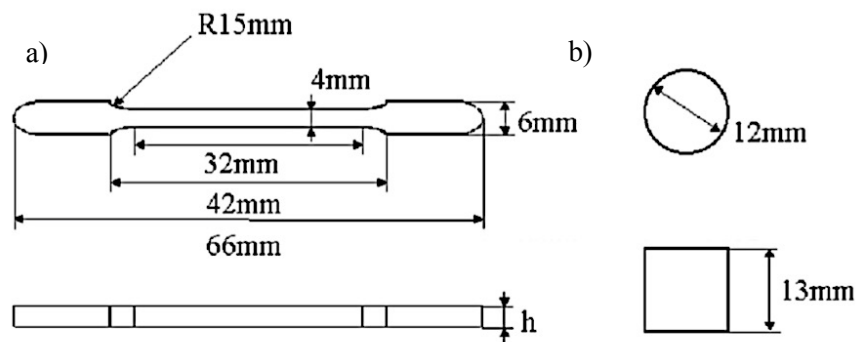


Figura 3.10. Geometría de los compactos a) de tracción plana b) cilíndricos.

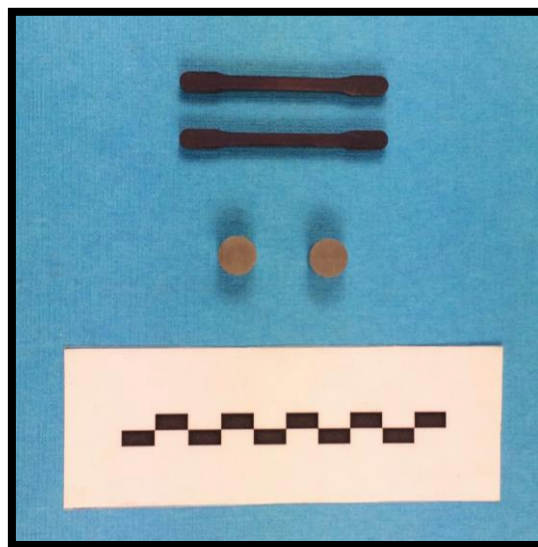
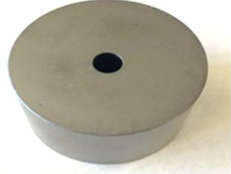



Figura 3.11. Fotografía real a escala de las probetas.

Las características de las matrices empleadas en la elaboración de los compactos se muestran en la Tabla 3.4:

Tabla 3.4. Materiales y formas de las matrices de prensado.

Matriz	Material	Imagen
Probetas cilíndricas	Acero 12419 bonificado	
Probetas a tracción	(Núcleo) Acero 12429 zunchado (exterior) Acero 16561 normalizado	

Para lubricar la pared interna de las matrices se ha empleado una solución de cera orgánica y acetona al 10%, pudiendo depositarse capas uniformes con una masa unitaria aproximada de $3.5 \mu\text{m}/\text{mm}$. La forma y el número de punzones empleados para cada tipo de compacto se muestran en la Figura 3.12.

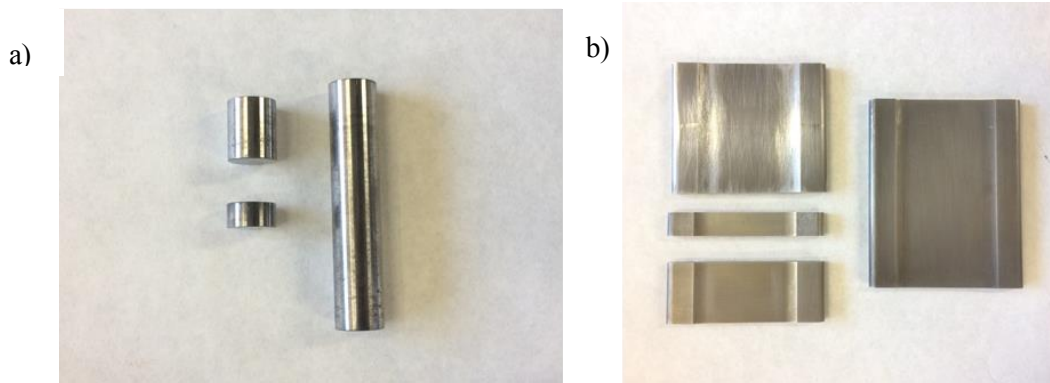


Figura 3.12. Punzones de las matrices. a) Cilíndrica. b) Tracción.

Para el prensado de polvos se ha empleado la máquina universal de ensayos SUZPECAR MUE-60 con control automático (Figura 3.13).



Figura 3.13. Máquina universal de ensayos SUZPECAR MUE-60.

Para la extracción de las probetas de la matriz, una vez finalizado el proceso, se ha empleado una prensa de control manual (Figura 3.14). La velocidad de extracción de las probetas ha sido lo suficientemente lenta para evitar dañar el compacto durante su extracción.



Figura 3.14. Máquina universal de ensayos MALICET ET BLIN U-30.

3.7 Sinterización

La sinterización de los compactos se ha realizado mediante un horno de tubo horizontal LINBERG modelo 54553-H (Figura 3.15), de potencia 12 kW, con resistencias de SiC y controlador programable de temperatura EURO THERM. Para evitar el sobrecalentamiento del mismo, en todo momento se ha utilizado un circuito cerrado de refrigeración con agua.

Asimismo, el sinterizado de las muestras se ha desempeñado en vacío de 5 Pa, generado mediante una bomba rotativa TELSTAR conectada al tubo del horno.

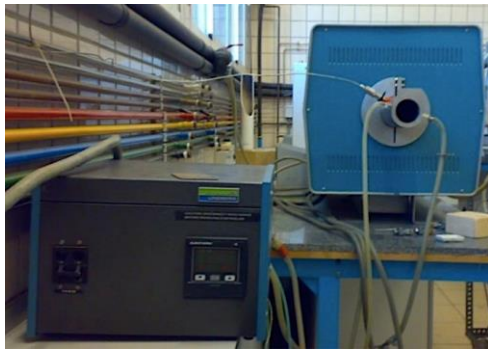


Figura 3.15. Horno de sinterización LINBERG.

El ciclo de sinterización empleado para las muestras consiste en una rampa de calentamiento hasta alcanzar los 650 °C, manteniéndose dicha temperatura durante 1 hora (Figura 3.16):

Etapa	1	2	3
Gradiente (°C/min)	10	5	1
Temperatura final (°C)	600	645	650
Duración (h)	0	0	1

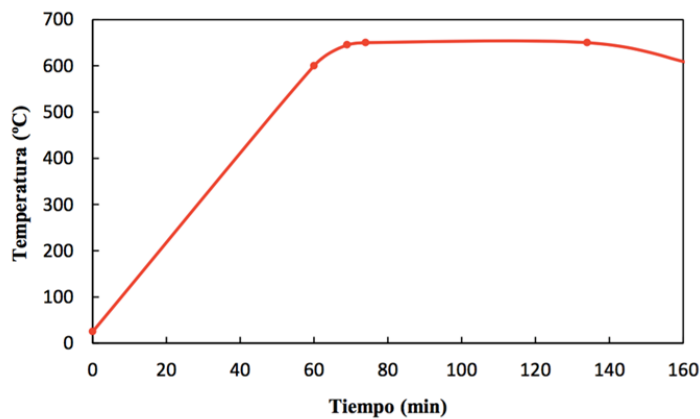


Figura 3.16. Etapas y representación del ciclo de sinterización.

Después del sinterizado, las probetas se dejaron dentro del horno durante un periodo mínimo de 5 horas hasta lograr su enfriamiento completo. Una vez pasado este tiempo, fueron extraídas.

3.8 Propiedades de los compactos

En este trabajo se han realizado un mínimo de 8 probetas cilíndricas y 6 de tracción para cada tipo de polvo. A las probetas cilíndricas se les ha medido las dimensiones, masa y dureza antes y después de la sinterización. Algunas de ellas fueron preparadas metalográficamente y empastilladas con objeto de observar su microestructura mediante microscopía óptica. Otras se reservaron para efectuarles ensayos de dureza en caliente.

Las probetas a tracción, por otra parte, se han reservado exclusivamente para ensayos a tracción, sin medir ninguna propiedad adicional de las mismas.

3.8.1 Densidad por dimensiones

Antes de proceder con el ensayo y tomar las dimensiones de cada probeta, los compactos se han retocado por abrasión en seco con un papel de lija de carburo de silicio de nº 1000 para eliminar rebabas residuales del proceso de prensado.

Para medir la densidad relativa de las muestras cilíndricas, se ha procedido a pesar las muestras por medio de una balanza de precisión de 4 cifras decimales, así como a tomar una serie de medidas representativas de cada una de las probetas, que se resumen en las siguientes:

- 8 medidas de diámetro (4 en la mitad superior, 2 en la zona intermedia y 2 en la mitad inferior).
- 8 medidas de altura.

Para facilitar el proceso, se marcaron las probetas tal y como se muestra en la Figura 3.17.

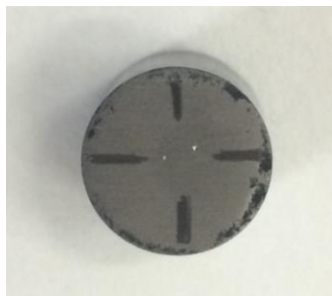


Figura 3.17. Probeta marcada.

Las medidas se obtuvieron utilizando un calibre de precisión como el que se muestra en la Figura 3.18:

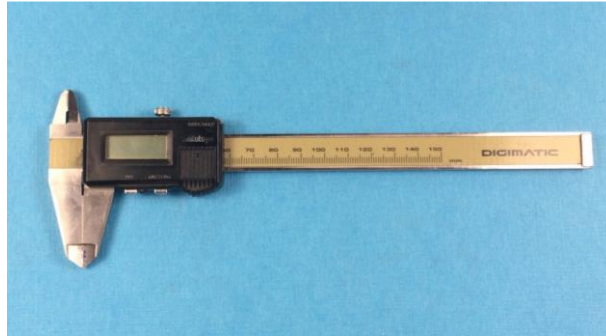


Figura 3.18. Calibre de precisión DIGIMATIC.

Una vez tomados todos los datos anteriores, se procedió a realizar una media aritmética de las dimensiones y se calculó la densidad relativa por medio de la fórmula siguiente:

$$\rho_{relativa} = \frac{\rho}{\rho_{abs}} \cdot 100$$

siendo ρ la densidad calculada como masa/volumen y ρ_{abs} la densidad absoluta obtenida por medio de un dispositivo denominado picnómetro (Figura 3.19).



Figura 3.19. Picnómetro ACCUPYC II 1340 utilizado en el ensayo.

El funcionamiento de dicho dispositivo (Figura 3.20) tiene como finalidad medir la densidad absoluta a través del fenómeno de expansión que sufriría el Helio gaseoso al pasar por una cámara prácticamente del tamaño de la muestra, a una cámara de mayor tamaño.

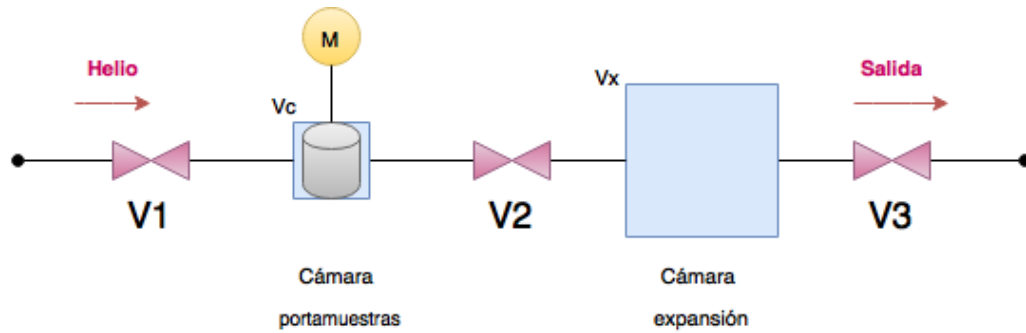


Figura 3.20. Esquema de funcionamiento de un picnómetro.

Antes de utilizar el equipo, es preciso someterlo a un proceso de calibración para obtener con suficiente exactitud los volúmenes de la cámara portamuestras (V_c) y de la cámara de expansión (V_x). Una vez realizado este paso, puede calcularse el volumen de la muestra para obtener, posteriormente, la densidad absoluta:

$$V_s = V_c - \frac{V_x}{1 - \frac{P_{1e}}{P_{2e}}}$$

$$\rho_{abs} = \frac{m}{V_s}$$

V_s : Volumen de la muestra.

P_{1e} : Presión equivalente a P_1 (presión que existiría en la cámara portamuestras cuando se abre V_1 y se llena progresivamente la cámara), medida para la muestra.

P_{2e} : Presión equivalente a P_2 (presión que existiría cuando se abre V_2 y se inunda la cámara de expansión) hasta alcanzar el equilibrio con P_1 , medida para la muestra.

3.8.2 Densidad por Arquímedes

Para medir la densidad por Arquímedes se han realizado los pasos siguientes:

- 1) Obtención del peso en seco (D) mediante una balanza de precisión de 4 cifras decimales.
- 2) Calentamiento de la probeta en agua destilada durante 5 h. Reposo de la probeta durante 24 h.
- 3) Obtención de la masa de la probeta sumergida (S) por medio del pesaje de la probeta impregnada sumergida en agua destilada.
- 4) Extracción de la probeta sumergida en agua y eliminación del exceso de agua con un paño húmedo.
- 5) Pesaje de la probeta sin el agua sobrante para la obtención de la masa de la probeta saturada (M).

A partir de los datos anteriores, la densidad ρ y la porosidad interconectada P_i (%) se obtienen por medio de:

$$\rho = \frac{D}{M-S}$$

$$P_i = \frac{M-D}{M-S} \cdot 100$$

El dispositivo empleado para realizar el ensayo se muestra en la Figura 3.21:



Figura 3.21. Balanza de Arquímedes.

3.8.3 Microdureza Vickers

Este ensayo de dureza utiliza un indentador de diamante en forma de pirámide de base cuadrada, cuyas caras opuestas forman 136° (Figura 3.22):

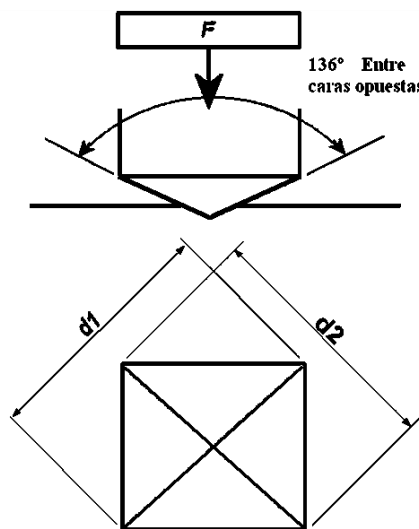


Figura 3.22. Esquema de una indentación Vickers.

Para calcular la dureza se emplea la siguiente expresión:

$$HV = \frac{2F \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2} = 1.854 \cdot \frac{F}{d^2}$$

donde F es la carga aplicada para la generación de la indentación en kg y d la media aritmética de las diagonales d_1 y d_2 (Figura 3.22) en mm.

Las superficies sobre las que se han realizado las indentaciones se han pulido previamente con un papel de lija de carburo de silicio de nº 1000 para eliminar posibles suciedades que distorsionen las medidas, tanto en las muestras en verde, como en las muestras sinterizadas, obteniéndose una mejora de la resolución de la imagen en ambos casos.

El número de medidas tomadas ha sido de un mínimo de 4 indentaciones por muestra. La carga aplicada en las probetas sinterizadas ha sido de 10 kg, mientras que en las probetas en verde ha sido de 0.5 kg, con objeto de evitar la rotura de las mismas.

Para las probetas sinterizadas, el equipo con el que se han tomado las medidas consiste en un microdurómetro STRUERS modelo DURAMIN-A300 (Figura 3.23). Dicho dispositivo consta de un software específico que, en aquellos casos en los que la probeta se encuentra suficientemente pulida, proporciona la medida de forma automática sin necesidad de operaciones manuales adicionales.

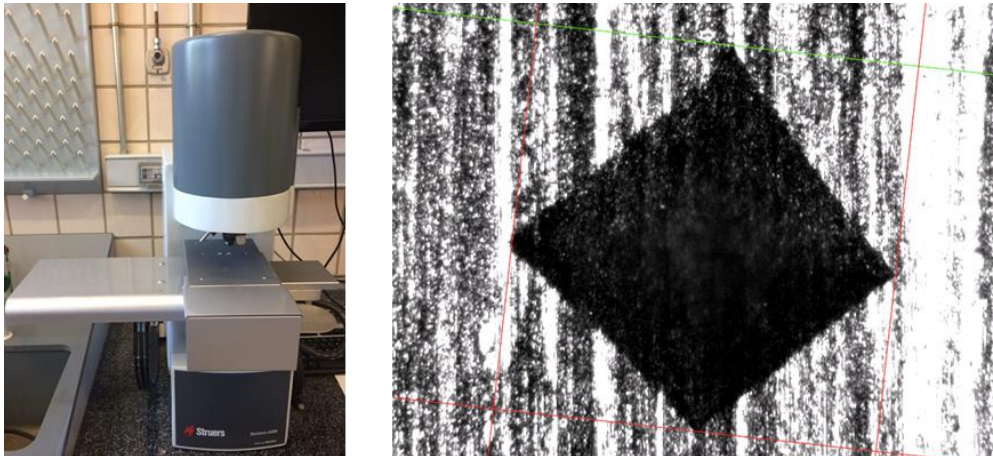


Figura 3.23. Microdurómetro DURAMIN-A300 y ejemplo de indentación sobre una probeta MA 5V 500 sinterizada.

Por su parte, en el caso de las probetas en verde, las imágenes se han tomado con un microdurómetro SHIMADZU HMV-G21 (Figura 3.24).

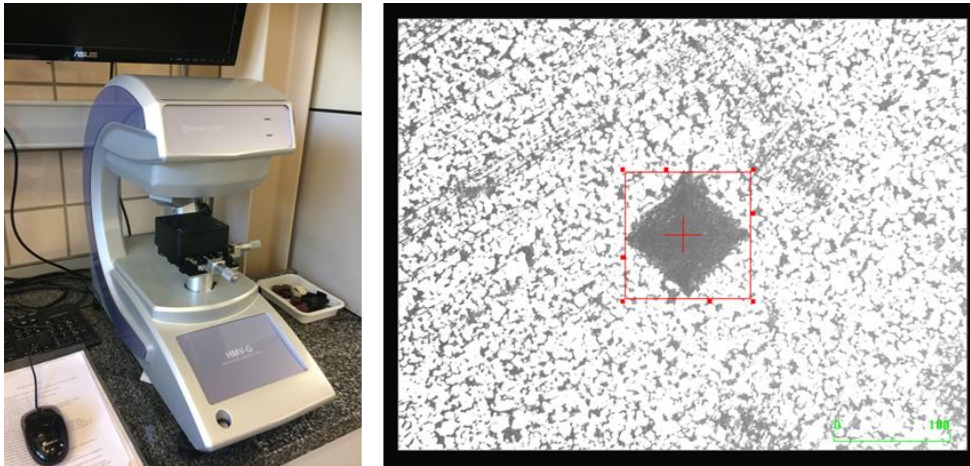


Figura 3.24. Microdurómetro SHIMADZU HMG-21 y ejemplo de indentación sobre una probeta MA 5A C0 500 en verde.

3.8.4 Ensayos de dureza en caliente

Con objeto de estudiar la degradación del comportamiento mecánico del material se llevaron a cabo ensayos de dureza en caliente. Para ello, las probetas fueron sometidas a un calentamiento a una temperatura de 400 °C durante 100 horas. El horno empleado en dicho tratamiento térmico se muestra en la Figura 3.25.



Figura 3.25. Horno de mufla HERAEUS utilizado para el tratamiento térmico.

El ensayo de dureza en caliente se considerará válido si la temperatura de los compactos durante el desarrollo del ensayo y generación de las indentaciones se mueve en un rango de temperaturas de $\pm 5^{\circ}\text{C}$, con respecto a la que tenía en el interior del horno. Con objeto de mantener la temperatura de las muestras tras su extracción, éstas fueron depositadas en un pequeño horno fabricado a tal efecto, situado en la base del durómetro (Figura 3.26).



Figura 3.26. Dispositivo para la dureza en caliente.

A la hora de realizar las indentaciones sobre las muestras (Figura 3.27) se ha empleado una bola de metal duro de 2.5 mm de diámetro. La carga aplicada para la indentación de las probetas fue de 31.25 kg para las probetas de 300 °C y 400 °C y de 62.5 kg para las probetas de 100 °C y 200 °C, dando lugar a las medidas de dureza HB5 en el primer caso y HB10 en el segundo. Dichas medidas se han sometido a un proceso de conversión según la norma ISO 18265, empleando concretamente la tabla F.5 de dicha norma, “Aluminio y sus aleaciones” [44].



Figura 3.27. Ejemplo de indentaciones realizadas sobre una probeta para medir la dureza en caliente.

Las indentaciones se han medido utilizando la lente de una máquina universal de ensayos de dureza EMCO-M4U-025 (Figura 3.28).



Figura 3.28. Durómetro universal empleado.

3.8.5 Ensayos de tracción

Para realizar los ensayos de tracción se ha empleado una máquina universal de ensayos INSTRON 5505 con célula de carga de 100 kN y un extensómetro de 25 mm (Figura 3.29a). El agarre de las probetas se lleva a cabo por medio de unas mordazas (Figura 3.29b). El control del ensayo se ha realizado por carga, fijando la velocidad en 100 N/s, siendo las capturas y análisis de los resultados controlados por medio de un ordenador con un software específico proporcionado por el fabricante.

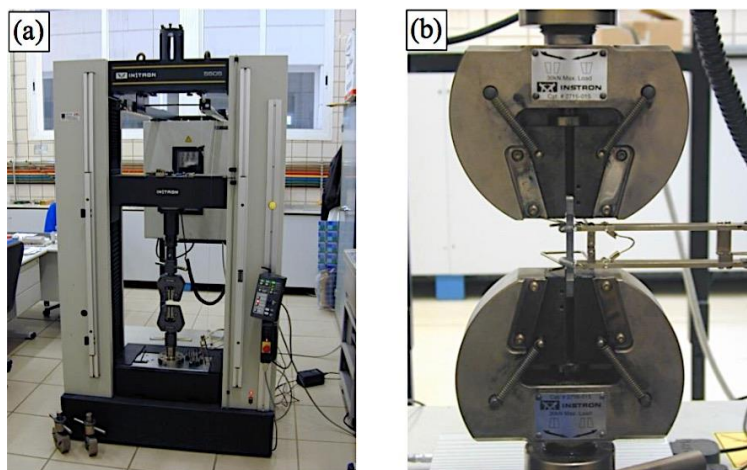


Figura 3.29. a) Máquina universal de ensayos INSTRON 5505. b) Mordazas de sujeción de la probeta durante el ensayo de tracción.

Antes de realizar el ensayo las probetas se han lijado con un papel de lija de carburo de silicio de nº 1000 y se han marcado con un rotulador indeleble de punta fina a una distancia de 25 mm entre líneas no consecutivas (Figura 3.30). Además, se les ha medido la distancia con un dispositivo óptico de un microdurómetro ZQICK 3212, con objeto de calcular posteriormente la deformación permanente tras la rotura:

$$\Delta l(\%) = \frac{l_f - l_o}{l_o} \times 100$$

donde l_o es la distancia de separación entre líneas no consecutivas antes del ensayo y l_f la distancia de separación entre líneas no consecutivas después del ensayo.



Figura 3.30. Probetas de tracción marcadas con objeto de obtener la deformación tras el ensayo.

Aparte de la medida de alargamiento, también es posible obtener la resistencia a tracción, el módulo de Young y el límite elástico por medio de la curva obtenida tras en el ensayo. La expresión de la resistencia viene definida por:

$$R(MPa) = \frac{9.81 \cdot C(kg)}{a \cdot e(mm^2)}$$

siendo a y e los valores de las dimensiones de la sección de la probeta y C la carga de rotura.

3.8.6 Caracterización microestructural

3.8.6.1 Preparación metalográfica

Para embutir las probetas en baquelita se ha utilizado una máquina de empastillado automático STRUERS CitoPress-10 (Figura 3.31).



Figura 3.31. Equipo de empastillado STRUERS CitoPress-10.

Una vez que se han empastillado en caliente las muestras, se procede a realizarles un desbaste húmedo por medio de lijas automáticas STUERS KNUTH-ROTOR (Figura 3.32) con papeles de carburo de silicio de n° 600, 1000, 2400 y 4000.



Figura 3.32. Lijas automáticas STUERS KNUTH-ROTOR.

El siguiente paso en el proceso es pulir la superficie de forma manual por medio de polvos pulidores de óxido de magnesio (MagoMet). El proceso dura en torno a 10 minutos y hay que tener especial cuidado en no dejar la probeta húmeda para evitar la posible oxidación de la superficie.

En último lugar se atacan químicamente las probetas con Keller, echando unas gotas sobre la superficie y dejándolo actuar un tiempo aproximado de 15 segundos. Una vez pasado dicho tiempo, rápidamente se mojan en alcohol y se secan con el secador.

Gracias al ataque químico se podrá realizar una mejor visualización de la estructura metalográfica de la probeta

en cuestión, lográndose apreciar posibles poros presentes en las muestras.

3.8.6.2 Microscopía óptica

Pese a la inferioridad de condiciones de la microscopía óptica frente a la electrónica, la primera puede ser muy útil en cuanto a la caracterización de los materiales se refiere.

Es por ello que en este trabajo de investigación se ha empleado un microscopio óptico NIKON EPIPHOT 200 (Figura 3.33) con oculares 5X, 10X, 20X, 50X y 100X, donde las imágenes se han captado a través de una cámara digital NIKON CoolPix 4500.



Figura 3.33. Microscopio óptico NIKON EPIPHOT 200.

3.8.6.3 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X constituye una técnica no destructiva ampliamente utilizada para la caracterización de materiales cristalinos. Entre sus usos más extendidos destacan la identificación de fases, el análisis cuantitativo y la determinación de imperfecciones estructurales.

Su funcionamiento puede explicarse de la forma siguiente: cuando un haz de rayos X incide sobre un material cristalino, es dispersado produciendo fenómenos de interferencia destructiva en la mayor parte de las direcciones. No obstante, debido a la ordenación atómica periódica en el material, las ondas que han sido dispersadas se refuerzan en ciertas direcciones, pudiendo determinarse por la *ley de Bragg*:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

donde λ es la longitud de onda del haz de luz de rayos X, d_{hkl} es la distancia entre planos $\{hkl\}$ que producen la dispersión constructiva (difracción), n es un número entero y θ el ángulo entre el haz de rayos y los planos que producen la difracción.

Los difractogramas empleados en este trabajo han sido tomados de estudios previos [45], y se han realizado por

medio de un difractómetro Brucker D8 Advance, empleando radiación $\text{CuK}\alpha$. También se ha empleado un intervalo de $20\text{-}80^\circ$, con un paso de 0.015° y un tiempo de 0.5 s. El ajuste de los mismos se llevó a cabo por medio del método de Rietveld y se les aplicaron los métodos de LeBail, Williamson-Hall y Langford.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Introducción

En el presente trabajo se han realizado una serie de moliendas a las que se les ha ido variando la atmósfera controlada durante el proceso. Para ello, se han empleado flujos continuos de amoniaco de 5 y 10 minutos y amoniaco confinado durante 5 h, con un tiempo de molienda en todos los casos de 5 h y una velocidad del rotor de 500 rpm. La finalidad de emplear diferentes atmósferas de amoniaco a la hora de realizar las moliendas es estudiar la reactividad que tiene este gas con el polvo de aluminio durante el aleado mecánico, pudiéndose analizar, de este modo, los cambios que se producen en las propiedades mecánicas del material. Para estudiar la influencia de las condiciones de molienda para las diferentes muestras bajo consideración se ha evaluado la densidad final de los compactos, tanto mediante ensayos de densidad por dimensiones como por Arquímedes, así como su capacidad de densificación, comparando la densidad de los compactos en verde y tras la sinterización. Asimismo, también se ha procedido a realizar un estudio de la porosidad remanente de los compactos tras la sinterización, utilizando, para ello, microscopía óptica. Por otra parte, se ha llevado a cabo la identificación mediante difracción de rayos X de las fases presentes tanto en los polvos molidos como tras haber sido sometidos éstos a un tratamiento térmico. Finalmente, con objeto de caracterizar mecánicamente las muestras, se procedió a evaluar las propiedades de dureza, resistencia a tracción y alargamiento a temperatura ambiente, así como la dureza en caliente a temperaturas de 400 °C, 300 °C, 200 °C y 100 °C.

4.2 Densificación y porosidad

Los resultados obtenidos del ensayo de densidad por dimensiones de las muestras bajo estudio se ilustran en la Figura 4.1:

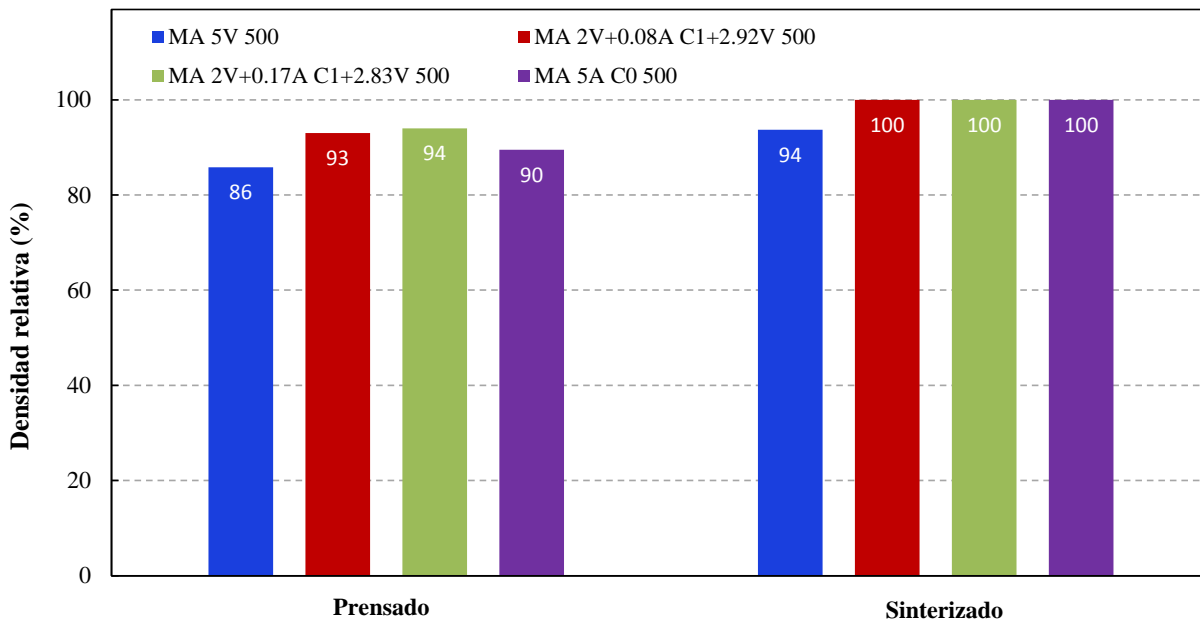


Figura 4.1. Densidad relativa de los compactos, antes y después de su sinterizado.

A la luz de los resultados, resulta claramente apreciable una mejora significativa del grado de densificación de las muestras tras el proceso de sinterización, fruto de la microsoldadura a nivel atómico de las partículas de polvo por acción de la temperatura. Asimismo, se observa que la densidad relativa mejora cuando se incorpora gas amoníaco durante el proceso de aleado mecánico, donde con tan sólo un flujo de amoníaco de 5 y 10 minutos (MA 2V+0.08A C1+2.92V 500 y MA 2V+0.17A C1+2.83V 500, respectivamente) se logra alcanzar una densidad relativa para las muestras sinterizadas próxima al 100%, con respecto a la utilización exclusiva de una atmósfera de vacío (MA 5V 500) durante el transcurso del aleado mecánico, en las que la densidad relativa se queda en el 94%.

Por otra parte, con objeto de contrastar el grado de densificación de las muestras obtenido por el ensayo de densidad por dimensiones, se procedió a determinar la densidad y la porosidad de las muestras a partir del método de Arquímedes (Figura 4.2). Al igual que en el análisis anterior, en dicha figura puede observarse que la densidad de las muestras mejora notablemente con la incorporación de gas amoníaco durante el aleado mecánico. Destaca además el hecho de que los valores de densidad obtenidos cuando se emplean flujos cortos de 5 y 10 minutos es ligeramente superior a los valores alcanzados cuando el proceso de molienda se realiza en una atmósfera de amoníaco confinado durante 5 h (muestras MA 5A C0 500). Como consecuencia de lo anterior se aprecia que la porosidad disminuye al incorporar amoníaco al proceso de aleado mecánico, acentuándose aún más este hecho cuando dicho gas se incorpora a la atmósfera de molienda en forma de flujos cortos, más que en forma de atmósfera confinada de amoníaco. Por otra parte, el ensayo de porosidad por Arquímedes también revela que las muestras que por el ensayo de densidad por dimensiones alcanzaban una densidad relativa próxima al 100% (MA 2V+0.08A C1+2.92V 500, MA 2V+0.17A C1+2.83V 500 y MA 5A C0 500) presentan un pequeño porcentaje de porosidad remanente.

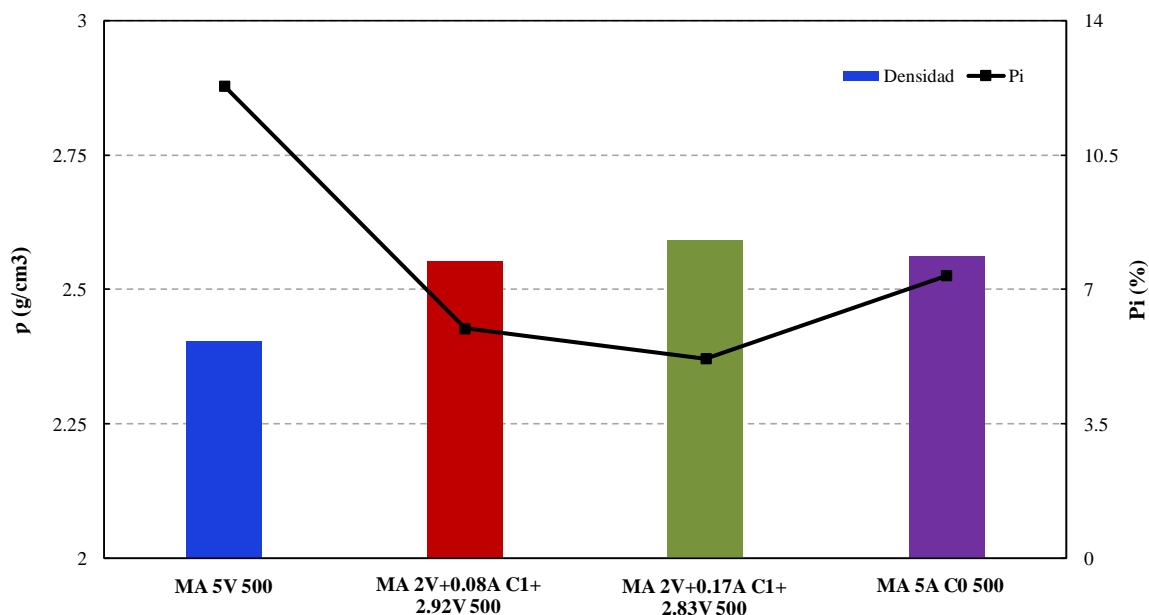


Figura 4.2. Representación gráfica de la densidad y porosidad interconectada obtenidas por Arquímedes.

Es importante destacar que el ensayo de densidad por Arquímedes resulta más preciso que el método por dimensiones, ya que el primero no depende de la geometría de los compactos. Por el contrario, el cálculo de la densidad por dimensiones sí depende de la geometría de la muestra, de modo que pese a la sencilla geometría cilíndrica se introducen errores insalvables. Es por ello por lo que los cálculos de porosidad obtenidos por ambos métodos se van a contrastar a partir de un análisis microestructural de las distintas muestras bajo consideración, donde podrá observarse claramente la porosidad real existente. Asimismo, se podrá analizar con mayor nivel de detalle la distribución y la geometría de los poros presentes en las muestras.

4.3 Caracterización microestructural

Con objeto de contrastar los valores de porosidad obtenidos para los distintos compactos, se ha procedido a realizar un estudio metalográfico por medio de microscopía óptica.

En la Figura 4.3 se puede observar la microestructura resultante de las diferentes muestras bajo consideración (MA 5V 500, MA 2V+0.08A C1+2.92V 500, MA 2V+0.17A C1+2.83V 500 y MA 5A C0 500) tras haber sido sinterizadas. Para la muestra MA 5V 500 se distingue claramente un elevado número de poros, siendo éstos de un tamaño superior con respecto a los poros que se observan en el resto de muestras bajo estudio. Por otra parte, las muestras en flujos cortos de amoníaco (MA 2V+0.08A C1+2.92V 500 y MA 2V+0.17A C1+2.83V 500) son las que exhiben la menor porosidad, siendo ésta ligeramente inferior que en el caso de realizar la molienda en una atmósfera de amoníaco confinado durante 5 h (muestra MA 5A C0 500). Esta observación coincide con los resultados obtenidos del ensayo de porosidad por Arquímedes, donde se registra una porosidad del 6 y 5% para las muestras MA 2V+0.08A C1+2.92V 500 y MA 2V+0.17A C1+2.83V 500 respectivamente, mientras que para la muestra MA 5A C0 500 la porosidad alcanza el 7%.

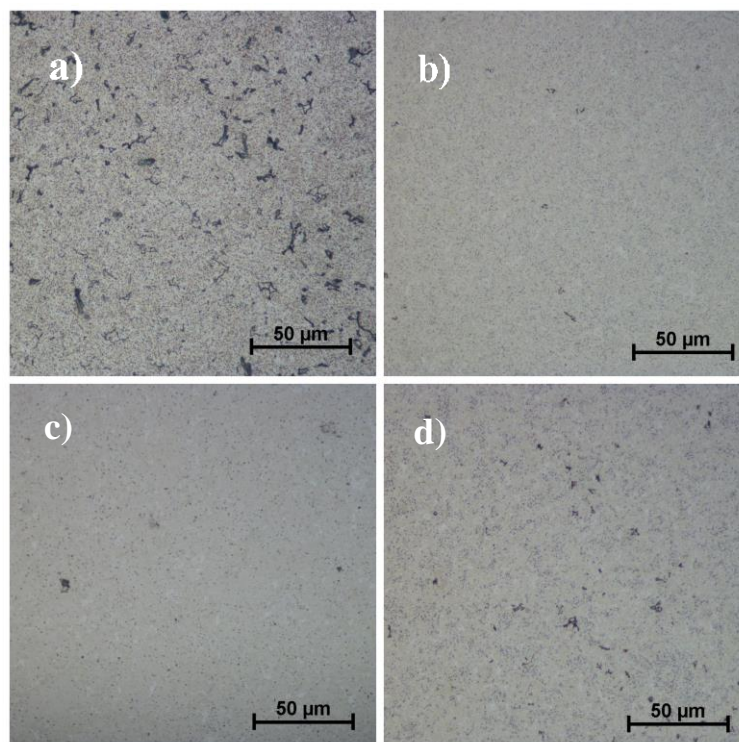


Figura 4.3. Micrografía óptica de las muestras sinterizadas (a) MA 5V 500, (b) MA 2V+0.08A C1+2.92V 500, (c) MA 2V+0.17A C1+2.83V 500, (d) MA 5A C0 500.

En la Figura 4.4 puede observarse con mayor nivel de detalle, por estar tomadas las imágenes a mayores aumentos, la porosidad presente en las diversas muestras bajo estudio. En la muestra MA 5V 500, la porosidad existente adquiere una distribución más heterogénea, mientras que en los casos donde se ha introducido amoníaco durante la molienda (muestras MA 2V+0.08A C1+2.92V 500, MA 2V+0.17A C1+2.83V 500 y MA 5A C0 500), la distribución resulta más uniforme. Asimismo, la geometría de los poros en la muestra MA 5V 500 es más irregular, distinguiéndose morfologías alargadas. Por el contrario, en las muestras MA 2V+0.08A C1+2.92V 500, MA 2V+0.17A C1+2.83V 500 y MA 5A C0 500 la morfología tiende a ser más esférica.

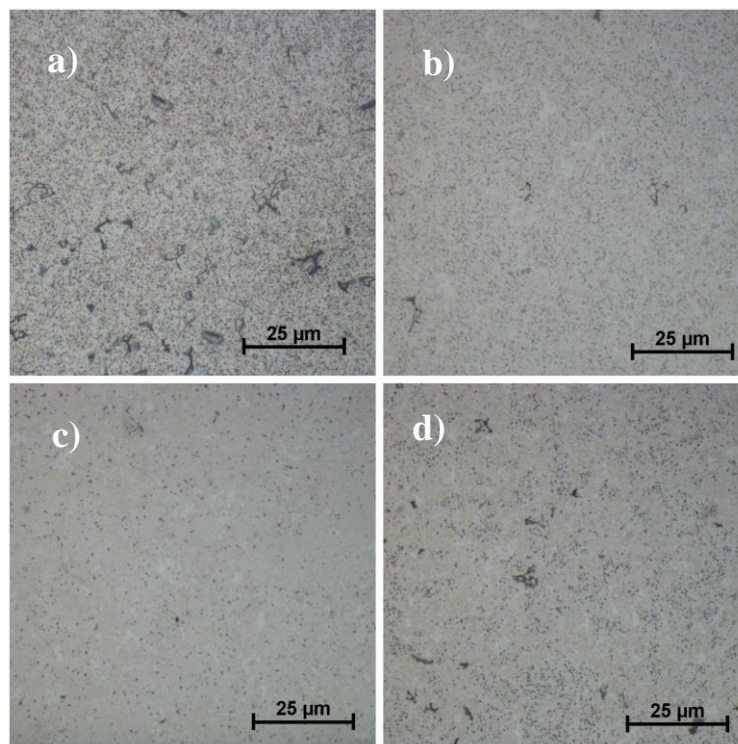


Figura 4.4. Micrografía óptica de las muestras sinterizadas (a) MA 5V 500, (b) MA 2V+0.08A C1+2.92V 500, (c) MA 2V+0.17A C1+2.83V 500, (d) MA 5A C0 500.

En la Figura 4.5 se proporcionan las micrografías ópticas de las muestras MA 5V 500, MA 2V+0.08A C1+2.92V 500, MA 2V+0.17A C1+2.83V 500 y MA 5A C0 500 antes y después de realizar el ataque químico con Keller. Es claramente apreciable que antes del ataque apenas se percibe ningún rasgo microestructural, salvo algunos poros de mayor tamaño para las muestras MA 5V 500 y MA 5A C0 500. Sin embargo, después de realizar el ataque, aparecen otros poros existentes en las muestras que revelan su nivel de porosidad remanente tras el proceso de sinterización.

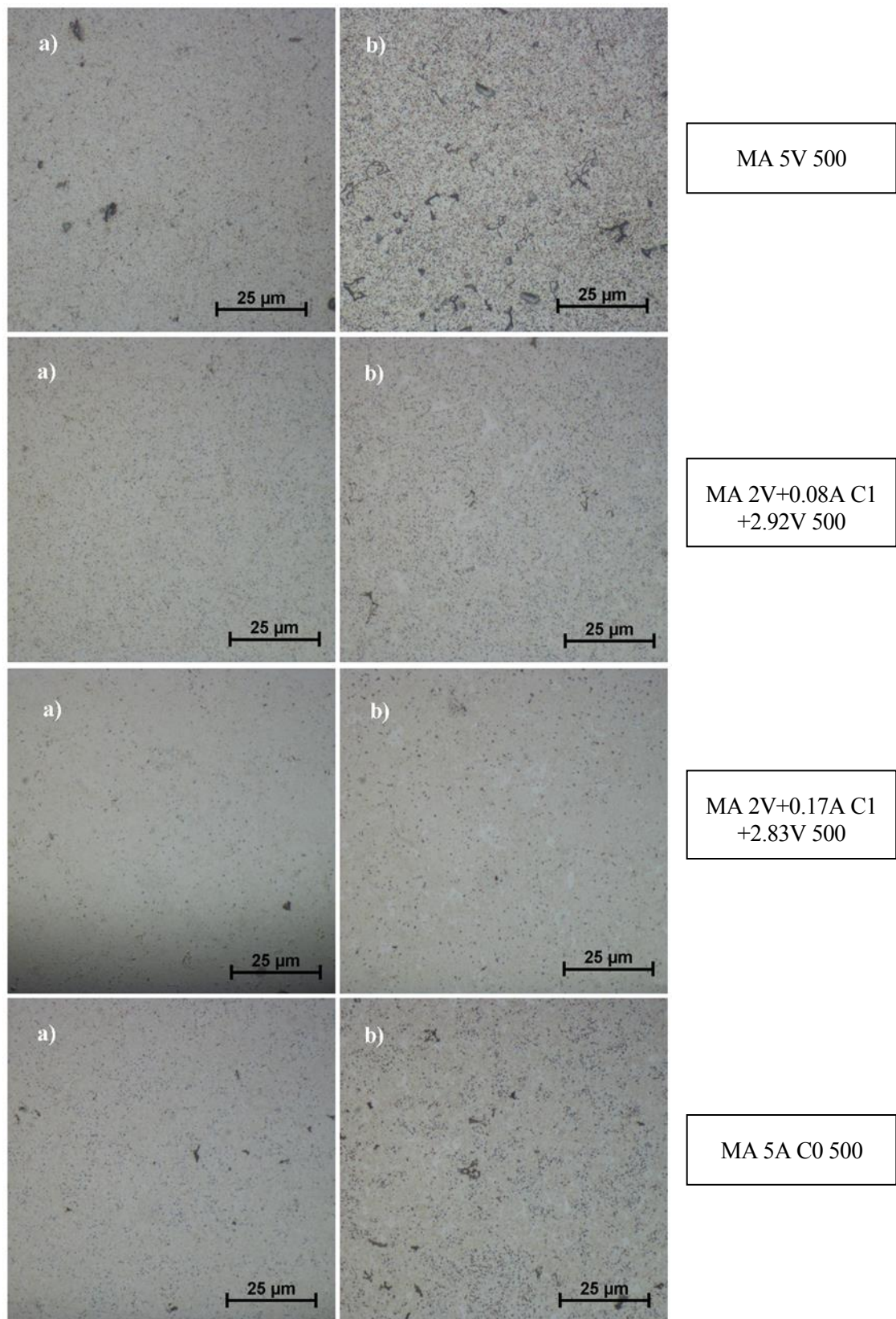


Figura 4.5. Micrografías ópticas de las muestras bajo estudio: (a) antes y (b) después del ataque químico con Keller.

4.4 Propiedades mecánicas

4.4.1 Ensayos de dureza

Los resultados obtenidos en los ensayos de dureza de las diferentes muestras en verde y tras el sinterizado, se recogen en la Tabla 4.1. Es importante enfatizar que en los ensayos realizados sobre las probetas en verde se ha aplicado una carga de 0.5 kg, mientras que, para las muestras sinterizadas, la carga aplicada ha sido de 10 kg. El motivo de ello es evitar la rotura de los compactos antes de la sinterización de los polvos, ya que las propiedades mecánicas de los mismos son muy inferiores respecto de las obtenidas tras el sinterizado.

Tabla 4.1. Valores de dureza de las muestras antes y después del tratamiento de sinterización.

Muestras	HVp	HV
MA 5V 500	76	102
MA 2V+0.08 A C1+2.92V 500	78	156
MA 2V+0.17 A C1+2.83 V 500	81	163
MA 5A C0 500	83	184

Los valores reflejados en la Tabla 4.1 se han representado en la Figura 4.6 para mayor claridad a la hora de interpretar los resultados:

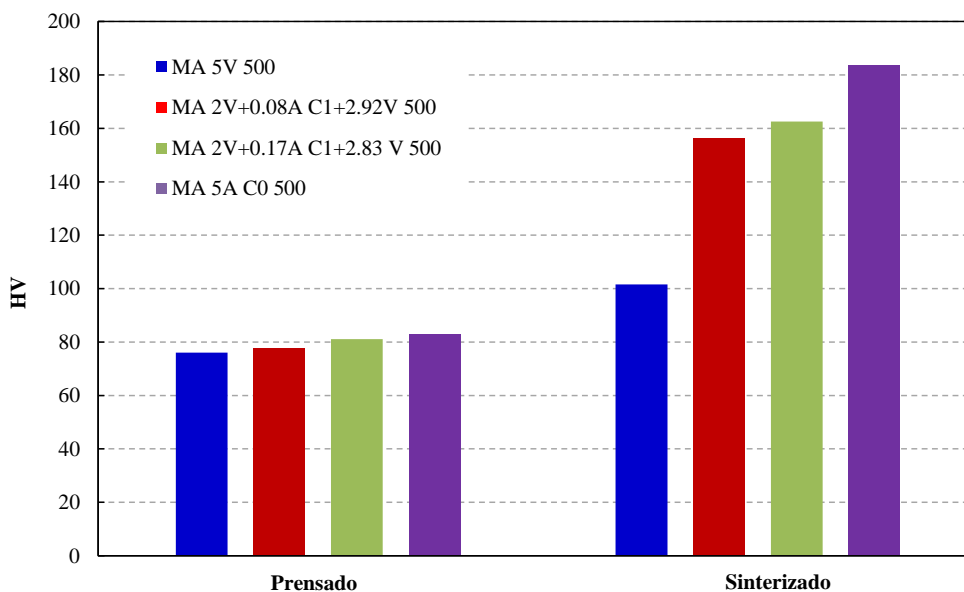


Figura 4.6. Representación gráfica de los valores de dureza de las muestras bajo estudio antes y después de la sinterización.

Como puede apreciarse, los valores de dureza de las probetas en verde son notablemente inferiores a aquellos que se obtienen tras la sinterización. Este hecho significativo puede explicarse de la forma siguiente: antes del tratamiento térmico de sinterización los polvos se han sometido a un proceso de compactación mediante el cual se ha generado un elevado número de contactos entre partículas. Sin embargo, cada partícula de polvo conserva su carácter individual, pues todavía no se ha formado una estructura sólida coherente en el material. Es por ello por lo que la dureza del material antes de consolidarse el polvo alcanza niveles muy pequeños. Sin embargo, tras el sinterizado se logra la unión de las partículas a escala atómica, aumentando la densificación final de la pieza y mejorando sus propiedades mecánicas y su dureza.

Asimismo, es apreciable que la dureza de las muestras MA 5V 500, MA 2V+0.08A C1+2.92V 500, MA 2V+0.17A C1+2.83V 500 y MA 5A C0 500 antes del tratamiento térmico de sinterización es muy similar, observándose un ligero incremento conforme aumenta el tiempo de exposición de gas amoníaco durante la molienda. Tras el sinterizado se mantiene dicha tendencia, aunque los incrementos resultan, en general, más drásticos. Concretamente, antes de la sinterización el incremento de dureza que experimentan las muestras MA 2V+0.08A C1+2.92V 500, MA 2V+0.17A C1+2.83V 500 y MA 5A C0 500 con respecto a la muestra MA 5V 500 se sitúa en 2, 5 y 7 puntos respectivamente, mientras que después del sinterizado asciende hasta los 80, 86 y 108 puntos.

Por otra parte, en la Figura 4.7 puede observarse la evolución de la dureza y nivel de densificación de las muestras en función del tiempo de exposición de amoníaco durante la molienda. Como puede observarse, la muestra molida en vacío (MA 5V 500) es la que registra menor dureza y es, además, la que presenta el nivel de densificación más bajo. Sin embargo, al aumentar el tiempo de exposición de amoníaco durante la molienda, la capacidad de las muestras para lograr un mayor grado de densificación aumenta, alcanzándose prácticamente un 100%. Asimismo, es claramente apreciable que al aumentar el grado de densificación relativa de las muestras también lo hace la dureza tras la sinterización: con tan solo un flujo continuo de amoníaco de 5 y 10 minutos durante el proceso de aleado mecánico, la dureza de las muestras asciende hasta los valores 156 y 163 HV respectivamente, en comparación con la muestra molida en vacío que alcanza una dureza de 106 HV.

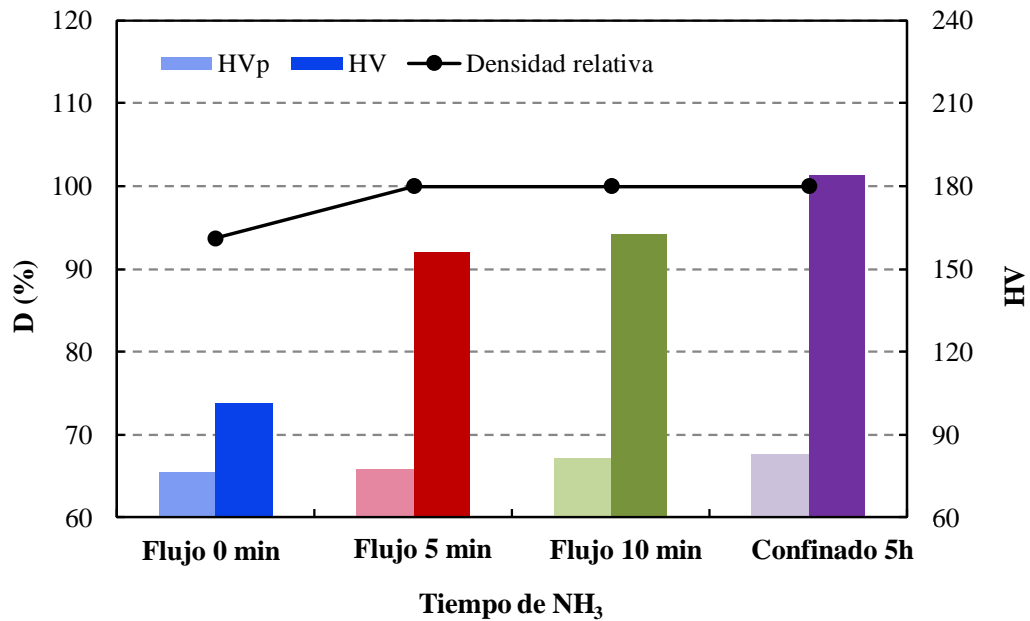


Figura 4.7. Representación gráfica de la evolución de la dureza y la densificación relativa de las muestras con el tiempo en flujo continuo de amoníaco.

Por otra parte, observando la Figura 4.7 también destaca considerablemente que la densidad relativa apenas cambia en las muestras que han sido sometidas a un flujo continuo de amoníaco de 5 y 10 minutos (MA 2V+0.08A C1+2.92V 500 y MA 2V+0.17A C1+2.83V 500, respectivamente), así como para las muestras expuestas a una atmósfera de amoníaco confinado durante 5 h (MA 5A C0 500), pese a que los valores de dureza de las mencionadas muestras sí que tienden a aumentar al prolongarse el tiempo de exposición de gas amoníaco durante la molienda.

4.4.2 Ensayos de tracción

Los resultados obtenidos de los ensayos de tracción realizados sobre las diferentes muestras bajo estudio se pueden apreciar en la Figura 4.8:

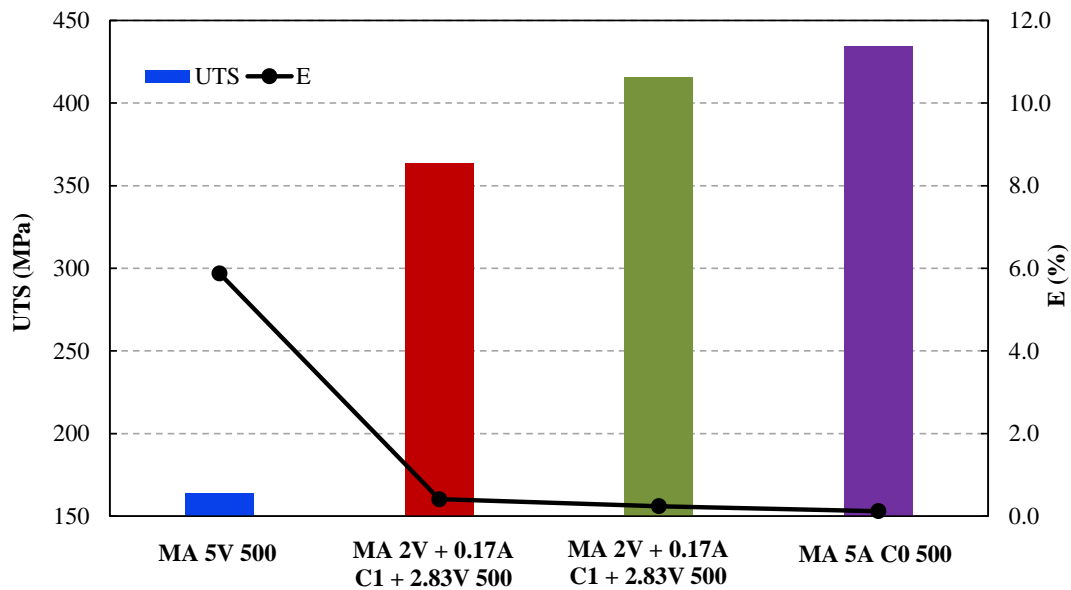


Figura 4.8. Representación gráfica de la resistencia a tracción (UTS) y alargamiento de las muestras bajo estudio.

A la luz de los resultados, las muestras MA 5V 500 presentan, claramente, el menor valor de resistencia a tracción (164 MPa), así como un alargamiento más alto próximo al 6 %. Sin embargo, al introducir flujos cortos de amoníaco (muestras MA 2V+0.08A C1+2.92V 500 y MA 2V+0.17A C1+2.83V 500), la resistencia a tracción aumenta considerablemente hasta los 364 y 416 MPa, respectivamente, mientras que los alargamientos disminuyen por debajo del 1 %. Por otra parte, los compactos de polvo molidos en una atmósfera de amoníaco confinado (MA 5A C0 500) alcanzan los valores más altos de resistencia a tracción, 434 MPa, manteniéndose el alargamiento por debajo del 1 %.

En la Figura 4.9 se representan la resistencia a tracción y la densidad relativa de las muestras bajo estudio con respecto al tiempo de exposición en amoníaco. Puede apreciarse que la muestra que no ha estado expuesta a gas amoníaco durante la molienda alcanza el menor valor de densidad relativa y de resistencia a tracción. Por otra parte, se observa que en las muestras que sí han sido expuestas a gas amoníaco durante la molienda, el nivel de densidad relativa converge aproximadamente al 100%, mientras que la resistencia a tracción sigue aumentando conforme se prolonga el tiempo de exposición en amoníaco. El aumento del nivel de densificación de las muestras al introducir gas amoníaco durante la molienda también puede constatarse mirando las micrografías

de la Figura 4.3. En ellas puede observarse que la porosidad residual de las muestras que han sido expuestas a gas amoníaco durante la molienda es muy similar, pese al aumento en el tiempo de exposición de amoníaco, lográndose un nivel de densificación muy parecido.

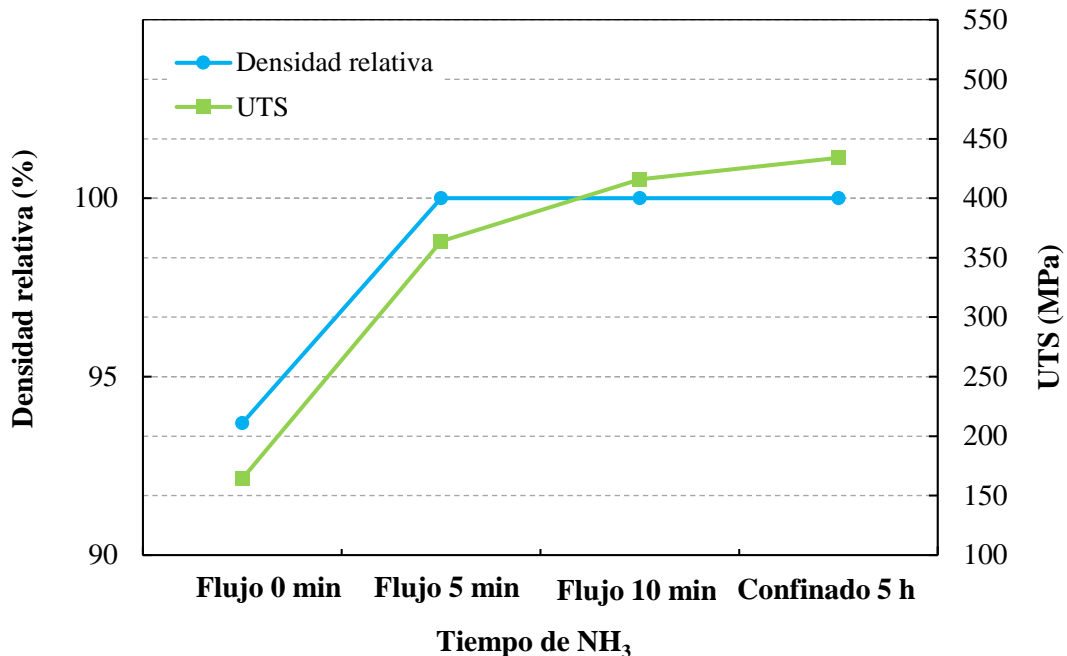


Figura 4.9. Evolución de la densidad relativa y UTS con el tiempo de exposición de amoníaco durante la molienda.

A modo de síntesis, en la Tabla 4.2 se recogen los valores de densidad relativa, dureza, UTS y alargamiento obtenidos para las muestras bajo estudio. Tal y como puede apreciarse, al aumentar el tiempo de exposición de amoníaco durante la molienda aumenta el grado de densificación de las muestras, así como la dureza antes y después del tratamiento térmico de sinterización y la resistencia a tracción. Sin embargo, al aumentar dicho tiempo disminuiría el alargamiento experimentado por las muestras, constituyendo el bajo alargamiento experimentado en todos los casos (Figura 4.8) un rasgo característico de las piezas pulvimetalúrgicas. Por lo tanto, cabe pensar que la mejora en el grado de densificación y en las propiedades mecánicas, así como la pérdida de ductilidad está íntimamente ligada a la incorporación del gas de amoníaco a la atmósfera de molienda.

Tabla 4.2. Síntesis de los valores mecánicos obtenidos en el presente estudio.

Muestras	D (%)	HVp	HV	UTS (MPa)	E (%)	Tiempo de NH ₃
MA 5V 500	93.7	76	102	164	5.9	Flujo 0 min
MA 2V+0.08A C1+2.92V 500	≈100	78	156	364	0.4	Flujo 5 min
MA 2V+0.17A C1+2.83V 500	≈100	81	163	416	0.2	Flujo 10 min
MA 5A C0 500	≈100	83	184	434	0.1	Confinado 5 h

Observando con detenimiento la Tabla 4.2, destaca considerablemente que la densidad relativa apenas cambia en las muestras que han sido sometidas a un flujo continuo de amoníaco de 5 y 10 minutos (MA 2V+0.08A C1+2.92V 500 y MA 2V+0.17A C1+2.83V 500, respectivamente), así como para las muestras expuestas a una atmósfera de amoníaco confinado durante 5 h (MA 5A C0 500). Sin embargo, las propiedades mecánicas de dureza y resistencia a tracción mejoran considerablemente conforme aumenta el tiempo de exposición en gas amoníaco. Puesto que los parámetros de realización de las moliendas han sido los mismos para todas las experiencias, a diferencia de la atmósfera de molienda, constituyendo ésta la única variable en el proceso, esto hace pensar que el endurecimiento por deformación en frío que han sufrido las diversas muestras de polvo ha sido el mismo. Por otra parte, dado que las condiciones de prensado de las probetas (velocidad de carga, tiempo de mantenimiento de la carga, % de agente controlador del proceso...) y el ciclo de sinterización aplicado han sido idénticos, todo apunta a que las diferencias que experimentan las muestras bajo consideración, en cuanto a propiedades mecánicas se refiere, deben de estar relacionadas con el gas amoníaco, y la forma y duración en que éste se incorpora. Es por ello por lo que se hace tangible la necesidad de realizar un análisis más profundo de las muestras bajo estudio para evaluar la reactividad del gas amoníaco con el polvo de aluminio. De este modo, dicho gas puede reaccionar con el polvo durante el aleado mecánico propiciando la formación de segundas fases durante la etapa de sinterización. Por ello, a continuación se analizarán mediante difracción de rayos X las fases presentes en las muestras antes y después de introducir flujos de amoníaco de corta duración durante la molienda. Asimismo, se identificarán dichas fases si en su lugar se emplea una atmósfera de amoníaco confinado durante el proceso.

4.4.3 Difracción de rayos X

Con objeto de evaluar la reactividad del polvo de aluminio con el gas de amoníaco durante el proceso de aleado mecánico se han analizado todas las muestras por medio de difractogramas de rayos X.

La Figura 4.10 recoge los difractogramas correspondientes a los polvos molidos en vacío durante 5 horas a 500 rpm (MA 5V 500), antes y después de aplicarles un tratamiento térmico idéntico al de sinterización de los compactos (calentamiento a $650\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1h en vacío de 5 Pa). Como puede apreciarse, en el polvo MA 5V 500 antes del tratamiento sólo aparecen las reflexiones correspondientes al aluminio. Sin embargo, tras ser tratado térmicamente (MA 5V 500 HT), aparecen las reflexiones correspondientes al óxido de aluminio (Al_2O_3) y carburo de aluminio (Al_4C_3). El carbono que origina esta última fase procede de la cera orgánica ($\text{H}_{35}\text{C}_{17}\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{NHCOC}_{17}\text{H}_{35}$) empleada como agente controlador del proceso en las moliendas. La diferencia de las fases obtenidas en los difractogramas antes y después del tratamiento térmico parece indicar que el oxígeno y el carbono permanecen en solución sólida tras la molienda y el tratamiento térmico posterior activa la formación de Al_2O_3 y Al_4C_3 .

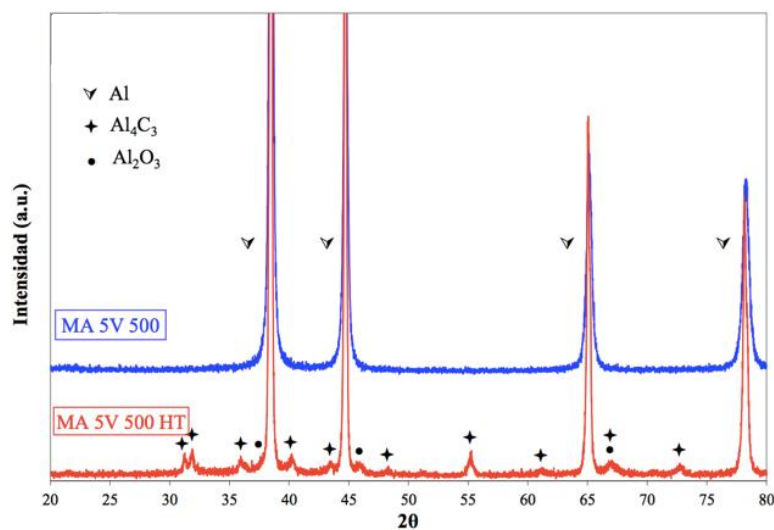


Figura 4.10. Difractograma de rayos X de los polvos MA 5V 500 antes y después del tratamiento térmico de sinterización.

Para el caso de los polvos molidos empleando flujos cortos continuos de amoníaco (MA 2V+0.08A C1+2.92V 500 HT y MA 2V+0.17A C1+2.83V 500 HT) y atmósfera confinada de amoníaco (MA 5A C0 500 HT) durante la molienda los difractogramas cambian notablemente (Figura 4.11). Al igual que sucedía con la muestra MA 5V 500 HT, también se detecta la presencia de óxido de aluminio (Al_2O_3) y carburo de aluminio (Al_4C_3). No obstante, en este caso también aparecen reflexiones correspondientes a fases ricas en nitrógeno: oxinitruro de aluminio ($\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$) y oxicarbonitruro de aluminio (Al_3CON). La formación de estas fases permite constatar que durante el proceso de aleado mecánico el gas de amoníaco se descompone

introduciendo nitrógeno en el polvo de aluminio. Al igual que sucedía con el oxígeno y el carbono para la muestra MA 5V 500, todo hace prever que tras moler en atmósfera de amoníaco el nitrógeno también permanecerá en solución sólida y que es el calentamiento posterior el que activará la formación de las fases ricas en dicho elemento.

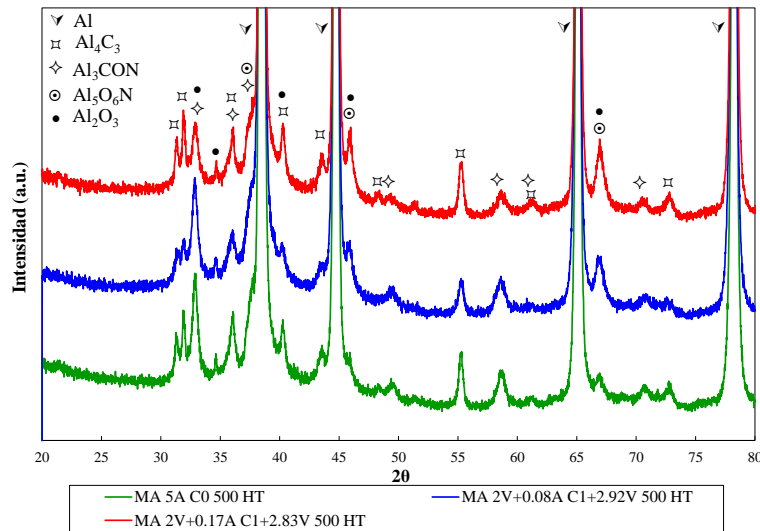


Figura 4.11. Difractograma de rayos X de muestras de polvo de aluminio molidas durante cinco horas en amoníaco confinado y en vacío incorporando flujos de amoníaco de 5 y 10 minutos de duración.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, puede constatar que la mejora en las propiedades mecánicas de dureza (Figura 4.6) y UTS (Figura 4.8) de las muestras expuestas a gas amoníaco durante la molienda se debe a la presencia de segundas fases cerámicas ricas en nitrógeno. Dichas propiedades mejoran al prolongar el tiempo de exposición de gas amoníaco durante el proceso de aleado mecánico, aumentando la presencia de segundas fases que se forman (observar los picos de reflexión de la Figura 4.11 para las diversas muestras): cuanto más nitrógeno procedente del gas amoníaco entre en solución sólida con los átomos de polvo de aluminio, mayor será el nivel de formación de fases cerámicas con la temperatura durante la sinterización.

Por otra parte, con respecto al descenso del alargamiento experimentado en las muestras expuestas a amoníaco en la molienda (Figura 4.8), pese a tratarse de un rasgo característico de las piezas pulvimetalúrgicas, en este caso tal descenso se ve acentuado por la formación de dichas fases de naturaleza cerámica y frágil. Asimismo, aunque en las micrografías de la Figura 4.3 se aprecia claramente que la porosidad residual de las muestras MA 2V+0.08A C1+2.92V 500 y MA 2V+0.17A C1+2.83V 500 y MA 5A C0 500 es prácticamente la misma, como se comentó en el apartado 4.2, el ensayo de porosidad por Arquímedes revela un ligerísimo aumento de porosidad para el caso de la muestra MA 5A C0 500, pudiendo deberse este hecho a que, cuando se emplea una atmósfera de amoníaco confinado, podría tener lugar una formación en número excesiva de segundas fases endurecedoras, desencadenándose, una ligera disminución del nivel de sinterabilidad y densificación final de los compactos.

En cualquier caso, resulta bastante significativo el hecho de que, al ser las segundas fases que se forman derivadas de introducir amoníaco en la molienda, de naturaleza cerámica, su inherente carácter refractario debería mejorar la degradación del comportamiento mecánico de las muestras con la temperatura. Es por ello por lo que en el siguiente apartado se han sometido las muestras bajo estudio a ensayos de dureza en caliente. Los valores obtenidos de dicho ensayo se contrastarán mediante microscopía óptica, para evaluar, desde el punto de vista microestructural, el efecto que produce un calentamiento prolongado en el material.

4.4.4 Ensayos de dureza en caliente

Con objeto de evaluar el efecto que tienen las fases formadas de naturaleza cerámica en la respuesta del material a temperatura, se han realizado ensayos de dureza en caliente de las muestras bajo estudio. Para ello, se ha aplicado un calentamiento a 400 °C durante 100 horas. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Valores de dureza Brinell en caliente para las muestras en atmósfera de vacío, flujo continuo de 5 y 10 minutos y amoníaco confinado.

Muestras	T (°C)					
	Previo al TT	25	100	200	300	400
MA 5V 500	95	90	83	75	57	52
MA 2V + 0.08 A C1 + 2.92V 500	156	141	133	106	100	63
MA 2V + 0.17 A C1 + 2.83 V 500	165	155	140	124	111	65
MA 5V C0 500	183	179	160	143	124	67

A la vista de los resultados, como resulta lógico y esperable, los valores de dureza de las muestras bajo estudio disminuyen con el aumento de la temperatura. Asimismo, se puede afirmar que el calentamiento de 100 h al que se sometieron las diversas muestras no ha afectado de forma significativa a la integridad del material, dado que la diferencia de dureza antes y después del tratamiento para todos los casos es siempre inferior a 15 puntos, lo que está lejos de constituir una degradación importante del material por efecto del calentamiento al que se han sometido las diversas muestras. Con respecto a la evolución de la dureza con la temperatura, en la Figura 4.12 se representan los valores correspondientes a las muestras bajo consideración (MA 5V 500, MA 2V+0.08A C1+2.92V 500, MA 2V+0.17A C1+2.83V 500 y MA 5A C0 500). Es apreciable el aumento de dureza con la temperatura experimentado por las muestras MA 2V+0.08A C1+2.92V 500 y MA 2V+0.17A C1+2.83V 500 con respecto a las muestras MA 5V 500 sin más que introducir un flujo de amoníaco al proceso de aleado mecánico de tan solo 5 y 10 minutos de duración, respectivamente. Asimismo, resulta bastante significativo que al emplear flujos de tan corta duración se alcancen valores de dureza próximos a los obtenidos al emplear una atmósfera de amoníaco confinado de 5 horas de duración (MA 5A C0 500).

Concretamente, el efecto de realizar la molienda intercalando flujos continuos de amoniaco de 5 y 10 minutos de duración permite que la dureza a temperatura de 300 °C y 400°C oscile entre 100 y 63 HV y 111 y 65 HV, respectivamente, en lugar de 124 y 67 HV, como sucede para la muestra expuesta a una atmósfera de amoniaco confinado. Con ello, se observa que la diferencia de dureza es muy poco significativa en comparación con los tiempos de exposición a gas amoniaco en cada caso.

De cualquier modo, resulta bastante significativo el hecho de que la muestra MA 5A C0 500 no únicamente resulta ser la más dura a temperatura ambiente (Figura 4.6) sino que también registra el mayor nivel de dureza con la temperatura (Figura 4.12). Asimismo, las muestras expuestas a una atmósfera de amoniaco confinado de 5 h durante la molienda logran los niveles de resistencia a tracción (UTS) más favorables (Figura 4.8), en comparación con el resto de las experiencias donde se han empleado flujos continuos de amoniaco de corta duración (MA 2V+0.08A C1+2.92V 500 y MA 2V+0.17A C1+2.83V 500). Por ello, se puede afirmar que las muestras que presentan mejores propiedades mecánicas en su conjunto corresponden a aquellas que han estado expuestas durante mayor tiempo a gas amoniaco en molienda, debiendo de estar relacionado este hecho con el grado de reactividad del gas amoniaco con el polvo de aluminio durante el proceso: al aumentar el tiempo de exposición a gas amoniaco durante el aleado mecánico, mejoran las propiedades mecánicas de dureza en caliente y resistencia a tracción (UTS) porque el número de segundas fases endurecedoras de naturaleza cerámica presentes aumenta.

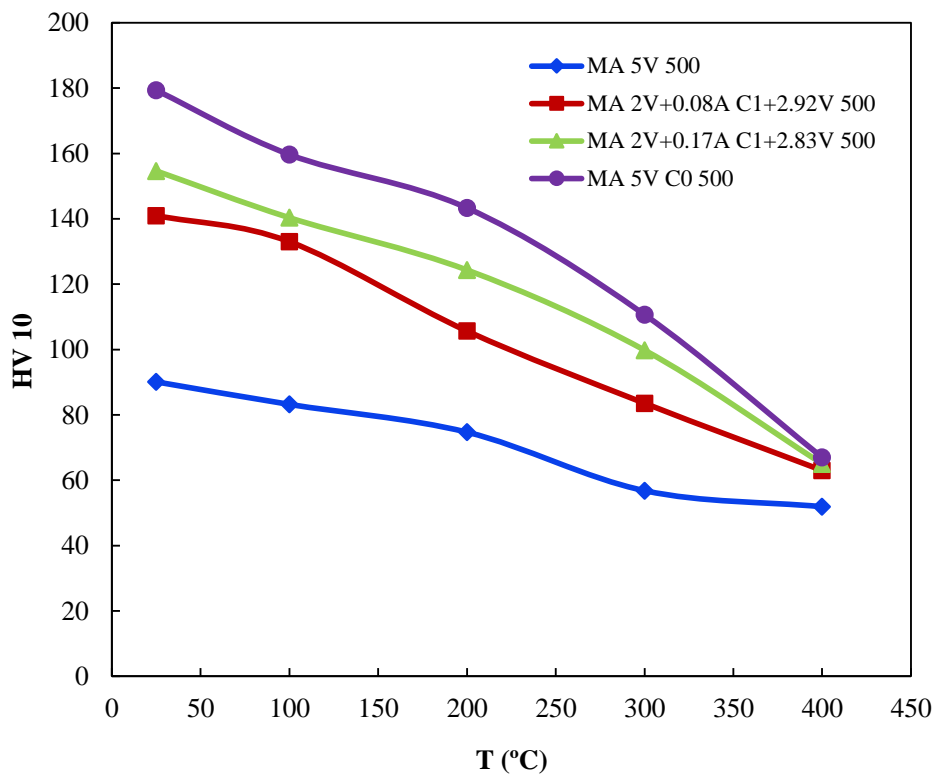


Figura 4.12. Representación gráfica de la evolución de la dureza con la temperatura para las muestras en estudio.

En cuanto al efecto microestructural que produce el calentamiento a 400°C durante 100 horas de las muestras bajo estudio (MA 5V 500, MA 2V+0.08A C1+2.92V 500, MA 2V+0.17A C1+2.83V 500 y MA 5A C0 500), en la Figura 4.13 se proporcionan las micrografías ópticas antes y después de efectuar dicho calentamiento.

A la luz de las micrografías, se distingue claramente que, para todos los casos la microestructura del material, al nivel de aumentos y resolución que permite la microscopía óptica, apenas ha sufrido cambios. Todo ello confirma la hipótesis, en base a resultados de dureza en caliente, de que el calentamiento prolongado sometido no ha degradado el material de forma significativa. Asimismo, para las micrografías correspondientes a las muestras MA 5V 500 y MA 5A C0 500, puede distinguirse, incluso, una disminución de la porosidad residual en la muestra derivada de una incompleta microsoldadura de las partículas de polvo durante la etapa de sinterización.

En cualquier caso, la diferencia más significativa tras el calentamiento se registra para la microestructura de la muestra MA 5V 500, donde puede apreciarse que los poros adoptan morfologías muy finas y alargadas a modo de hilos, distinguiéndose antes del calentamiento poros de mayor tamaño y longitud, siendo en ambos casos la distribución de la porosidad bastante heterogénea. Por otra parte, para las muestras que han sido expuestas a gas amoníaco durante la molienda, la porosidad mantiene una morfología más esférica con una distribución algo más uniforme antes y después de producirse el calentamiento.

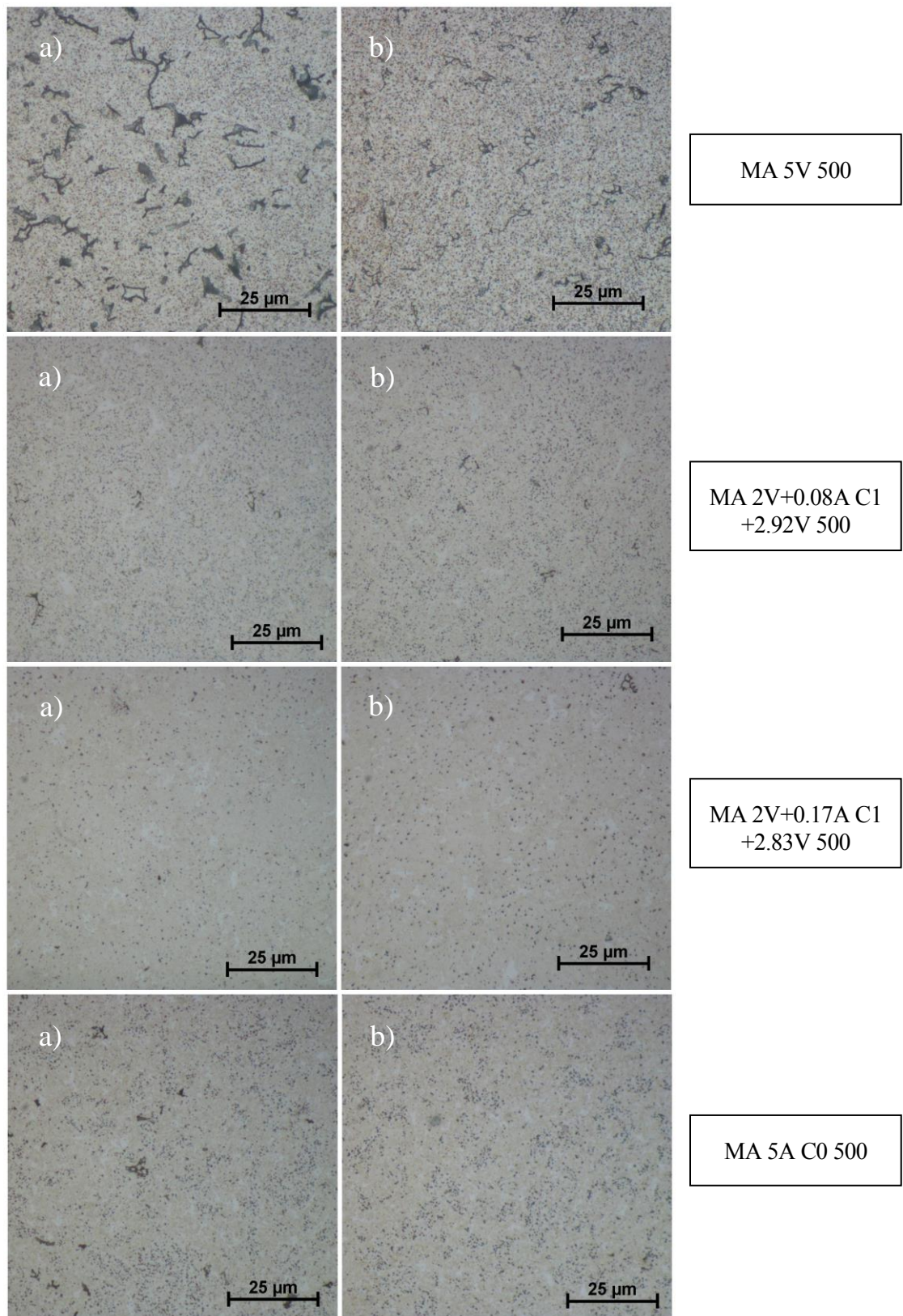


Figura 4.13. Micrografía óptica de las muestras bajo estudio (a) antes del calentamiento y (b) después del calentamiento.

5 CONCLUSIONES

Se ha aleado mecánicamente polvo de aluminio por medio de un molino attritor, con una velocidad de 500 rpm durante 5 horas, en atmósfera de vacío, flujos de amoniaco de corta duración de 5 y 10 minutos y atmósfera confinada de amoniaco. El flujo constante empleado en los flujos cortos ha sido de $1 \text{ cm}^3/\text{s}$. Las conclusiones más representativas del estudio realizado son las siguientes:

- 1) Al alear mecánicamente el aluminio en una atmósfera puramente de vacío (MA 5V 500), se obtiene una microestructura bastante porosa, con una densidad relativa próxima al 90%. Sin embargo, con sólo la adición de un flujo de amoniaco de 5 y 10 minutos, se adquieren mejoras muy representativas en el nivel de densificación de las muestras, alcanzándose valores de densidad relativa próximos al 100%.
- 2) Al aumentar el tiempo de exposición de gas amoniaco durante la molienda, la porosidad remanente de las muestras tras la sinterización disminuye. Este hecho es más significativo para el caso de emplear flujos cortos de amoniaco de 5 y 10 minutos durante la molienda, que en aquellos casos donde se utiliza una atmósfera de amoniaco confinado de 5h. En las muestras MA 2V+0.08A C1+2.92V 500 y MA 2V+0.17A C1+2.83V 500 la porosidad por Arquímedes se sitúa entre el 5 y 6% respectivamente, mientras que para las muestras MA 5^a C0 500 aumenta ligeramente registrándose un 7%.
- 3) En cuanto a los niveles de dureza alcanzados por una probeta realizada con polvo aleado mecánicamente en vacío, éstos mejoran considerablemente con sólo la adición de un flujo continuo de amoniaco de corta duración. Para las muestras MA 2V+0.08A C1+2.92V 500 y MA 2V+0.17A C1+2.83V 500, los valores de dureza a temperatura ambiente se sitúan en 156 y 169 HV respectivamente, mientras que para la muestra MA 5V 500 se sitúa en 102 HV.
- 4) Al añadir un flujo de amoniaco de corta duración durante la molienda, se mejora notablemente la resistencia a tracción de las muestras (UTS) pero disminuye el alargamiento de las mismas, debido a la fragilidad de las segundas fases cerámicas que se forman tras la sinterización.
- 5) En general, la muestra MA 5A C0 500 es la que presenta mejores resultados en cuanto a propiedades mecánicas se refiere. No obstante, para las muestras expuestas a flujos cortos de amoniaco durante la molienda, las propiedades mecánicas alcanzan valores casi tan altos como en el caso de realizarse la molienda en atmósfera de amoniaco confiando durante 5 h, aun cuando el tiempo de exposición en amoniaco es mucho menor. La resistencia a tracción (UTS) para las muestras MA 2V+0.08A C1+2.92V 500 y MA 2V+0.17A C1+2.83V 500 alcanzan valores de 363 y 416 MPa respectivamente, mientras que en el caso de la muestra MA 5A C0 500 el valor que se alcanza es

434 MPa. La dureza tras la sinterización de los compactos para el caso de flujos cortos de 5 y 10 minutos de amoniaco durante la molienda se sitúa en 156 y 162 HV respectivamente, situándose dicho valor para el caso de emplear una atmósfera de amoniaco confinado en 184 HV.

- 6) Asimismo, al aumentar el tiempo de exposición de gas amoniaco durante la molienda se mejora notablemente la dureza en caliente de las muestras, debido al carácter refractario de las segundas fases que se forman a raíz del gas amoniaco. Concretamente, tras realizarse un calentamiento de 100 h a 400°C, los valores de dureza en caliente que se registran a 400 °C y 300° C oscilan entre 100 y 63 HV y 111 y 65 HV para las experiencias MA 2V+0.08A C1+2.92V 500 y MA 2V+0.17A C1+2.83V 500 respectivamente, mientras que para las muestras MA 5A C0 500 dichos valores alcanzan los 124 y 67 HV.

REFERENCIAS

1. E. Sánchez Caballero, J. Cintas, F.G. Cuevas, J.M. Montes, M. Herrera-García, “Improvement in the Mechanical Behaviour of Mechanically Alloyed Aluminium using short-time NH₃ flow”, *Metallurgical and materials transactions A.*, 2016, vol. 47, pp. 6481-6486.
2. U. Ramamurty and T. Seshacharyulu: *Mater. Sci. Eng. A-Struct.*, 1999, vol. 268, pp. 97-103.
3. S. Kumar, R.S. Panwar, and O.P. Pandey: *Ceram. Int.*, 2013, vol. 39, pp. 6333-42.
4. Alexey Sverdlin, “Properties of Pure Aluminium”, *Handbook of Aluminium*, vol.1, 2003, pp. 33.
5. The London Metal Exchange: <https://www.lme.com>.
6. Knoema: <http://knoema.es>
7. H. Kvande, “Production of primary aluminium”, *Fundamentals of Aluminium Metallurgy*, 2011, pp 49-69.
8. Edgar Gutiérrez y Nando Troyani, “Determinación de la distribución de temperatura mediante el método de sustitución de dominio en el lecho de las celdas de reducción de aluminio del tipo Hall-Héroult”, Argentina, Noviembre 2004, p. 2382.
9. J.J. Shah, A. Mathew, “Experimental Investigation of the STEP Form-Feature Information Model” *Computer Aided Design, USA* (1991), pp. 282-296.
10. J. Cintas, “Fabricación de aluminio de alta resistencia por mecanosíntesis y sinterización”, *Tesis Doctoral*, Sevilla 2003, p.15.
11. D. Quiñones y A. Hernández, “Clasificación de los procesos de manufactura”, Octubre 2013: <http://ingdustrial-diegohernandez.blogspot.com.es/2013/10/clasificacion-de-los-procesos-de.html>.
12. Mikell P. Groover, “Fundamentos de manufactura moderna”, México 2007, pp. 344-347.
13. Sheila K. Lascano Farak, “Obtención y caracterización de Ti c.p. poroso para aplicaciones biomédicas”, *Tesis Doctoral*, Junio 2012, pp. 18-23.
14. Randall M. German, “Sintering Theory and Practice”, New York (1996).
15. Lutgard C. De Jonghe and Mohamed N. Rahaman, “Sintering of Ceramics”, 2003, pp.187-188.
16. H.G. Salem, Y. Zakaria, A. Sayed and M. Johnsson, “Influence of spark plasma sintering on the mechanical behaviour of micro and nano AA2124 powders”, *TMS Annual Meeting*, (2013), pp. 805-810.
17. K.S. Mohammed, A. Rahmat and K.R. Ahmad, “Sintering Behaviour and Microstructure Evolution of

- Mechanically Alloyed W-Bronze Composite Powders by Two-Step Ball Milling Process”, *Journal of Materials Science and Technology*, 29 (1) (2013), pp. 59-69.
18. C. Edil da Costa, F. Velasco López, J.M. Torralba Castelló, “Materiales compuestos de matriz metálica. I parte. Tipos, propiedades, aplicaciones”, *Revista de metalurgia*, 36, Madrid (2000).
 19. P.W. Lee, Y. Trudel, R. Iacocca, R.M. German, B.L. Ferguson, W.B. Eisen, K. Moyer, “Powder Metal Technologies and Applications”, *ASM Handbook*, Vol. 7, 1998, p 834-839.
 20. WmJ. Ulrich, “Practical considerations for fabricating aluminium P/M parts”, *Progress in Powder Metallurgy*, 42 (1986), pp. 535-556.
 21. David P. Voss, “Powder metallurgy processing of high strength commercial aluminium”, *Modern Developments in Powder Metallurgy*, 13 (1981), pp. 467-481.
 22. H.-C. Shih, N.-J. Ho and J.C. Huang, “Precipitation behaviors in Al-Cu-Mg and 2014 aluminium alloys”, *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 27 (9) (1996), pp. 2479-2494.
 23. J.C. LaSalle, R. L. Bye, D. Raybould and S.K. Das, “Quench rate sensitivity in RS/PM aluminium-lithium alloys”, *Advances in Powder Metallurgy*, 3 (1989), pp. 225-236.
 24. R. Sagar, P.K. Madan, M. Kumar and S. Sachdeva, “Isostatic compaction of silicon nitride reinforced aluminium”, *Advances in Powder Metallurgy*, 9 (1992), pp. 45-56.
 25. U.V. Bhanuprasad, R.B.V. Bhat, A.K. Kuruvilla, K.S. Prasad, A.B. Randey and Y.R. Mahajan, “P/M processing of Al-SiC composites”, *International journal of Powder Metallurgical (Princeton New Jersey)*, 27 (3) (1991), pp. 227-235.
 26. F. Bonollo, L. Ceschini and G. L. Garagnani, “Mechanical and Impact Behaviour of (Al₂O₃) p/2014 and (Al₂O₃) p/6061 Al Metal Matrix Composites in the 25-200°C Range”, *Applied Composite Materials*, 4 (3) (1997), pp. 173-185.
 27. T. Das, P.R. Munroe and S. Bandyopadhyay, “The effect of Al₂O₃ particulates on the precipitation behaviour of 6061 aluminium-matrix composites”, *Journal of Materials Science*, 31(20) (1996), pp.5351-5361.
 28. M. Lieblich, J.L. González-Carraco and G. Caruana, “Thermal stability of an Al/Ni₃Al composite processed by powder metallurgy”. *Intermetallics*, 5 (7) (1997), pp. 515-524.
 29. F.G. Cuevas, J.M. Montes, J. Cintas, J.M. Gallardo, “Polvos de Al-Al₃Ti obtenidos mediante aleado mecánico y tratamiento térmico”, *Revista de metalurgia*. Madrid Vol. Extr. (2005).
 30. J.S. Benjamin, “Mechanical Alloying”, *Scientific American*, 234 (5) (1976), pp. 40-48.
 31. E.M. Ruiz Navas, C. Edil da Costa, F. Velasco López, J.M. Torralba Castelló, “Aleación mecánica: Método de obtención de polvos metálicos y de materiales compuestos”, *Revista de metalurgia*, 36, Madrid (2000).

32. R. Watanabe, H. Hashimoto, G.G. Lee, "Computer simulation of milling ball motion in mechanical alloying (overview)", *Mater. Trans. JIM*, 36 (2), (1995), pp. 102-109.
33. G.B. Schaffer and P. G. McCormick, "Anomalous combustion effects during mechanical alloying", *Met. Trans. A-Phys. Met. Mater. Sc.*, 22, (1991), pp. 3019-3024.
34. C. Aguilar Ramírez, "Aleado mecánico: una alternativa para la obtención de materiales avanzados", Universidad de Santiago de Chile, Junio (2004).
35. G. Le Caër, P. Matteazzi and B. Fultz, "Microstructural study of mechanical alloying of Fe and Sn powders", *Journal of Materials Research*, 7 (6) (1992), pp. 1387-1395.
36. S.N. Patankar, S.Q. Xiao, J.J. Lewandowski and A.H. Heuer, "Mechanism of mechanical alloying of MoSi₂", *J. Mater. Res.*, 8 (6) (1993), pp. 1311-1316.
37. E. Ivanov, T. Grigorieva, G. Golubkova and V. Boldyrev, "Synthesis of nickel aluminides by mechanical alloying", *Materials Letters*, 7 (1-2) (1998), pp. 51-54.
38. E. Musu, G. Mura, G. Ligios and F. Delogu, "Formation of metastable solid solutions by mechanical alloying of immiscible Ag and Bi", *Journal of Alloys and Compounds*, 576 (2013), pp. 80-85.
39. A. Genç, M.L. Öveçoglu, M. Baydogan and S. Turan, "Fabrication and characterization of Ni-W solid solution alloys via mechanical alloying and pressureless sintering", *Materials and Design*, 42 (2012), pp. 495-504.
40. J. Cintas, J.M. Montes, F.G. Cuevas and J.M. Gallardo, "Influence of PCA content on mechanical properties of sintered MA aluminium", *Materials Science Forum*, 514-516 (PART 2) (2006), pp. 1279-1283.
41. C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling", *Progress in Materials Science*, 46 (2001), pp. 1-184.
42. William D. Callister, Jr., "Imperfecciones en sólidos", *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, 2000, pp 76-84.
43. E.L. Rooy, "Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials", *ASM Handbook*, vol. 2, 1990, pp. 151-153.
44. Norma ISO 18265. Tabla F.5 "Aluminio y sus aleaciones".
45. E. Sánchez Caballero, "MMCs de Aluminio Nanoestructurado Obtenidos Mediante Molienda en Flujo de Amoniaco Gaseoso", *Tesis Doctoral*. Sevilla (2013).

