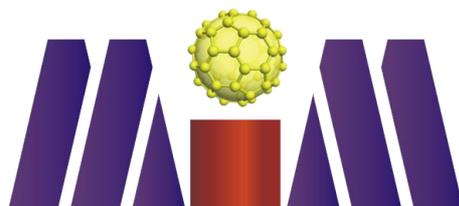


Trabajo Fin de Grado
Grado en Ingeniería Química

ALEACIONES LIGERAS Y SU
COMPORTAMIENTO
MICROESTRUCTURAL EN LA
MOLIENDA DE ALTA ENERGÍA

Autor: Eduardo Bejines Baquero
Tutor: Petr Urban

Departamento de Ingeniería y
Ciencia de los Materiales y del Transporte
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla
Sevilla, 2015



Aleaciones ligeras y su comportamiento microestructural en la molienda de alta energía

Autor:

Eduardo Bejines Baquero

Tutor:

Petr Urban

Profesor Sustituto Interino

Departamento de Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2015

Trabajo Fin de Grado: Aleaciones ligeras y su comportamiento microestructural en la molienda de alta energía

Autor: Eduardo Bejines Baquero

Tutor: Petr Urban

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

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2015

El Secretario del Tribunal

ÍNDICE

Índice de figuras	9
Índice de tablas	11
Índice de gráficas	12
Agradecimientos	13
Resumen	15
1 Introducción	19
2 Bases teóricas	23
2.1 <i>Pulvimetalurgia</i>	23
2.2 <i>Conceptos básicos</i>	24
2.2.1 Materiales cristalinos	24
2.2.2 Materiales amorfos	24
2.2.3 Criterios para la amorfización en estado sólido	25
2.3 <i>Métodos de obtención de metales amorfos</i>	26
2.3.1 Implantación de iones (sputtering)	26
2.3.2 Electrodeposición	27
2.3.3 Aleado mecánico (AM)	27
2.3.4 Enfriamiento rápido (RSP)	28
2.4 <i>Aleado mecánico (AM)</i>	28
2.4.1 Introducción	28
2.4.2 Etapas principales de proceso	29
2.4.3 Variables de proceso	30
2.4.4 Tipos de molino	32
2.4.5 Efecto de las variables del AM en la formación de fase amorfa	34
2.5 <i>Enfriamiento rápido (RSP)</i>	35
2.5.1 Introducción. Descripción del proceso	35
2.5.2 Técnicas de enfriado rápido	36
2.6 <i>Comparación entre AM y RSP</i>	38
2.7 <i>Metal amorfo resultante. Propiedades y aplicaciones</i>	39
2.7.1 Propiedades mecánicas	39
2.7.2 Propiedades magnéticas	39
2.7.3 Otras propiedades	40
2.7.4 Aplicaciones	40
3 Materiales	45
3.1 <i>Polvos de Aluminio</i>	45
3.1.1 Propiedades del fabricante	45
3.1.2 Morfología y microestructura del polvo	46
3.1.3 Granulometría	48
3.2 <i>Polvo de Silicio</i>	48
3.2.1 Datos del fabricante	49
3.2.2 Morfología de los polvos	49
3.2.3 Granulometría	50
3.3 <i>Polvos de Níquel</i>	50
3.3.1 Datos fabricante	50
3.3.2 Análisis granulométrico	51

3.3.3	Análisis morfológico	51
3.4	<i>Polvos de Titanio</i>	52
3.4.1	Propiedades del fabricante	52
3.4.2	Morfología y microestructura del polvo	53
3.4.3	Granulometría.....	54
3.5	<i>Polvos de cobre</i>	54
3.5.1	Propiedades del fabricante	55
3.5.2	Granulometría.....	55
3.5.3	Otras propiedades pulvimetalúrgicas	56
3.6	<i>Cera en polvo (ACP)</i>	56
4	Procedimiento experimental	61
4.1	<i>Mezclado y preparación de los polvos</i>	61
4.1.1	Extracción de polvos del contenedor	61
4.1.2	Mezclado de los polvos	61
4.2	<i>Aleado mecánico</i>	61
4.2.1	Variables de proceso	62
4.2.2	Condiciones generales de molienda	66
4.2.3	Etapas del proceso.....	66
4.2.4	Limpieza del molino.....	69
4.3	<i>Métodos de análisis de los polvos</i>	69
4.3.1	Granulometría láser.....	70
4.3.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	71
4.3.3	Difracción de rayos X (XRD).....	72
5	Resultados	77
5.1	<i>Aleación Ti₆₀Si₄₀</i>	77
5.1.1	Análisis granulométrico.....	77
5.1.2	Análisis morfológico	78
5.1.3	Difracción de rayos X.....	82
5.1.4	Difracción de rayos X tras tratamiento térmico	85
5.2	<i>Aleación Ti₈₀Cu₂₀</i>	87
5.2.1	Análisis granulométrico.....	87
5.2.2	Análisis morfológico	88
5.2.3	Difracción de rayos X.....	92
5.2.4	Difracción de rayos X tras tratamiento térmico	94
5.3	<i>Aleación Al₈₀Cu₂₀</i>	96
5.3.1	Análisis granulométrico.....	96
5.3.2	Análisis morfológico	97
5.3.3	Difracción de rayos X.....	100
5.3.4	Difracción de rayos X.....	102
5.4	<i>Aleación Ti₇₀Ni₃₀</i>	104
5.4.1	Análisis granulométrico.....	104
5.4.2	Difracción de rayos X.....	105
5.5	<i>Aleación Ti₅₀Ni₅₀</i>	107
5.5.1	Análisis granulométrico.....	107
5.5.2	Difracción de rayos X.....	108
6	Conclusiones	111
7	Bibliografía	115

Índice de figuras

Figura 2.1: Estructuras de un sólido cristalino y un sólido policristalino	21
Figura 2.2: Estructura de un sólido amorfo.	22
Figura 2.3: Eenergía libre indicando el criterio para la amorfización en estado sólido	23
Figura 2.4: Esquema de implantación de iones con separador de masas.	24
Figura 2.5: Esquema del principio de la electrodeposición.	24
Figura 2.6: Esquema del molino de bolas tipo Attritor vertical.	25
Figura 2.7: Esquema del proceso soldadura (a) y fragmentación (b) del polvo	26
Figura 2.8: Esquema del cambio morfológico, en el polvo de aluminio, con el tiempo de molienda.	27
Figura 2.9: Modelo S1 Attritor. Union Process, OH	30
Figura 2.10: Molino vibratorio SPEX 8000D Mixer Miller.	31
Figura 2.11: (a) Molino de bolas pulverizador Fritsch P-5 de cuatro viales.	31
Figura 2.11: (b) Esquema del movimiento de las bolas dentro del molino.	31
Figura 2.12: Bloque congelador en un templado giratorio.	34
Figura 2.13: Técnica de enfriamiento por condensación de vapor.	35
Figura 2.14: Ciclo de histéresis de magnetización de un material.	37
Figura 3.1: Micrografías SE-SEM del polvo de aluminio AS61.	42
Figura 3.2: Microestructura del polvo de Al (ER) obtenida mediante microscopía óptica.	43
Figura 3.3: Micrografías SEM del Silicio en E.R.	45
Figura 3.4: Micrografía SEM-SE de polvo de níquel 4 SP.	47
Figura 3.5: Microestructura de polvo de níquel 4 SP obtenida por microscopía óptica	47
Figura 3.6: Morfología de polvos de Titanio Se-Jong 4 obtenida mediante SEM.	49
Figura 3.7: Microscopía óptica de los polvos de Titanio Se-Jong 4	50
Figura 3.8: Morfología dendrítica del polvo de Cu.	53
Figura 4.1: Diagrama de variables para el proceso de aleado mecánico.	56
Figura 4.2: Molino vertical de bolas tipo Attritor Szegvari	57
Figura 4.3: Corte transversal de la vasija	57
Figura 4.4: Tapadera para la realización de moliendas en atmósfera de Argón.	58
Figura 4.5: Bomba de vacío Telstar 2F-3.	59
Figura 4.6: Bolas para la molienda.	59

Figura 5.1: Micrografías SEM de la aleación Ti60Si40	73
Figura 5.2: Micrografías SEM de la aleación Ti60Si40	74
Figura 5.3: Micrografías SEM de la aleación Ti60Si40	75
Figura 5.4: Plantilla de picos de la difracción por rayos X para el Silicio	76
Figura 5.5: Plantilla de picos de la difracción por rayos X para el Titanio	77
Figura 5.6: Diagrama de equilibrio de fases Si-Ti	80

Índice de tablas

Tabla 3.1: Impurezas de Al según el fabricante.	42
Tabla 3.2: Propiedades pulvimetalúrgicas del Al (ER).	42
Tabla 3.3: Datos del fabricante.	47
Tabla 3.4: Composición en tanto por ciento en peso del polvo Ti Se-Jong 4.	49
Tabla 3.5: Composición química (% en peso) de los cuatro grados de Ti c.p.	50
Tabla 3.6: Densidades del polvo de titanio Ti Se-Jong 4.	50
Tabla 3.7: Propiedades suministradas por el fabricante.	52
Tabla 3.8: Propiedades pulvimetalúrgicas del cobre.	53
Tabla 3.9: Principales propiedades de la cera micropolvo C-PM de Clariant (datos del fabricante).	54
Tabla 4.1: Cantidades de polvo de cada elemento con 1.5% en peso de ACP para las diferentes aleaciones empleadas	59
Tabla 4.2: Tiempos y paradas para las moliendas de cada aleación	61
Tabla 4.3: Condiciones de molienda del polvo para todas las aleaciones.	62

Índice de gráficas

Gráfica 3.1: Porcentaje de partículas en función de intervalos de tamaños para el Al.	44
Gráfica 3.2: Análisis granulométrico del polvo de Si AMPERIT 170.3.	45
Gráfica 3.3: Análisis granulométrico del polvo de níquel 4SP.	47
Gráfica 3.4: Granulometría de polvos de titanio Ti Se-Jong 4.	50
Gráfica 3.5: Porcentaje de partículas de Cu en función de intervalos de tamaño.	52
Gráfica 5.1: Granulometría de la aleación Ti60Si40 obtenida por un equipo de difracción láser.	71
Gráfica 5.2: Difractograma correspondiente a la aleación Ti60Si40 y temperatura ambiente.	78
Gráfica 5.3: Difractograma correspondiente a la aleación Ti60Si40 con tratamiento térmico	79
Gráfica 5.4: Granulometría de la aleación Ti80Cu20 obtenida por un equipo de difracción láser.	81
Gráfica 5.5: Difractograma correspondiente a la aleación Ti80Si20 a temperatura ambiente.	86
Gráfica 5.6: Difractograma correspondiente a la aleación Ti80Si20 tras un tratamiento térmico.	88
Gráfica 5.7: Diagrama de equilibrio de fases Ti-Cu	89
Gráfica 5.8: Distribución granulométrica para la aleación Al80Cu20 obtenida con Mastersizer.	90
Gráfica 5.9: Difractograma correspondiente a la aleación Al80Cu20 con tratamiento térmico	94
Gráfica 5.10: Difractograma correspondiente a la aleación Al80Cu20 con tratamiento térmico	95
Gráfica 5.11: Diagrama de equilibrio de fases Al-Cu	96
Gráfica 5.12: Distribución granulométrica para la aleación Ti70Ni30 obtenida con el equipo Mastersizer 2000.	97
Gráfica 5.13: Difractograma correspondiente a la aleación Ti70Ni30	99
Gráfica 5.14: Distribución granulométrica para la aleación Ti50Ni50 obtenida con el equipo Mastersizer 2000	100
Gráfica 5.15: Difractograma correspondiente a la aleación Ti50Ni50	101

Agradecimientos

Este trabajo me gustaría dedicárselo a mis padres, especialmente a mi madre, allá donde estés, por la educación y valores que me han inculcado. Al resto de mi familia, mis hermanos y mi abuela por su darme siempre lo mejor de ellos, sin exigir nada a cambio. A ti, mi mejor aliada, por ese apoyo incansable.

Gracias también a la Escuela Técnica Superior de Ingeniería por darme la oportunidad de crecer tanto académica como personalmente, al Departamento de Ingeniería Mecánica y de los Materiales, a los técnicos del laboratorio por su excelente colaboración y, como no, a Petr Urban, por la magnífica labor realizada como tutor de este proyecto, por su dedicación y por haberme transmitido multitud de consejos y conocimientos.

A el resto de profesores que han contribuido a mi formación durante todos estos años.

A todos mis amigos y amigas, tanto de dentro como de fuera de la Escuela, que siempre han mostrado todo su apoyo y confianza.

Por último, agradecer también a los que no he mencionado y que de algún modo me han ayudado a realizar este trabajo.

Muchas gracias a todos.

Resumen

Actualmente, los avances tecnológicos están ocurriendo a una velocidad vertiginosa, estos avances requieren cada vez del uso de unos materiales más avanzados y específico; es por eso que éstos han venido de la mano de diversas técnicas, logrando el conocimiento y desarrollo de nuevas aleaciones y la modificación de la microestructura de las mismas, dando lugar al novedoso mundo de los materiales nanoestructurados, el desarrollo de nuevos tratamientos termomecánicos, e incluso la obtención de materiales con estructuras no cristalinas obtenidas artificialmente.

Actualmente existen distintos procesos de obtención de piezas metálicas, entre las más importantes se pueden encontrar: Fundición, mecanizado, pulvimetalurgia o Forja.

Este estudio se basa en la pulvimetalurgia, concretamente en la fabricación de polvos metálicos. De ésta última dependerán principalmente las propiedades de las piezas fabricadas mediante la tecnología citada, por lo tanto se puede considerar como la etapa fundamental de ella.

El objetivo es realizar un estudio de distintas aleaciones ligeras y la evolución de sus microestructuras cuando las sometemos a una molienda mecánica de alta energía. Para realizar dicho estudio se aplicarán distintos ensayos como, por ejemplo, pueden ser: Microscopía óptica de barrido (SEM) o Difracción de rayos X.

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1 INTRODUCCIÓN

El objetivo del presente documento es el estudio de la amorfización de aleaciones de distintos materiales mediante una molienda mecánica de alta energía y un posterior estudio de la evolución de la microestructura de estas aleaciones mediante diferentes ensayos realizados.

El interés de esta investigación se haya en la necesidad de crear materiales avanzados para usos muy específicos debido a que los grandes avances tecnológicos requieren de éstos.

Estos avances han venido de la mano de diversas técnicas, logrando el conocimiento y desarrollo de nuevas aleaciones y la modificación de la microestructura de las mismas, dando lugar al novedoso mundo de los materiales nanoestructurados, el desarrollo de nuevos tratamientos termomecánicos, e incluso la obtención de materiales con estructuras no cristalinas obtenidas artificialmente.

Actualmente existen distintos procesos de obtención de piezas metálicas, entre las más importantes se pueden encontrar: Fundición, mecanizado, pulvimetalurgia o Forja

La pulvimetalurgia (PM) es la técnica más novedosa y se encuentra en continuo desarrollo para potenciar su mejora aunque se han conseguido muchos avances en ella. El éxito de esta técnica se debe a que abre la posibilidad de fabricar piezas de alta calidad de formas complejas con dimensiones cercanas a las del producto final y con mejores propiedades mecánicas. Presenta diversas ventajas respecto a otras técnicas tradicionales, como las citadas anteriormente. Algunas de estas ventajas pueden ser:

- No hay pérdidas de material
- Los productos finales presentan gran resistencia al desgaste y dureza en caliente
- Tolerancias reducidas y acabado superficial de alta calidad
- Debido a la calidad y pureza de los polvos producidos se pueden fabricar también piezas de alta pureza
- Porosidad controlada

El proceso de pulvimetalurgia consiste en prensar polvos metálicos para darles una forma determinada. Esta tecnología se basa fundamentalmente en la producción de polvos compactado de estos en frío y una posterior sinterización de los elementos ya compactados para mejorar sus propiedades, principalmente su dureza, se explica detalladamente en el punto dos del presente escrito, *2.1 Pulvimetalurgia*. Por lo tanto, es claro que el pilar fundamental se encuentra en la obtención del polvo, ya que de este dependerán principalmente las propiedades físicas del material obtenido al final del proceso de pulvimetalurgia. En este punto es donde se centra el estudio de este escrito.

La aleación mecánica constituye el proceso mecánico más actual para la obtención de polvo, al permitir obtener composiciones y niveles de propiedades imposibles de alcanzar por otros métodos, incluida la atomización.

Esta técnica fue estudiada y desarrollada por primera vez a mediados de los años 60, por John S. Benjamin, en el laboratorio de investigación de INCO, en un esfuerzo por encontrar el modo de combinar el endurecimiento por dispersión de óxidos con el endurecimiento por precipitación con la fase γ' en superaleaciones base níquel para aplicaciones en turbinas de gas ^[1-5].

Con el aleado mecánico se consigue un alto grado de amorfización del material lo que se traduce a una mejora en sus propiedades físico-químicas. Los materiales amorfos presentan una serie de características distintas a los de estructura ordenada, algunas de éstas características pueden ser:

- Gran resistencia mecánica
- Buena ductilidad
- Alta resistencia a la fractura
- Resistencia a la corrosión
- Propiedades magnéticas blandas deseables

En este proyecto, en primer lugar, se ha hecho un estudio previo, usando como guía estudios y trabajos anteriores del mismo grupo de investigación del Grupo de Metalurgia e Ingeniería de los Materiales de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de la Universidad de Sevilla, en el cual se han elegido los parámetros fundamentales del aleado mecánico. En concreto, los tiempos de molienda, el tipo de atmósfera, la cantidad de cera, la intensidad de molienda y la relación en masa entre polvo y bolas han quedado determinados tras este análisis previo.

Para analizar la evolución de la aleación durante el aleado mecánico se han realizado paradas del molino cada cierto tiempo y se han extraído muestras de polvo en cada una de ellas hasta completar los tiempos de las moliendas.

Para caracterizar el estado y morfología de los polvos antes, durante y posteriormente al aleado mecánico, se han utilizado, por un lado, difractogramas de todas las muestras, obtenidos a través de técnicas de análisis por rayos X (XRD), y por otro lado, imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM), así como calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Posterior al aleado mecánico se ha realizado una sinterización del polvo y se le han aplicado también XRD para ver la evolución de estas muestras.

Mediante el análisis y comparación de los distintos difractogramas se ha comprobado la amorfización que han ido adquiriendo los polvos a medida que se han aumentado los tiempos de molienda y se ha ido modificando la composición de la mezcla. Las imágenes de SEM caracterizan la morfología del polvo en todos los estados que atraviesan las diferentes muestras.

Capítulo 2

BASES TEÓRICAS

2 BASES TEÓRICAS

2.1 Pulvimetalurgia

La metalurgia de polvos o pulvimetalurgia (PM) es un proceso de fabricación que permite obtener piezas a partir de materiales en forma de polvo.

La fabricación de objetos partiendo de polvos metálicos es muy antigua. Civilizaciones tan antiguas como la egipcia o la inca la usaban para la fabricación de joyas. Pero ha sido a partir de los años 20 del siglo pasado cuando este procedimiento se ha desarrollado para la fabricación de piezas perfectamente adecuadas a su proceso.

En un principio, el atractivo de los productos PM se centraba en su bajo coste de fabricación, aunque sus prestaciones aún estaban muy por debajo de las correspondientes a componentes fabricados por otros métodos. Esta situación ha cambiado en los últimos treinta años, durante los cuales, la mejora en sus propiedades mecánicas ha sido tan notable que ha permitido emplearlos en aplicaciones tan avanzadas como la aeroespacial.

Para poder prever las características que tendrán las piezas fabricadas partiendo de polvos metálicos deben conocerse lo mejor posible las propiedades de éstos:

Composición química: interesa sobre todo la naturaleza y estado físico de las impurezas presentes.

Dimensiones de las partículas: tiene gran importancia y se determina haciendo pasar el polvo por tamices y hallando las proporciones que pasan por cada tamiz.

Forma de las partículas: puede determinarse por un examen microscópico, ya que la aptitud para aglomerarse varía si las partículas son esféricas, lenticulares, poliédricas, dendríticas, laminares y monocristalinas o policristalinas.

Densidad aparente: es la masa de polvo que llena un cm^3 y es necesaria conocerla para prever la cabida de la matriz de compresión.

Fluidez: facilidad para llenar por gravedad los moldes. Es otra propiedad que hay que tener en cuenta para calcular la velocidad de fabricación de las piezas.

Contracción: es necesario conocer la contracción que experimentarán las piezas en el compactado.

La metalurgia de polvos comprende tres operaciones fundamentales:

- 1) Fabricación de los polvos metálicos
- 2) Compresión en frío de los polvos metálicos
- 3) Sinterizado

Las dos últimas operaciones se realizan a veces simultáneamente, denominándose entonces la operación sinterización a presión o compresión en caliente.

Este proyecto se basa principalmente en la primera etapa, es decir, en la fabricación de polvos metálicos, con el propósito posterior de ser usados para procesos de sinterización. Se llevará a cabo el estudio y análisis de diferentes mezclas de polvos con base de Ti y Al. Éstas serán amorfizadas mecánicamente.

2.2 Conceptos básicos

2.2.1 Materiales cristalinos

La estructura cristalina es la forma sólida de cómo se ordenan y empaquetan los átomos, moléculas o iones. Estos son empaquetados de manera ordenada y con patrones de repetición que se extienden en las tres dimensiones del espacio.

El estado cristalino de la materia es el de mayor orden, es decir, donde las correlaciones internas son mayores. No obstante, su morfología externa no es suficiente para evaluar la denominada cristalinidad de un material.

Si nos fijamos con detenimiento en la estructura interna de un material cristalino, existe siempre una fracción de la misma que se repite. Asimismo, los cristales, átomos, iones o moléculas se empaquetan y dan lugar a motivos que se repiten del orden de 1 Ångström ($\text{Å} = 10^{-10} \text{ m}$); a esta repetitividad, en tres dimensiones, la denominamos red cristalina. El conjunto que se repite, por translación ordenada, genera toda la red (todo el cristal) y la denominamos unidad elemental o celda unidad.

Así, la mayoría de los metales más corrientes cristaliza en una de las tres estructuras cristalinas siguientes ^[6]: cúbica centrada en las caras (FCC), cúbica centrada en el cuerpo (BCC) y hexagonal compacta (HCP). Algunos metales tiene la capacidad de cristalizar en más de una estructura cristalina. Este hecho recibe el nombre de polimorfismo. Cuando esta propiedad se da en compuestos formados por un único elemento se denomina también alotropía.

Sin embargo, la microestructura de la mayor parte de los metales es un agregado de pequeños cristales o granos, es decir, es un material policristalino. Un monocristal es un material en el que la red cristalina es continua y no está interrumpida por bordes de grano hasta los bordes de la muestra.

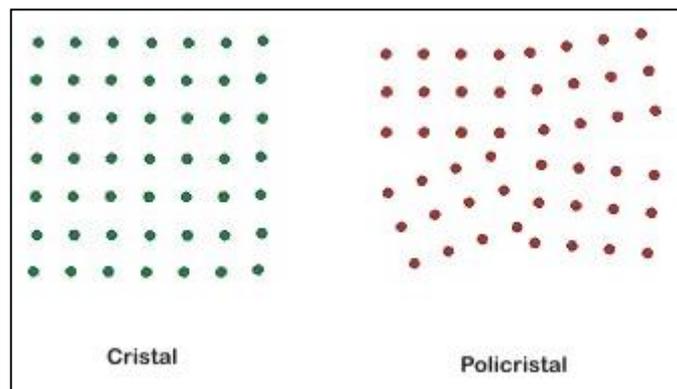


Figura 2.1: Estructuras de un sólido cristalino y un sólido policristalino

2.2.2 Materiales amorfos

En ocasiones la repetitividad se rompe o no es exacta, y esto diferencia los vidrios y los cristales, los vidrios generalmente se denominan materiales amorfos (desordenados o poco ordenados). Un metal amorfo es un material metálico con una estructura desordenada a escala atómica.

No obstante, la materia no es totalmente ordenada o desordenada (cristalina o no cristalina) y nos encontramos una gradación continua del orden en que está organizada esta materia (grados de cristalinidad), en donde los extremos serían materiales con estructura atómica perfectamente ordenada (cristalinos) y completamente desordenada (amorfos).

Los materiales en los cuales se produce una estructura así de desordenada en forma directa desde el estado líquido o gaseoso durante la solidificación por subenfriamiento se llaman "vidrios", por lo que los metales amorfos son comúnmente referidos como "vidrios metálicos" o "metales vítreos". Este proceso permite mantener la estructura de orden de corto alcance procedente del líquido, cosa que no ocurre en los metales

amorfo, ya que estos se forman en estado sólido dando lugar a metales sin ningún tipo de orden.

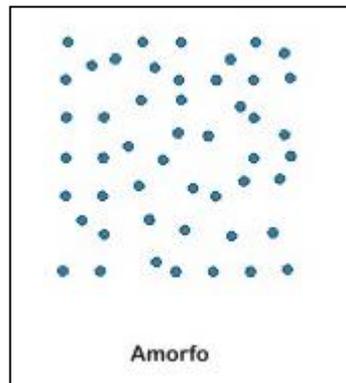


Figura 2.2: Estructura de un sólido amorfo.

2.2.3 Criterios para la amorfización en estado sólido

La capacidad de generar un metal amorfo desde el estado sólido está relacionada con la capacidad para generar una alta densidad de dislocaciones. Si esta densidad es alta, la difusión a través de las zonas próximas a la línea de la dislocación se hace bastante grande ^[7] favoreciendo la formación de fase amorfa junto con la alta energía del sistema.

Schwarz y Johnson ^[8] propusieron que hay dos condiciones que deben satisfacerse para la formación de una fase amorfa a partir de una mezcla de polvos elementales. La primera consiste en que los dos metales deben tener un calor de mezcla (ΔH_m) negativo elevado en el estado amorfo (estado líquido). Esto va a proporcionar que la termodinámica fuerce la reacción e indica fuertes interacciones entre los átomos constituyentes. La segunda condición es que ambos metales deben tener tasas diferentes de difusión el uno dentro del otro, y dentro de la fase amorfa de la aleación, debiendo ser bajas.

La temperatura de reacción es otro parámetro importante. Generalmente, si la temperatura a la cual se produce la molienda es alta, entonces no es de esperar la formación de la fase amorfa. Esto se debe a que el aumento de temperatura durante la molienda puede resultar en una situación semejante a estar por encima de la temperatura de cristalización de la fase amorfa. Consecuentemente, debido a esto, la fase amorfa se cristalizaría. De cualquier forma, la difusión de un elemento en el otro es lenta a bajas temperaturas y, consecuentemente, la nucleación y el crecimiento de los intermetálicos no tendrían lugar. En general, cabe pensar que temperaturas más bajas durante la molienda favorecen la amorfización.

Las escalas de tiempo de reacción también son importantes, ya que, no sólo deben permitir la formación de la fase amorfa, sino que, también, deben evitar la formación de fases en equilibrio. Tal y como se aprecia en la *Figura 2.3: Diagrama esquemático de energía libre indicando el criterio que debe ser seguido para la amorfización en estado sólido*, la energía libre ^[9,10] de una mezcla de fases cristalinas en equilibrio o intermetálico (G_i) es la más baja posible encontrándose por debajo de la energía libre correspondiente a la fase amorfa (G_a). Si la fase amorfa se encuentra por debajo de la temperatura de fusión será una fase metaestable, es decir, no se puede pasar del estado cristalino en equilibrio al estado metaestable amorfo de forma espontánea. Para crear un metal amorfo en estado sólido es necesario llevar la fase cristalina de equilibrio a una fase de mayor energía libre donde la fase cristalina no se encuentra en equilibrio (G_c). Correspondería con la energía libre de la mezcla de polvos elementales.

Entonces, se parte de un estado inicial G_c . Para prevenir la formación de intermetálicos, es decir, de una fase cristalina en equilibrio, el tiempo necesario para la formación de la fase amorfa a partir de la mezcla elemental ($t_{c \rightarrow a}$) debe ser mucho más corto que $t_{c \rightarrow i}$. Es más, ya que la fase amorfa es metaestable, $t_{a \rightarrow i}$ debería ser mucho mayor que $t_{c \rightarrow a}$, a fin de que la estabilidad de la fase amorfa aumente. Así, las condiciones cinéticas para la formación de una fase amorfa mediante reacciones en estado sólido se resumen como:

$$t_{c \rightarrow a} \ll t_{c \rightarrow i} \quad \text{y} \quad t_{a \rightarrow i} \gg t_{c \rightarrow a} \quad (\text{Ecuación 2.1})$$

La primera condición asegura que el estado cristalino de no equilibrio no se transformará directamente al estado cristalino de equilibrio y la segunda que el estado amorfo no cristalizará al estado de equilibrio.

La desestabilización de la fase cristalina ocurre por acumulación de defectos estructurales tales como vacantes, dislocaciones, límites de grano y límites de antifase. La continua disminución en el tamaño del grano (y el consiguiente incremento del área de límite de grano), y la expansión de la red, también contribuyen al incremento en la energía libre del sistema. Estos defectos elevan la energía libre del sistema hasta un nivel superior al correspondiente a la fase amorfa, y consecuentemente, se hace posible la formación de dicha fase amorfa.

Por último, otros factores que dificultan el crecimiento de fases cristalinas y ayudan a aumentar la capacidad de formación amorfa y a estabilizarla son: una gran diferencia en los tamaños de átomos de los elementos constituyentes y una gran afinidad química entre los elementos principales.

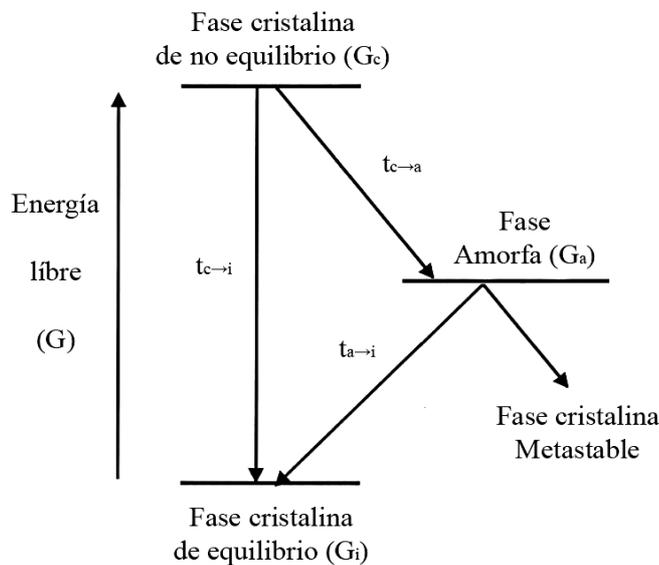


Figura 2.3: Diagrama esquemático de energía libre indicando el criterio que debe ser seguido para la amorfización en estado sólido

2.3 Métodos de obtención de metales amorfos

Existen varias formas para producir metales amorfos. Cada uno de ellos utiliza una técnica distinta para amorfizar el material. La elección de uno u otro dependerá de muchos factores (económicos, prestaciones, cantidades...) y de las nuevas propiedades que quieran obtenerse en el producto final. A continuación se presentan algunos de ellos.

2.3.1 Implantación de iones (sputtering)

La implantación de iones es un proceso propio de la ingeniería de materiales por el cual los iones de un material pueden ser implantados en otro sólido, cambiando por tanto las propiedades físicas de éste último. Los iones provocan, por una parte cambios químicos en el objetivo, ya que pueden ser de un elemento distinto al que lo compone, y por otra un cambio estructural, puesto que la estructura cristalina del objetivo puede ser dañada o incluso destruida. El daño causado a la estructura cristalina puede llegar a ser lo suficientemente elevado como para volver totalmente amorfa la superficie del objetivo. En la *Figura 2.4: Esquema de implantación de iones con separador de masas.*, se puede ver de forma esquematizada.

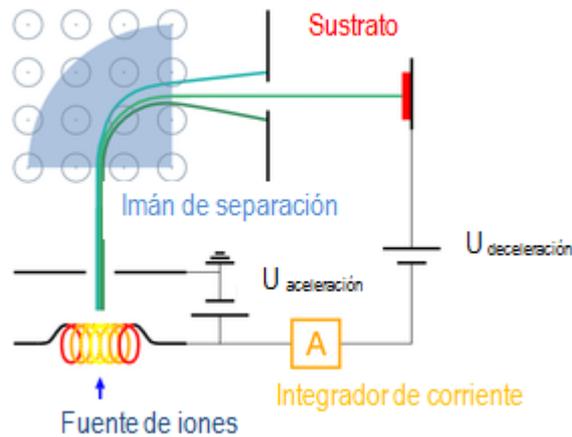


Figura 2.4: Esquema de implantación de iones con separador de masas.

2.3.2 Electrodeposición

Al poner en contacto una fase sólida metálica (electrodo) con una líquida (electrolito) puede aparecer una diferencia de potencial entre ambas debida al diferente estado de carga en la interfase sólido-líquido de las dos superficies en contacto. Se produce entonces, el movimiento de partículas cargadas entre las dos fases en un intento de igualar dicha diferencia de potencial. En algunos casos esta reacción no se produce de forma espontánea, por lo que es preciso aplicar una diferencia de potencial externa entre dos electrodos inmersos en la disolución, para que se produzca el fenómeno de electrodeposición^[11]. Solo amorfiza la superficie de la muestra y no la muestra entera. Por esta razón, este proceso se suele usar generalmente para tratamientos superficiales. Algunos estudios han combinado este proceso con el aleado mecánico.

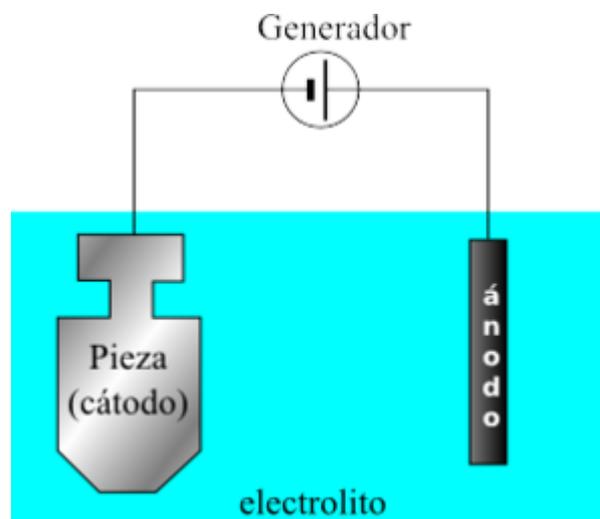


Figura 2.5: Esquema del principio de la electrodeposición.

2.3.3 Aleado mecánico (AM)

El aleado mecánico es un proceso de no equilibrio versátil y sencillo para obtener nuevos materiales. El proceso consiste en un molino de bolas de alta energía donde el polvo metálico que quiere amorfizarse es depositado en su interior. Durante el AM las partículas de polvos son repetidamente aplanadas, soldadas en frío, fracturadas, produciendo una fuerte deformación plástica gracias al impacto de las bolas y obteniendo una microestructura fina y controlada de polvos metálicos, compuestos y cerámicos.

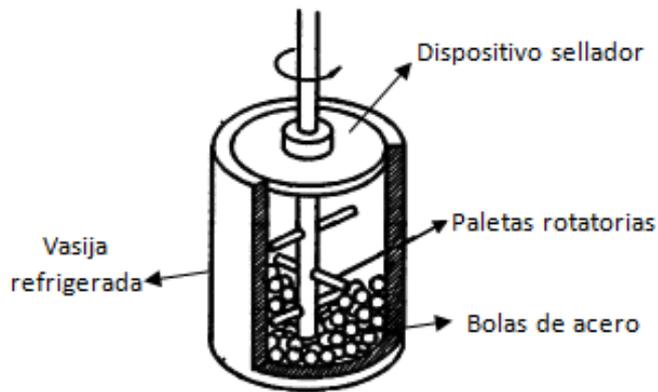


Figura 2.6: Esquema del molino de bolas tipo Attritor vertical.

2.3.4 Enfriamiento rápido (RSP)

Cuando la solidificación a partir del estado líquido es más rápida que la cristalización de los metales, en algunos sistemas metálicos se produce la formación de una estructura parcial o totalmente vítrea. La velocidad de vitrificación es muy rápida (10^5 - 10^6 K/s). Si se logra controlar la temperatura y alcanzar una T tal que $T < T_g < T_f$ (donde T_g es la temperatura de formación de vidrio), antes de la cristalización la cual toma más tiempo para ocurrir, el líquido sobreenfriado se solidifica como el vidrio, con una estructura desordenada.

Es la técnica más usada para la fabricación de materiales vítreos^[12,13] y existen varias variantes del proceso. Por esta razón, más adelante se explicará con más detalle este proceso, así como el aleado mecánico y se hará una comparativa entre ambos.

2.4 Aleado mecánico (AM)

Como ya se ha mencionado en el Punto 2.3: Métodos de obtención de metales amorfos, existen muchos métodos para obtener un material amorfo. No solo es importante elegir bien el proceso a utilizar, sino también el sistema metálico y sus adicciones. La mejor combinación de ambos dará lugar a una mejora de las propiedades, siendo las requeridas, y a una mayor capacidad de formación vítrea. Uno de los métodos más usados es el aleado mecánico.

2.4.1 Introducción

La molienda mecánica es un proceso que se realiza en molinos de bolas de alta energía donde el polvo que se deposita en su interior se suelta, rompe y se vuelve a soldar. El objetivo es reducir el tamaño de la partícula, cambiar su forma y crear procesos de mezcla y soldadura, obteniendo una microestructura fina y controlada.

El proceso se desarrolló en los años 60 por John Benjamin^[9,14] y sus colaboradores en la Compañía Internacional de Níquel (INCO), con el objetivo de producir aleaciones complejas reforzadas con dispersión de óxido (ODS) para aplicaciones estructurales de alta energía, como turbinas de gas para la industria aeroespacial.

El proceso de molienda mecánica (Figura 2.7: Esquema del proceso soldadura (a) y fragmentación (b) del polvo) consiste en continuos impactos de alta energía a las que son sometidas las partículas por parte de los cuerpos moledores, causando repetidas microforjas (donde las bolas adhieren, unen y fracturan partículas de polvo) con el objetivo de producir partículas de polvo de menor tamaño. El impacto entre partículas modifica la morfología de los polvos, dando lugar a la aparición de uniones frías cuando las partículas del material están siendo aplastadas, y se forman partículas nuevas por combinación de constituyentes o materia prima inicial. La soldadura en frío lleva consigo la deformación plástica y la aglomeración de partículas; por otro lado, la fractura apareja una reducción de los tamaños de partículas y la iteración de los dos fenómenos conducen a un refinamiento y homogeneización de los constituyentes.

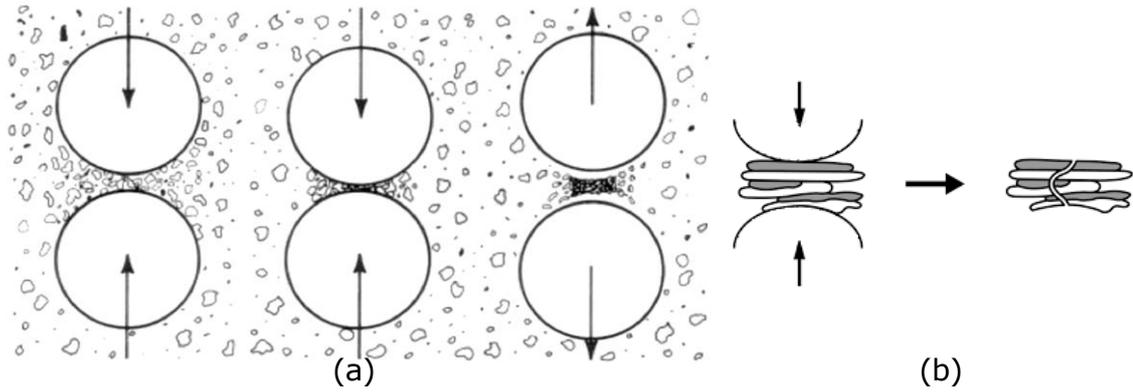


Figura 2.7: Esquema del proceso soldadura (a) y fragmentación (b) del polvo

Una pequeña cantidad de la energía contribuida por el molino se utiliza para crear defectos cristalinos, el resto se pierde principalmente en forma de calor. La energía transferida a los polvos depende de varios factores, tales como: tamaño y velocidad de las bolas, eficiencia de choque entre las bolas y las partículas de polvos. Cuando las bolas se cubren de una capa del material de los polvos, la eficiencia de transferencia de energía y choque disminuye, debido a que el coeficiente de restitución de las bolas cambia.

El AM permite obtener nuevos materiales ^[10,15,16,17]. Algunas de sus ventajas son:

- Obtención de fases amorfas
- Extender el rango de solubilidad sólida
- Formación de fases intermetálicas
- Composición química homogénea
- Formación de fases nanoestructuradas

2.4.2 Etapas principales de proceso

Etapa 1: inicial

Comienza la deformación del polvo que adquiere forma aplastada al estar entre las bolas. Los polvos de materiales dúctiles, debido a la colisión con las bolas, se deforman fácilmente por las fuerzas de compresión. En cambio, los polvos de materiales más frágiles se fracturan con mayor facilidad.

Etapa 2: predominio de la soldadura

En esta etapa aparecen partículas con estructura multicapas, donde, las láminas van soldándose e incrementando el espesor de las partículas, por la acción de los cuerpos molidores.

El polvo metálico, que todavía es demasiado blando, tiene mayor tendencia a soldarse, por lo que en esta fase las partículas suelen aumentar su tamaño.

Etapa 3: formación de partículas equiaxiales

A medida que avanza el proceso, debido a la gran cantidad de energía introducida en forma de deformación plástica, el material pierde su ductilidad y las partículas se endurecen y fragilizan, presentando una mayor tendencia a la fracturación. En este sentido, las partículas más grandes tienen más probabilidad de incorporar grietas y romperse cuando son golpeadas por las bolas de acero.

Etapa 4: soldadura con orientación desordenada

En esta etapa predominan los procesos de fractura de las partículas adquiriendo una morfología totalmente equiaxial y un aumento de las propiedades del polvo, como es la dureza.

Etapa 5: afinamiento de la estructura

En esta etapa final se alcanza una homogeneización interna del polvo obteniendo un polvo de composición deseada y prealeado equivalente a la composición porcentual de la mezcla del polvo inicial. Es aquí donde aparecen los equilibrios en los procesos de fractura y soldadura, un crecimiento en la microdureza del polvo y una disminución de la ductilidad ^[18,19].

Estas cinco etapas pueden apreciarse en la *Figura 2.8: Esquema del cambio morfológico, en el polvo de aluminio, con el tiempo de molienda.*^[20], donde se muestran esquemáticamente los cambios en la morfología y estructura de las partículas de polvo de Al durante la molienda en un Attritor.

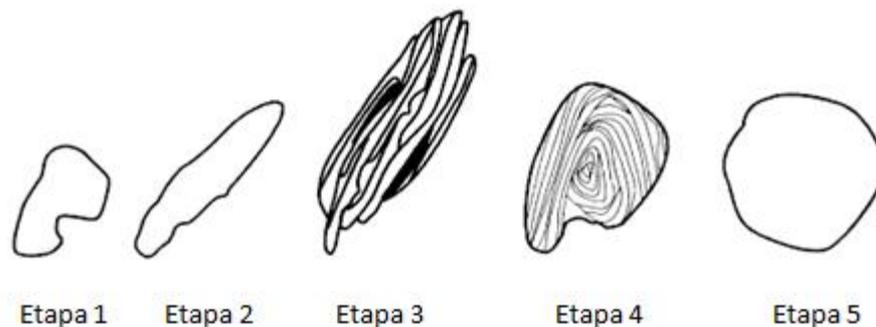


Figura 2.8: Esquema del cambio morfológico, en el polvo de aluminio, con el tiempo de molienda.

2.4.3 Variables de proceso

Las variables que influyen en el proceso de molienda mecánica de alta energía son muy diversas y condicionan la evolución de la molienda y las características del polvo obtenido. Es necesario optimizar dichas variables en función de la fase amorfa que se desee obtener y no todas son independientes entre sí. Algunas de ellas son:

El contenedor y las bolas de molienda

Siempre que se pueda, es deseable que el contenedor y las bolas sean del mismo material que el polvo. Esto permite evitar la contaminación, ya que ésta puede disminuir la formación de fase amorfa e incluso evitar que se forme. Otra solución consiste en utilizar un contenedor y unas bolas más duras que el polvo a moler.

Algunos materiales empleados son: acero de cromo endurecido ^[21], acero endurecido ^[22], acero de herramientas endurecido ^[23], acero inoxidable ^[24], acero de bajo contenido en carbono ^[25] y acero para rodamientos ^[26].

También afecta al proceso el tamaño del recipiente y de las bolas.

El tamaño de las bolas utilizadas debe ser el adecuado para el molino empleado, ya que la energía cinética que se crea depende de la masa y velocidad que se marcan. El tamaño de las bolas está por tanto directamente relacionada con la energía de la molienda a través de parámetro RBP (relación de carga bolas-polvo). Al aumentar el tamaño de las bolas, se incrementa la cantidad de polvo implicado en los choques durante el aleado mecánico. Se disminuye, por tanto, el tiempo necesario para completar la molienda.

Por otro lado, la densidad de las bolas afecta en gran medida a su energía de impacto, pudiendo favorecer la aparición de reacciones durante la molienda. La utilización de bolas de materiales densos como el acero es más óptimo, aunque se debe tener en cuenta que una densidad elevada puede reducir la frecuencia de los choques e impedir un continuo movimiento.

Relación de carga

Es la razón entre las masas de las bolas y el polvo introducidos en la vasija. Influye, fundamentalmente, en el tiempo para completar la molienda. Al aumentar la proporción de bolas respecto al polvo, se aumenta el número de colisiones, luego el proceso de molienda se desarrolla con más energía reduciéndose el tiempo de molienda. Además, permite controlar el tamaño medio de las partículas de polvo.

Temperatura

Es un factor importante en el aleado. La temperatura puede determinar la naturaleza del producto final. Los incrementos de temperatura se producen por la energía cinética del medio de molienda. En los casos donde dentro del molino tenga lugar reacciones exotérmicas los incrementos de temperaturas se disparan. Estas temperaturas afectan de manera crítica a la microestructura final y a la cinética de formación de fases por difusión. Las altas temperaturas ayudan a la formación de fases amorfas, pero también puede dar lugar a la formación de fases cristalinas a partir de la fase amorfa. Por otro lado, si fuera baja, los defectos en la estructura serían menores por lo que conseguir un estado amorfo del polvo conllevaría más tiempo.

Frecuencia e intensidad (velocidad) de la molienda

Cuanto mayor sea la velocidad de giro del eje del molino, mayor será la energía transmitida a las partículas y menor el tiempo de molienda. No obstante, existe una limitación en la velocidad, ya que si ésta es demasiado elevada puede provocar que las bolas se fijen a las paredes del contenedor por el efecto de la fuerza centrífuga y en consecuencia no ejerzan impactos entre ellas y las paredes del recipiente. Por tanto, la velocidad máxima debe encontrarse por debajo de esta velocidad crítica para que las bolas ejerzan el mayor impacto posible al caer desde la máxima altura.

Por otro lado, si la velocidad es muy elevada, podría originar un aumento de la temperatura. Este aumento de temperatura puede ser favorable para la creación de fases amorfas pero también puede provocar la formación de fases cristalinas no deseables e incluso evitar la formación de fase amorfa si se supera la temperatura de cristalización (T_x).

Atmósfera

Suele ser la principal causa de contaminación. Cuando se trabaja con atmósfera controlada se consigue una reducción de la contaminación del polvo. Esto se consigue mediante la colocación del molino dentro de un recinto, donde se controle la atmósfera o bien vaciando y sellando el contenedor. Las atmósferas controladas suelen ser de gases nobles como el argón (Ar) o el helio (He).

En cambio, los procesos sin control de la atmósfera producen mayores contaminaciones por la formación de compuestos volátiles o no volátiles y por la absorción de gases por los polvos sin procesar. Con este proceso se sintetizan nitruros o hidruros de metal debido a las reacciones sólido-gas.

En otros casos se puede emplear atmósferas de reacción como el Nitrógeno o el Amoníaco, las cuales buscan reaccionar con los polvos presentes para bien incorporarse a ellos o formar reacciones novedosas. Sin embargo, no es recomendable en moliendas que utilicen Titanio ya que reaccionan produciendo óxidos y contaminando aún más el polvo.

La formación de fase amorfa puede verse afectada por el tipo de atmósfera protectora sobre todo si se usan metales reactivos como titanio o circonio. El gas más usado para evitar la contaminación y oxidación del polvo es el argón de alta pureza.

Agente controlador del proceso (ACP)

La base principal del AM es la soldadura en frío. Las partículas de polvo se sueldan entre ellas y a las bolas del molino y la vasija. El objetivo de la utilización de agentes controladores es la de disminuir la superficie de contacto natural reduciendo la soldadura en frío. Esto permite evitar la aglomeración de las partículas de polvo.

Es añadido a la molienda y se adhiere a las partículas del polvo, pero pueden producir cambios en composición, tamaño, forma, propiedades, contaminación y originar materiales con nuevas propiedades tecnológicas [22].

Los diferentes tipos de agentes que se utilizan son: polvos cerámicos (actúan como elemento abrasivo), polvos metálicos (previenen la formación de conglomerados) y compuestos orgánicos (ceras y estearatos) que crean problemas de volatilidad en algunos casos y en otros dificultades para eliminarlos, que se solucionan con desgasificaciones. Puede ser sólido, líquido o gaseoso.

Tiempo

Afecta a la energía de la molienda y, por tanto, a la deformación introducida en el polvo. El proceso del AM se basa en la relación que existe entre el tiempo de molienda y la reducción del tamaño de la partícula, donde a medida que se aumenta el tiempo de molienda el tamaño de la partícula se reduce. Por esta razón, el tiempo de la molienda es el parámetro más importante. El tiempo es seleccionado para alcanzar un equilibrio entre la fracturación y la soldadura de las partículas. El tiempo depende del tipo de molino, de la velocidad de molienda, del tamaño de bolas y de la temperatura.

Para tiempos superiores a los necesarios, la contaminación se acrecienta y se forman fases no deseadas.

Carga total del molino

Sobre todo afecta a la velocidad de engrosamiento de las partículas durante la molienda, de modo que aumenta al hacerlo la carga total de polvo y bolas en el molino [2]. Si el llenado de la vasija es excesivo, disminuye el camino medio que pueden recorrer las bolas sin chocar, y, en consecuencia, se reduce la energía de impacto. Para tener una molienda óptima no se debe llenar en su totalidad la vasija. Si la vasija estuviese completamente llena las bolas no podrían chocar correctamente para moler el polvo. Se conoce que la tasa óptima es cerca del 50 %. Se puede también moler con una tasa de llenado inferior, pero la productividad será en ese caso menor.

Tipo de molino

La selección del molino es un factor importante en los resultados que se obtendrán y para ello se necesita comprobar su capacidad, el coste, el tiempo de ciclo al que se someterá, la velocidad de operación, el tipo de polvo y la distribución de tamaño de partícula. Habrá que tener también en cuenta la facilidad de éste para controlar el proceso de molienda a través de la temperatura y la contaminación. Básicamente, el tipo de molino establece la energía mecánica transferida al polvo en cada impacto, determinando el tiempo de procesado requerido para finalizar la molienda.

2.4.4 Tipos de molino

Existen diversos tipos de molinos y su elección dependerá del tipo de material a amorfizar. Estos molinos tienen diferentes movimientos y velocidades, por ello, la energía transferida a los polvos durante la molienda es diferente, determinando el tiempo de procesado requerido para finalizar la molienda. A continuación se describe algunos de los molinos más usados.

Molino Attritor

Normalmente, éste tipo de molinos es vertical y tiene un eje central a lo largo del impulsor con brazos agitadores y rota a una velocidad superior a 250 rpm en un contenedor estacionario. Dentro del contenedor las bolas son agitadas, generando colisiones de alta energía entre las bolas y el polvo.

Debido a la alta energía de rotación del eje, la capacidad es algo limitada. Este molino puede ser usado para procesar un volumen moderado de material en tiempos de moliendas del orden de horas.

El movimiento entre el eje central, las bolas y el contenedor puede causar contaminación de los polvos. Para

reducir esta contaminación, los instrumentos de la molienda empleados pueden ser cubiertos por una capa del mismo material a ser molidos. Debido al considerable calor generado durante el proceso el recipiente debe ser refrigerado. Gracias a que el contenedor es estacionario, éste puede ser enfriado fácilmente por agua.



Figura 2.9: Modelo S1 Attritor. Union Process, OH

Molino vibratorio

Se compone de un cilindro hueco que se hace vibrar cuando contiene el polvo a tratar y las bolas. Cuando el molino se pone en funcionamiento las bolas producen una ruptura de las partículas del polvo al impactar contra el cilindro y su superficie. El molino vibratorio opera por la agitación del contenedor a alta frecuencia en ciclos complejos que involucran movimientos en tres dimensiones. Este tipo de molinos que es de más alta energía comparado con el molino attritor.

En el contenedor se consiguen elevadas fuerzas empleando unas frecuencias altas de vibración con amplitudes pequeñas, que están intrínsecamente relacionadas con la masa del medio y la cadencia.

Las variables que afectan en un molino vibratorio son desde el tamaño del medio y del polvo, la relación entre ambos materiales, la carga del molino, la aglomeración hasta la velocidad de rotación.

Un ejemplo es el SPEX (marca registrada por SYSTECH Co.). Puede procesar pequeñas cantidades de polvo (típicamente entre 10 y 20 g) en tiempos relativamente pequeños (generalmente menos de 1 hora).



Figura 2.10: Molino vibratorio SPEX 8000D Mixer Miller.

Molino de bolas convencional horizontal

El molino de bolas horizontal convencional o molino de bolas "Tumbling", gira alrededor de un eje central

horizontal. En estos molinos, el polvo y las bolas son colocados en un tambor de diámetro mayor que un metro. La velocidad de rotación del tambor debe ser inferior a la velocidad crítica que fija las bolas a la pared interna del molino por el efecto de la fuerza centrífuga, así la frecuencia de impactos es generalmente baja. Debido al gran diámetro del tambor que es requerido para generar suficiente energía de impacto, este tipo de molinos de bolas no es conveniente para laboratorios de investigación. Este se encuentra en aplicaciones en la industria donde grandes cantidades de polvos pueden ser aleadas mecánicamente en un lote común. Los tiempos de procesamiento típicos son del orden de días. Comparado con otros tipos de molinos es bastante económico.

Molino planetario

La cantidad de material que puede procesar se encuentra entre la que es capaz de moler el SPEX y el Attritor. Está formado por una serie de contenedores, donde se introduce la carga de polvos y bolas, dispuestos sobre una base giratoria. La plataforma gira en un sentido, mientras que los contenedores, rotando sobre su eje, lo hacen en sentido contrario. Las fuerzas centrífugas generadas por las rotaciones de los contenedores y la base son aplicadas sobre las bolas y la mezcla de polvos en el contenedor. El impacto se intensifica cuando las bolas chocan entre sí. La energía de impacto de las bolas de molienda puede ser cambiada por modificación de la velocidad de rotación del disco.

La ventaja de este tipo de molinos de bolas no es solamente la alta energía de impacto que puede ser obtenida, sino también la alta frecuencia del mismo, la cual reduce la duración del proceso de aleado mecánico.

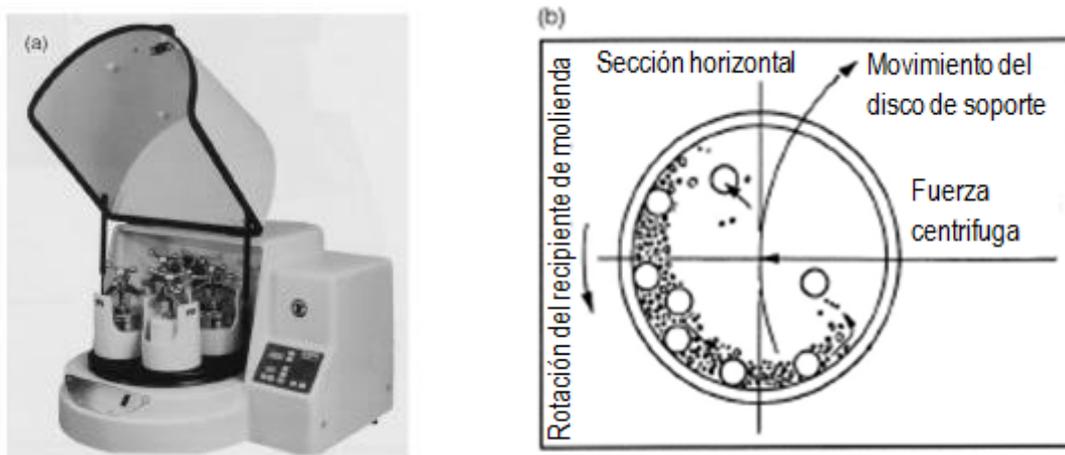


Figura 2.11: (a) Molino de bolas pulverizador Fritsch P-5 de cuatro viales. (b) Esquema del movimiento de las bolas dentro del molino. Wilson Company, Worthington, OH.

2.4.5 Efecto de las variables del AM en la formación de fase amorfa

Parece que cualquier aleación puede amorfizarse mediante el aleado mecánico bajo las condiciones apropiadas, pero esto no es del todo cierto, y se debe a que el número de variables que controla el proceso es demasiado grande, siendo las más importantes: la energía de molienda, la temperatura de molienda y la contaminación por impurezas.

Energía de molienda

El incremento de la energía de molienda (conseguida por un coeficiente de peso bolas-polvo alto, incrementando la velocidad de rotación, etc.) normalmente introduce mayor tensión e incrementa la concentración de defectos en el polvo, y esto conduce a una amorfización más rápida. De cualquier forma, energías de molienda mayores también producen mayor calor (mayores temperaturas), y de ahí puede resultar una posible recrystalización de la fase amorfa. Por ello, un balance entre ambos efectos determinará la naturaleza de la fase final obtenida.

Por ello, parece que el rango máximo de energía para que se produzca la amorfización se observa para valores

intermedios de intensidad de molienda. Una intensidad demasiado baja no proporciona la energía suficiente para llegar a la amorfización, mientras que para intensidades demasiado elevadas la fase amorfa obtenida podría cristalizar.

Temperatura de molienda

El aumento de la temperatura de los polvos durante la molienda se debe fundamentalmente a dos razones: a la alta energía cinética de los medios de molienda y a los procesos exotérmicos que pueden producirse durante el proceso de molienda.

Si la temperatura generada es elevada, la alta difusividad asociada a la misma (mayor movilidad atómica) puede conducir a procesos de recuperación e incluso de recristalización de la fase amorfa. En tales casos, se puede llegar a formar una fase estable (por ejemplo, un intermetálico). Por otro lado, si la temperatura es baja, entonces la recuperación de defectos es menor, y normalmente la fase amorfa persigue.

Generalmente, una temperatura de molienda baja acelera el proceso de amorfización, ya que resulta más fácil producir un material nanoestructurado a temperaturas inferiores de molienda debido a la disminución del tamaño de grano (y el consiguiente incremento del área de límite de grano) necesario para la transformación de cristal a fase amorfa [23].

Mientras que la mayoría de estudios está de acuerdo con lo citado anteriormente [24,25], hay un ejemplo en el que aparece un comportamiento distinto. Lee [26] obtuvo en sus estudios que la cinética de amorfización era más rápida a temperaturas superiores de molienda. La experiencia fue justificada afirmando que la interdifusión aumentaba con la temperatura.

Contaminación por impurezas

Un problema importante durante el procesado de polvos metálicos mediante AM es la naturaleza y la cantidad de impurezas que pueden contaminar el polvo.

La intensidad de la contaminación depende del tiempo de molienda, la intensidad de molienda, la atmósfera en la cual el polvo es molido, y la diferencia de resistencia entre los polvos y los medios de molienda.

El AM introduce contaminación en el polvo molido, y esto puede alterar la constitución y la estabilidad del polvo producido. Normalmente, la presencia de elementos adicionales favorece la amorfización.

También se ha demostrado que la contaminación afecta a la estabilidad de las fases amorfas obtenidas [27,28].

2.5 Enfriamiento rápido (RSP)

2.5.1 Introducción. Descripción del proceso

La técnica de enfriado rápido es la más usada para la fabricación de metales vítreos [9,10]. Los materiales cristalinos presentan orden de largo alcance. Sin embargo, en un líquido no hay orden de largo alcance. No obstante, normalmente sí hay un cierto orden de corto alcance. Se puede obtener un material amorfo al enfriar un líquido de forma suficientemente rápida, de modo que los átomos no alcancen a ordenarse al pasar al estado sólido. De esta manera, los sólidos amorfos tienen una estructura interna, en términos del grado de ordenamiento atómico, similar a la de un líquido (un cierto orden de corto alcance pero no de largo alcance). La mayoría de los metales amorfos son producidos a velocidades de enfriamiento (o de vitrificación) relativamente altas (10^5 - 10^6 K/s). Estas altas velocidades se consiguen haciendo caer el metal fundido sobre un sustrato frío de alta conductividad térmica. La temperatura a la cual se da la transición amorfa se denomina temperatura de transición vítrea (T_g).

Los factores que favorecen la formación de un sólido amorfo en el lugar de uno cristalino son:

- Alta velocidad de enfriamiento desde el estado líquido al sólido.

- Alta direccionalidad del enlace.
- Varios elementos aleantes.

En este tipo de técnica se logra mayor amorficidad en aquellas composiciones próximas al eutéctico profundo. Por otro lado, cuanto más próximas sean la temperatura de fusión (T_f) y la temperatura de transición vítrea (T_g), mayor será la tendencia de la aleación a formar fase amorfa [29-31]. Esta tendencia también mejora cuanto mayor sea la diferencia entre la temperatura de cristalización (T_c) y la temperatura de transición vítrea (T_g), es decir, el rango de líquido subenfriado, ya que significa que la estabilidad térmica de la fase amorfa frente a la cristalina aumenta. Es lo que se conoce como GFA (glass formation ability), o en español “capacidad de formación de vidrio”. Es una magnitud que demuestra la facilidad de una sustancia a ser vítrea.

2.5.2 Técnicas de enfriado rápido

La formación de los sólidos amorfos se basa en evitar el proceso de cristalización, entre los intervalos de temperatura T_f y T_g , en el menor tiempo posible.

Existen varios métodos de enfriamiento, que se diferencian básicamente por los índices de enfriamiento, la atmósfera gaseosa a la que se somete el proceso, el material con el que se fabrican los moldes y otros elementos.

Enfriamiento en horno (templado al aire)

Esta técnica es utilizada para materiales con alta tendencia a la formación de sólidos amorfos. No es fundamentalmente diferente de las que se usa para preparar estructuras cristalinas, ya que requiere de un tiempo prolongado de enfriamiento. Se funde el material en el horno y se somete a un enfriamiento lento, lo cual se consigue apagando el horno. Típicamente, el rango de enfriamiento es aproximadamente entre 10^{-1} K/s. Los sólidos amorfos de esta categoría son SiO_2 , As_2S_3 , poliestireno [32-36], etc.

Templado con líquido

Técnica utilizada para templar vidrios que necesitan rangos de enfriamientos algo más grande que la técnica anterior. Básicamente se trata de sumergir una probeta o recipiente de un discreto volumen de fundido en baños de agua y hielo. Se producen rangos de enfriamiento del orden de [$10^1 - 10^2$] K/s. Las sustancias tienen una tendencia suficientemente alta como para permitir la producción de un pequeño volumen de estructura amorfa. Entre las sustancias amorfas que se logran con este método destacan las aleaciones de Al-Au, el selenio y un vidrio metálico como el Pd-Ni-P [32-36].

Bloque congelador

Esta técnica es utilizada para producir materiales que necesitan una elevada velocidad de enfriamiento. Dentro de la técnica del bloque congelador, se distingue entre splat-cooling y el templado giratorio (Melt spinning).

Splat-cooling

Mediante esta técnica una gota de líquido se enfría dejándola caer entre un pistón móvil y un yunque fijo siendo comprimida por ambos. Las velocidades de enfriado son del orden de 10^5 y 10^8 K/s. Las muestras obtenidas tienen un diámetro entre 15 y 30 mm y un espesor de 20-80 μm .

Melt spinning (templado giratorio)

Esta técnica ha sido usada para hacer una gran variedad de metales amorfos y nanocristalinos desde los años 60 hasta la actualidad, como por ejemplo el $\text{Mg}_{60}\text{Cu}_{40}$, materiales con base Al, fibras de polímeros [32-36], etc. Esta técnica está representada en la *Figura 2.12: Bloque congelador en un templado giratorio*.

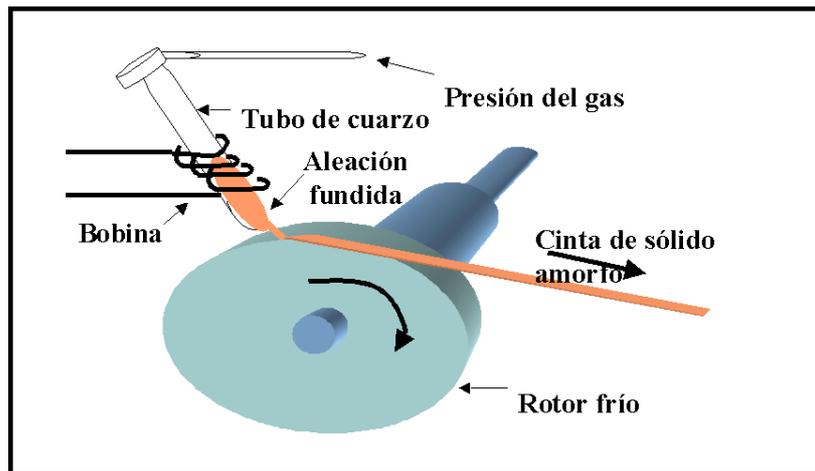


Figura 2.12: Bloque congelador en un templado giratorio.

El funcionamiento consiste en fundir una sustancia mediante un bobinado calentador. Mediante un sistema de presión de gas, el chorro de metal fundido es propulsado contra la superficie de una rueda metálica (de cobre o molibdeno) que es enfriada internamente, por lo general con agua o nitrógeno líquido, y girada a alta velocidad, lo que obliga al líquido a enfriarse extremadamente rápido. Las velocidades de enfriamiento que se pueden alcanzar por esta técnica están entre 10^4 y 10^7 K/s.

El metal líquido se convierte en una delgada cinta de diferentes anchos y de unas pocas decenas de micras de espesor (20-100 μm). Estos espesores tan pequeños se deben a que un mayor grosor permitiría generar con más facilidad un material cristalino.

Las variables más importantes que intervienen en este método son:

- Velocidad de rotación del disco.
- Recubrimiento y terminación de la superficie del disco.
- Diámetro y ángulo de salida del chorro.
- Naturaleza y presión del gas ambiental.

La cinta sólida de aleación metálica amorfa es expulsada del rotor, como una cinta continua, a velocidades que exceden los 17 m/s. Las cintas resultantes pueden diferir en su geometría y uniformidad de sus dimensiones, y también en el grado de suavidad o rugosidad de la superficie.

Laser glazing (enfriado por láser)

Comienza con un material cristalino, y un intenso pulso de láser, penetra el material fundiéndolo en una pequeña región. Al apagar el láser, el resto de material cristalino no fundido actúa como refrigerante de modo que el líquido se enfría rápidamente formando un vidrio. Este método tiene una velocidad de templado de alrededor de 10^{10} y 10^{12} K/s.

Evaporación (condensación de vapor)

Un flujo de vapor formado dentro de una cámara de vacío mediante una fuente de evaporación térmica del material en cuestión, choca y se deposita en la superficie fría, formándose materia amorfa. Trabaja en torno a 10^9 y 10^{12} K/s.

Variaciones de este método pueden involucrar vaporización de la fuente por el uso de haces de electrones, o utilizando el bombardeo de iones.

Mediante esta técnica se preparan Si, Ge, H_2O , Fe, Co, Bi y hasta se consiguen fullerenos (unos de los estados

del carbono, como el C_{60} con forma esférica) a partir de la vaporización de placas de grafito ^[32-36].

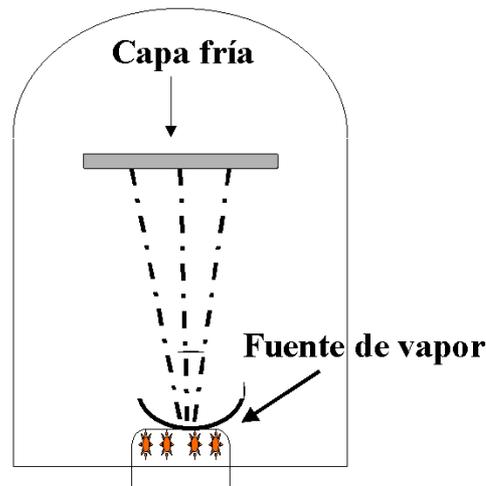


Figura 2.13: Técnica de enfriamiento por condensación de vapor.

2.6 Comparación entre AM y RSP

Se ha comprobado que las funciones de distribución radial ^[6] (que describe como están distribuidos radialmente unos átomos alrededor de otros en un sistema) de aleaciones amorfas sintetizadas por AM o las técnicas RSP son similares. De hecho, los factores estructurales de las aleaciones amorfas obtenidas por radiación, RSP y AM, tienen una estructura muy parecida ^[37].

Las temperaturas de cristalización ^[6,38] de las aleaciones amorfas producidas por AM y técnicas RSP, son también similares, sin embargo, las energías de activación ^[39,40] para la cristalización de aleaciones RSP son muy superiores a las correspondientes a aleaciones obtenidas por AM.

En el caso del AM, no existen datos cuantitativos disponibles que definan un parámetro, que relacionada con la tasa crítica de enfriamiento del RSP, proporcione un rango, para el cual, se obtiene la fase amorfa.

Los diagramas de fase normalmente proporcionan pistas para determinar la posibilidad de producir fases amorfas. Las aleaciones amorfas son fácilmente producidas por técnicas de RSP cerca de los eutécticos profundos (Chen, 1980). Esto se debe a que la temperatura de transición a cristal reducida T_r (definida como la proporción entre la temperatura de transición a cristal T_g , y la temperatura de fusión T_f) es la más alta en el punto eutéctico. La facilidad con que se puede formar una fase amorfa es mayor para un valor más alto de T_r . Pero, en el caso de los materiales aleados mecánicamente, la fase amorfa se obtiene normalmente alrededor de la composición eutéctica. Es más, el rango de formación de la fase amorfa es mucho más ancho en materiales producidos por AM que por RSP. En general, es notablemente más fácil producir una fase amorfa, y en un rango más ancho de composición, en un sistema de la aleación mediante AM que por RSP. Existen algunos sistemas en los cuales se logra producir la fase amorfa por AM, pero no por medio de las técnicas RSP ^[41,42].

Existen combinaciones de distintos metales que son reticentes a alearse por procedimientos convencionales, como es el caso de metales que tienen muy diferente punto de fusión. A suficiente temperatura pueden formar una solución en estado líquido, pero a medida que la temperatura baja, el metal con mayor punto de fusión irá solidificándose, separándose del de menor punto de fusión, que lo hará con posterioridad. Un ejemplo es la mezcla de iguales cantidades de cobre y plomo, donde el cobre, al producirse el enfriamiento, comienza a separarse del plomo formando gotas. Con el AM no existe este problema, pudiéndose obtener aleaciones de los dos metales antes citados ^[21,43,44].

Los sistemas de aleación con un calor de mezcla ^[6] positivo no pueden ser amorfizados mediante RSP, pero sí mediante AM.

Una importante diferencia entre las fases amorfas sintetizadas por AM, y aquellas obtenidas mediante técnicas de RSP, es el grado de relajación termal. En el AM la fase amorfa se produce cerca a la temperatura ambiente, y las aleaciones amorfas producidas por este método están en un estado de mucha tensión ^[45].

Los niveles de solubilidad sólida alcanzados son distintos para los diferentes sistemas mediante ambas técnicas. Mediante AM se obtiene un estado más alejado del equilibrio que el obtenido mediante RSP. Por esa razón, se puede esperar una mayor extensión de la solubilidad sólida mediante AM, respecto a la obtenida por RSP.

Y en cuanto a las propiedades mecánicas ^[46] de los metales amorfos obtenidos tanto por la técnica de AM como RSP son de gran parecido.

2.7 Metal amorfo resultante. Propiedades y aplicaciones

Las aleaciones metálicas amorfas exhiben propiedades muy diferentes a las de las aleaciones cristalinas convencionales. Dichas propiedades dependen del sistema de la aleación amorfa.

Muchos de ellos son mecánicamente resistentes, duros y extraordinariamente resistentes a la acción de agentes químicos y físicos, poseen propiedades elásticas valiosas y las propiedades eléctricas y magnéticas mejoradas.

Por tanto, las aleaciones amorfas tienen propiedades potencialmente útiles y de ahí su aplicación en diversos ámbitos como el aeronáutico, el deportivo, el industrial, en medicina...

2.7.1 Propiedades mecánicas

La resistencia de un metal cristalino está limitada por la presencia de defectos en su estructura llamados dislocaciones. Los vidrios metálicos no poseen estos defectos y alcanzan valores de resistencia y límite elástico que llegan al teórico, asociado con los enlaces atómicos. Tienden a ser más fuertes que las aleaciones cristalinas químicamente similares, y pueden soportar una mayor deformación elástica reversible.

Un metal amorfo moderno, conocido como Vitreloy ^[47], tiene una resistencia a la tracción de al menos el doble que la del titanio de alto grado.

Los metales amorfos contienen átomos de tamaños significativamente diferentes, esto provoca que los volúmenes libres sean bastante menores a los de los metales puros, y esto a su vez provoca que estas aleaciones en estado fundido tengan viscosidades varios órdenes de magnitud mayores que las de las aleaciones normales y metales en estado fundido.

No obstante, los metales vítreos a temperatura ambiente no son dúctiles, y tienden a fallar bruscamente cuando se traccionan, lo que limita su utilidad en aplicaciones de confiabilidad crítica, donde la falla inminente no suele ser evidente. Una manera de mejorar la ductilidad de estas aleaciones es obteniendo un tamaño de grano fino del orden de nanómetros. Una manera de obtener éstas microestructuras es obtener polvos muy finos de estos materiales mediante molienda mecánica, formando una mezcla homogénea de polvo.

Una propiedad que si comparten los materiales cristalinos y los amorfos es la resistencia a la fluencia que es la transición desde la deformación elástica a la plástica.

2.7.2 Propiedades magnéticas

Las aleaciones amorfas basadas en Fe, Ni y Co, combinadas con C, B, P o Si, tienen especial importancia debido al comportamiento magnético. Se clasifican como materiales magnéticamente blandos.

La definición de material magnético blando o duro es en función de su curva de histéresis. Esta curva se obtiene aplicando un campo magnético H y midiendo la magnetización del material B . Al ir subiendo H , B también sube hasta un valor máximo. Si a continuación se disminuye H , B no baja por donde ha subido sino que lo hace más lentamente de modo que cuando H es 0 el material se queda con una cierta magnetización diferente de 0. Hay que aplicar un campo H en sentido contrario (coercitividad) para conseguir que B vuelva a ser 0. Y si se aplica H en el sentido opuesto se obtiene una curva similar a la anterior hasta que se cierra el ciclo, como se detalla en la *Figura 2.14: Ciclo de histéresis de magnetización de un material.*

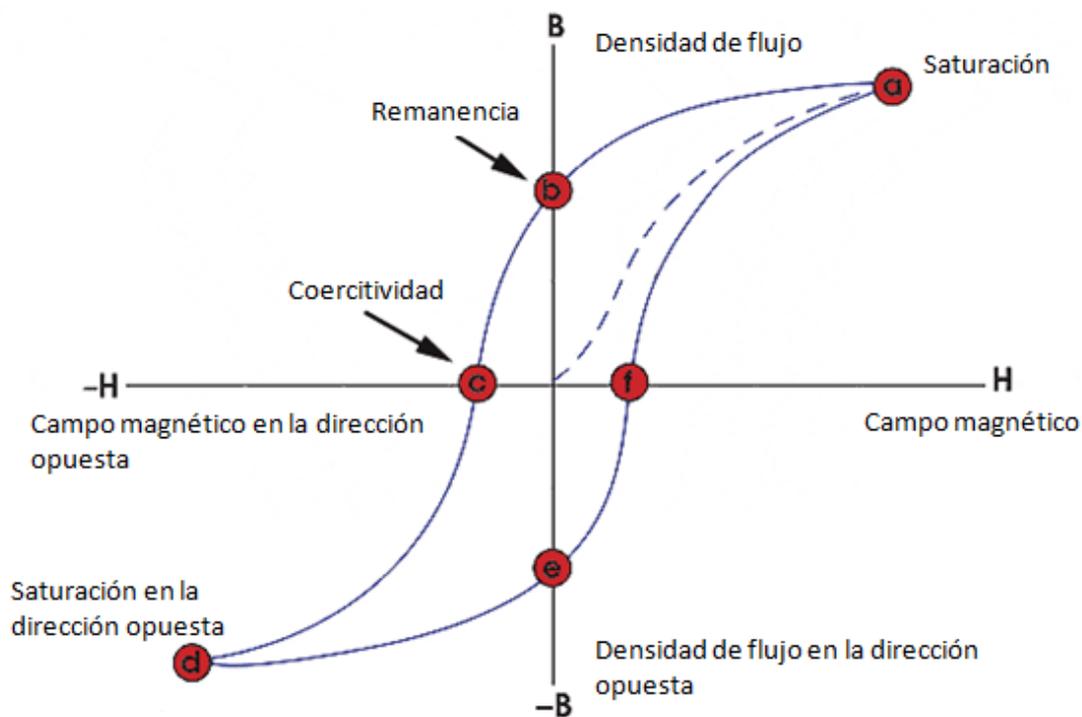


Figura 2.14: Ciclo de histéresis de magnetización de un material.

Si el área encerrada por la curva (la cual está relacionada con la energía necesaria para magnetizar) es pequeña, es decir, hay poco B remanente cuando H vale 0, el material se llama blando.

Los materiales ferromagnéticos amorfos, tienden a tener una curva de histéresis estrecha, lo que los hace muy buenos materiales magnéticos blandos. Presentan baja coercitividad y alta resistencia eléctrica. La alta resistencia permite que presenten menores pérdidas por corrientes parásitas o de Foucault cuando se someten a campos magnéticos alternados, una propiedad que resulta muy deseable, por ejemplo, en los núcleos de transformadores [48].

Un material amorfo es más fácil de magnetizar ya que al no tener cristales ni bordes de grano, las denominadas paredes de los dominios (región del material con la misma orientación del campo magnético intrínseco, de los spines) se pueden mover más fácilmente, y con ello variar más fácilmente su estado magnético.

2.7.3 Otras propiedades

La ausencia de bordes de grano, que son los puntos débiles de los materiales cristalinos, conduce a una mayor resistencia al desgaste y a la corrosión [49].

Al igual que los metales cristalinos, las aleaciones amorfas tienen electrones libres para conducir la electricidad, lo cual los hace a ambos conductores eléctricos y térmicos. Sin embargo, comparados con las aleaciones cristalinas no son especialmente buenos conductores, debido a su desordenada estructura atómica y altos niveles de elementos aleados. Estos dos hechos limitan el libre camino de los electrones, lo que resulta en resistividad eléctrica de dos a tres veces mayor que en las aleaciones cristalinas.

2.7.4 Aplicaciones

Como se ha mencionado antes, gracias a las mejores y/o únicas propiedades de los metales amorfos que no pueden obtenerse con otro tipo de materiales, sus aplicaciones en muchos ámbitos son cada vez mayores y más investigadas.

Un tipo de metal amorfo usado en la industria aeronáutica son los BMG (vidrios metálicos masivos o bulk metallic glasses en inglés). Por ejemplo, el $\text{Fe}_{59}\text{Cr}_6\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$ ^[50] tiene un límite elástico mayor al doble del acero de alta resistencia y con densidades iguales. Por eso, los BMG a base de hierro es un buen candidato para su sustitución en aeronaves.

Tal vez la propiedad más útil de los metales amorfos masivos es que son vidrios auténticos, lo que implica que se ablandan y fluyen con el calor. Esto permite que sean procesados por técnicas muy sencillas, tales como el moldeo por inyección, en formas similares a los polímeros amorfos se han comercializado para uso en equipamiento, dispositivos médicos y gabinetes para equipamiento electrónico.

Una de las principales aplicaciones de los materiales amorfos blandos la constituyen los sensores, los motores eléctricos y los transformadores^[48]. La ausencia de fronteras de grano en este material responde a la facilidad de movimiento de las paredes de los dominios. Esto está acoplado con una resistividad relativamente alta, lo que hace que estos materiales sean atractivos en aplicaciones como los núcleos de transformador. Además el material magnético blando proporciona una fuente mínima de pérdida de energía, debida a su pequeña área del ciclo de histéresis. Usando materiales blandos el motor o el transformador operan más eficientemente debido a que disminuye el desfase entre el campo magnético y la magnetización del material. Las pérdidas de energía se reducen con el reemplazo de los núcleos del transformador por imanes amorfos.

El sistema Al-Fe-Nb^[48,51] con base Aluminio obtenido por enfriamiento rápido desde el líquido presenta una alta relación resistencia/peso y un buen comportamiento frente a la corrosión. Estas aleaciones, podrían utilizarse como superficies resistentes a la corrosión y al desgaste mecánico, siendo las industrias automotriz y aeronáutica las principales beneficiadas.

Existen semiconductores amorfos que se emplean en las memorias de ordenador y en células solares^[51] gracias a sus propiedades ópticas fotovoltaicas y en la facilidad para crear películas delgadas de gran superficie.

El $\text{Mg}_{60}\text{Zn}_{35}\text{Ca}_5$ ^[51,52], enfriado rápidamente para lograr una estructura amorfa, está siendo investigado como un biomaterial para implantación en huesos como material de base para la fabricación de tornillos, clavos, o placas para ser utilizado en fracturas. A diferencia de los materiales tradicionales como el titanio o acero, éste material se disuelve a razón de 1 mm por mes, y es reemplazado por tejido óseo.

Estas son algunas de las muchas aplicaciones de los materiales amorfos, pero estos no ofrecen solo ventajas, también tienen sus inconvenientes. Los más destacables son: las piezas amorfas de grandes dimensiones no son sencillas de fabricar, el proceso de fabricación no es continuo y que la temperatura en el servicio está limitada por la desvitrificación.

Capítulo 3

MATERIALES

3 MATERIALES

Los metales que se han usado en este proyecto son principalmente aluminio, cobre, níquel, silicio y titanio. Todos ellos tienen una pureza superior al 95%. En este punto se detallan cada una de las propiedades más importantes de cada uno de ellos que nos servirán de base para justificar el comportamiento de las distintas aleaciones amorfas obtenidas a partir de molienda mecánica. También se ha usado una cera en polvo cuyas propiedades se especifican igualmente.

A continuación se detallan todos los materiales de partida que han sido empleados, nombrados por la denominación que corresponde de la empresa suministradora. Se presentan datos sobre propiedades físicas, químicas y tecnológicas, tanto experimentales obtenidos en este departamento (ya sea por medio del presente proyecto o de anteriores investigaciones), como propiedades suministradas por el fabricante.

Los materiales empleados para la elaboración del producto final son:

- Aluminio AS61
- Cobre CHL10
- Níquel 4SP
- Silicio Amperit 170.3
- Titanio Se-Jong 4
- Cera en polvo (ACP)

3.1 Polvos de Aluminio

El aluminio puro es blando y tiene poca resistencia mecánica, pero puede formar aleaciones con otros elementos para aumentar su resistencia y adquirir varias propiedades útiles. Las aleaciones de aluminio son ligeras, fuertes, y de fácil formación para muchos procesos de metalistería; son fáciles de ensamblar, fundir o maquinar y aceptan gran variedad de acabados. Por sus propiedades físicas, químicas y metalúrgicas, el aluminio se ha convertido en el metal no ferroso de mayor uso.

Su temperatura de fusión es de 660 °C y su punto de ebullición de 2450 °C.

3.1.1 Propiedades del fabricante

El polvo que se va a usar es manufacturado por la empresa alemana ECKART-WERKE^[53], empleándose para su obtención la técnica de atomización con aire comprimido del aluminio fundido.

Se designa comercialmente como ECKA *Aluminium* tipo AS-61. La impureza principal es el hierro, que según análisis químico del Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial de Madrid es de 0.15%, no aclarándose en dicho análisis el porcentaje del resto de impurezas. Las impurezas de este polvo son inferiores a las impurezas máximas permisibles de la norma alemana DIN 1712/1, que establece como límites de impurezas:

Impureza	Cantidad máxima [% en masa]
Al	99,7
Si	0,25
Fe	0,35
Zn	0,05
Cu	0,02
Ti	0,02
Otros (individual)	0,03
Otros (total)	0,50

Tabla 3.1: Impurezas según la norma DIN 1712 / 1, a la que se adapta el polvo de Al según el fabricante.

Con el propósito de verificar los datos anteriores, en experiencias anteriores de este Departamento, se analizaron por vía húmeda en el CENIM ^[54], determinándose que la mayor impureza es el Fe, presente con un 0.25%. Las cantidades del resto de elementos son despreciables y ajustadas a la norma anterior.

Otras propiedades interesantes desde el punto de vista pulvimetalúrgico, como son la fluidez del material, densidades aparentes y de golpeo, se presentan en tabla x.

Propiedad	Valor	Unidades
Forma de las partículas	Irregular	-
Partículas con tamaño <141 μm	90	%
Tamaño medio de partícula	< 72	μm
Densidad absoluta	2,7	g/cm^3
Densidad aparente	0,97 (35,9)	g/cm^3 (%)
Densidad de golpeo	1,5 (55,5)	g/cm^3 (%)
Fluidez	No fluye libremente	s

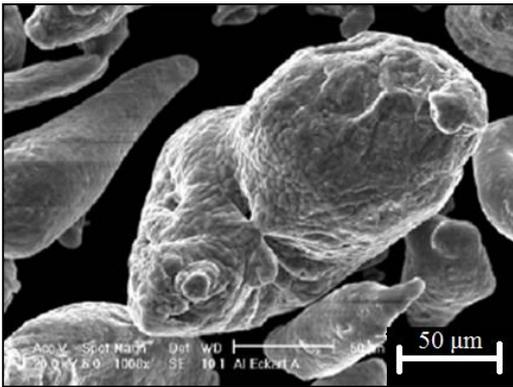
Tabla 3.2: Propiedades pulvimetalúrgicas del Al (ER).

3.1.2 Morfología y microestructura del polvo

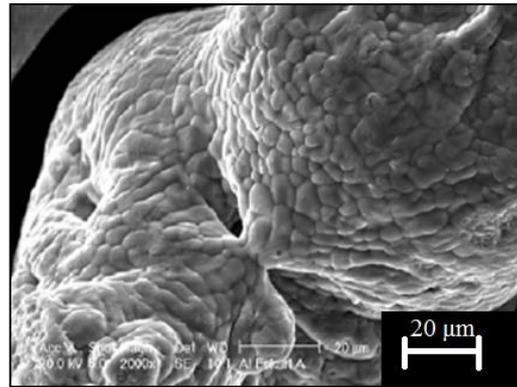
La morfología del polvo de aluminio se ilustra mediante microscopía SE-SEM, en la *Figura pepe*. En ella puede observarse su morfología irregular, con tamaño de partícula no uniforme y superficies brillantes. Respecto a la apariencia de los polvos, la masa de polvo de Al es de color gris brillante.

La forma irregular se debe a que son polvos atomizados en aire, por lo que aparece una capa de óxido durante la solidificación. Esta capa de óxido previene la esferoidización, mediante tensión superficial, de las gotas de aluminio fundido (los óxidos en estado sólido tienen energías superficiales un orden de magnitud inferior a los metales en estado sólido). La irregularidad de las partículas es responsable de la nula fluidez del polvo. También puede apreciarse la existencia de una cierta rugosidad superficial, motivada por la presencia de una especie de escamas en la superficie de las partículas.

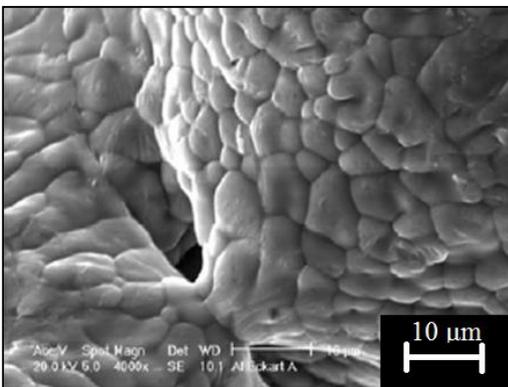
1) 1000 x (SE)



2) 2000 x (SE)



3) 4000 x (BSE)



4) 8000 x (SE)

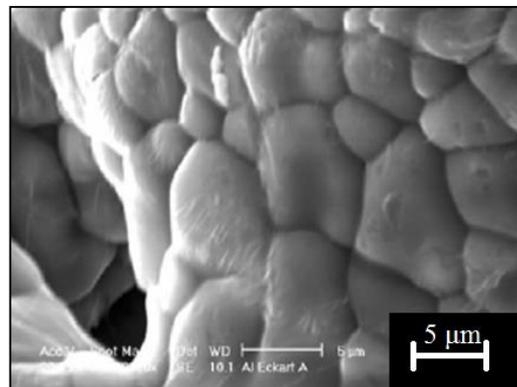
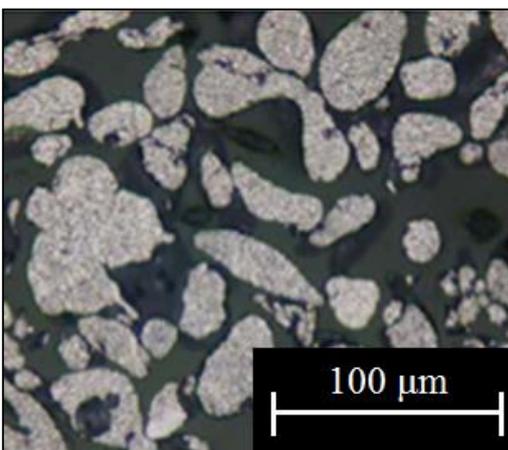


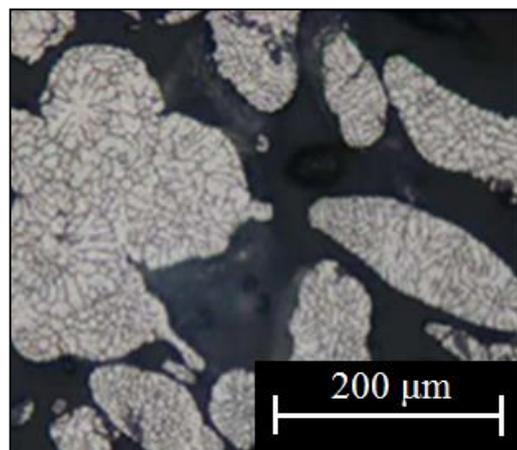
Figura 3.1: Micrografías SE-SEM del polvo de aluminio AS61.

En las siguientes micrografías (*Figura 3.2*) obtenidas por microscopía óptica se puede observar perfectamente la estructura metalográfica del polvo de Al en estado de recepción. En ellas se aprecia la presencia de microporos, resultado del aprisionamiento de gases simples como oxígeno o hidrógeno durante la solidificación del polvo. Por otro lado, también puede verse una fina estructura dendrítica formada por la solidificación a una velocidad muy elevada y una estructura más o menos redondeada de los granos.

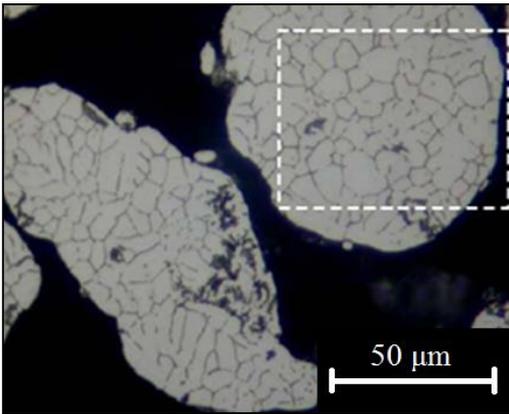
1) 100 x



2) 200 x



3) 1000 x



4) 8000 x

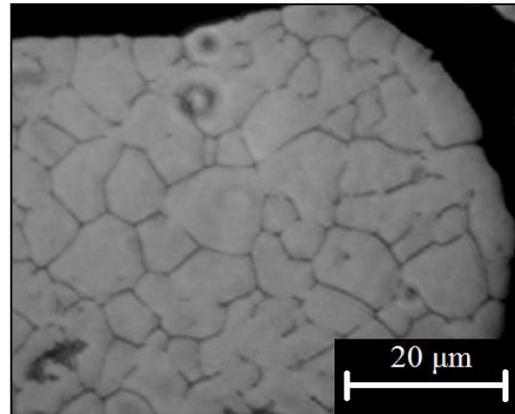


Figura 3.2: Microestructura del polvo de Al (ER) obtenida mediante microscopía óptica

3.1.3 Granulometría

En la *Figura 3.3* se muestran los valores obtenidos del estudio granulométrico del polvo. Prácticamente la totalidad de las partículas, el 90 %, tienen un tamaño menor de 141 μm ($d(0.9)$), lo cual coincide con la especificación del fabricante. El rango de tamaños de partícula se comprende, principalmente, entre 32 μm ($d(0.1)$) y 141 μm ($d(0.9)$), dando como resultado un tamaño medio de partícula (entendiéndose como tal aquel tamaño por debajo del cual se encuentra el 50% de la masa o volumen de polvo) algo menor de 72 μm ($d(0.5)$).

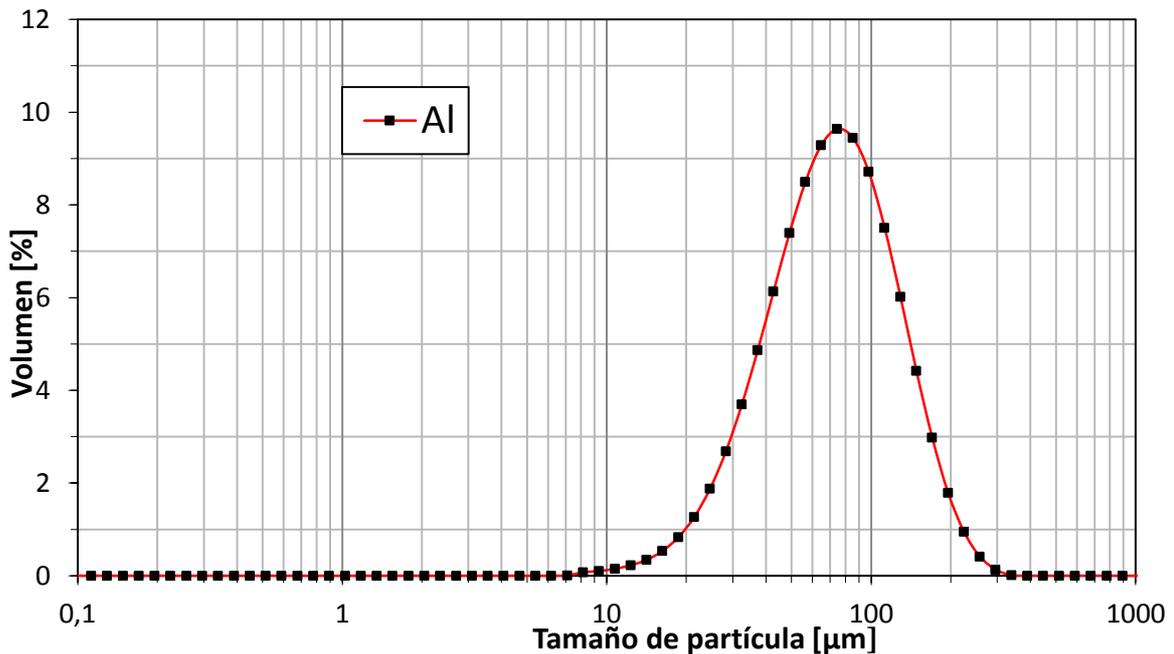


Figura 3.3: Porcentaje de partículas, en volumen, en función de diferentes intervalos de tamaños para el Al.

3.2 Polvo de Silicio

En su forma cristalina el silicio es duro y poco soluble, presenta un color grisáceo y un brillo metálico. Este elemento no existe en estado libre, sino que se presenta en forma de dióxido de silicio (componente esencial de la arena) o como silicato complejo. Su punto de fusión es de 1411 $^{\circ}\text{C}$ y su punto de ebullición es de 2355 $^{\circ}\text{C}$.

Es posible encontrar el silicio en chips de aparatos electrónicos, en los ladrillos que se usan para la construcción,

como material refractario en las cerámicas, como fertilizante en la agricultura, en las siliconas que se usan para las cirugías estéticas, etc.

El silicio amorfo se está convirtiendo rápidamente en el material de elección para muchas aplicaciones electrónicas y ópticas. Los modelos multiescala de sus propiedades mecánicas, antes inexistentes, servirán de base para la fabricación de productos con una funcionalidad mejorada.

A diferencia de los retículos bien ordenados del silicio (Si) cristalino, el Si amorfo consta de átomos que forman una red aleatoria continua. El enorme interés científico que despiertan las aplicaciones de los materiales basados en el silicio amorfo (dióxido de silicio, SiO₂) ha puesto de manifiesto la dificultad que presenta la descripción de su respuesta mecánica a escala atómica. [568]

3.2.1 Datos del fabricante

Los polvos de Silicio que se han usado se designan comercialmente como AMPERIT 170.3, adquiridos a la empresa HC STARCK, de origen alemán. El fabricante únicamente proporciona datos acerca del tamaño medio de partícula de 5.6µm.

3.2.2 Morfología de los polvos

La morfología de estos polvos se muestra en la figura 2.6 caracterizada mediante SEM. Se aprecia una morfología esférica irregular con diversidad de tamaños, propia de polvos obtenidos mediante atomización por gas.

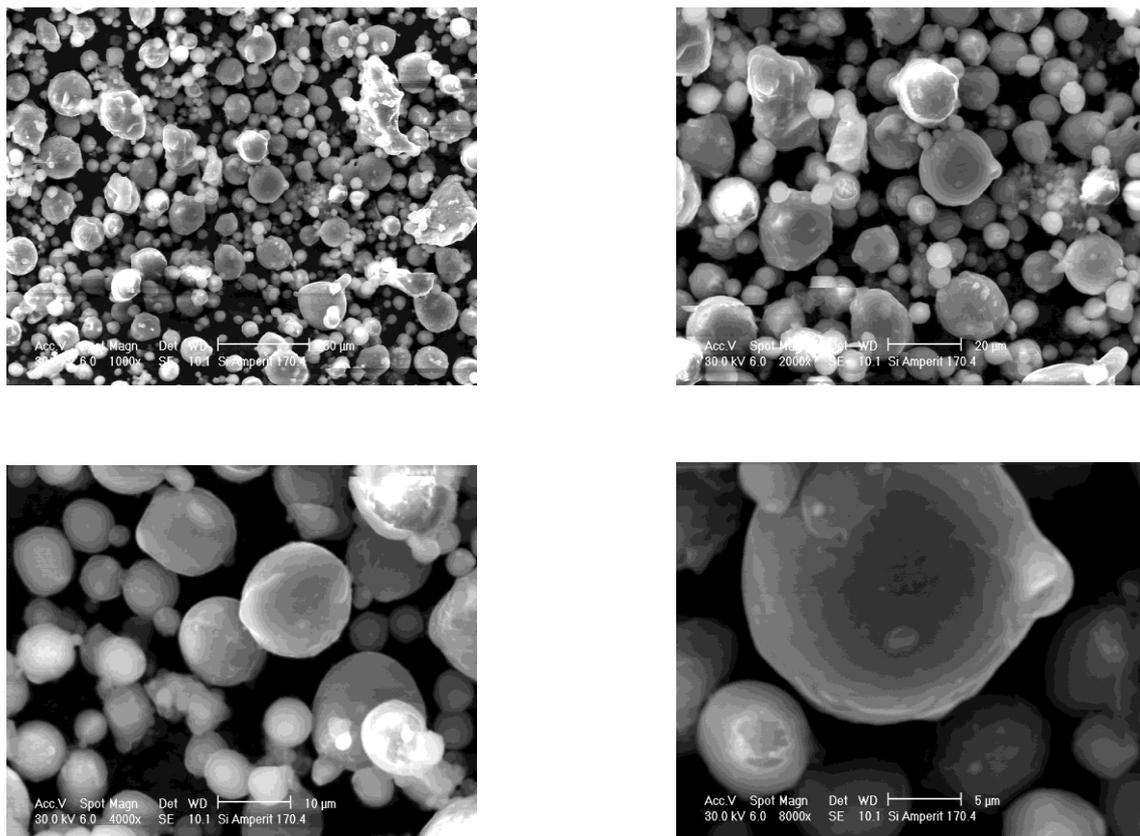


Figura 3.4: Porcentaje de partículas, en volumen, en función de diferentes intervalos de tamaños para el Al.

3.2.3 Granulometría

Se ha procedido a un análisis detallado del polvo, estudiándose su granulometría, tanto mediante el uso de tamices como con la ayuda de un medidor de difracción láser (Mastersizer de la empresa Malvern Instruments), el tamaño por el cual el 50% del volumen está por debajo de este corresponde a 23,007 μm . Los datos obtenidos se recogen en la gráfica pepe.

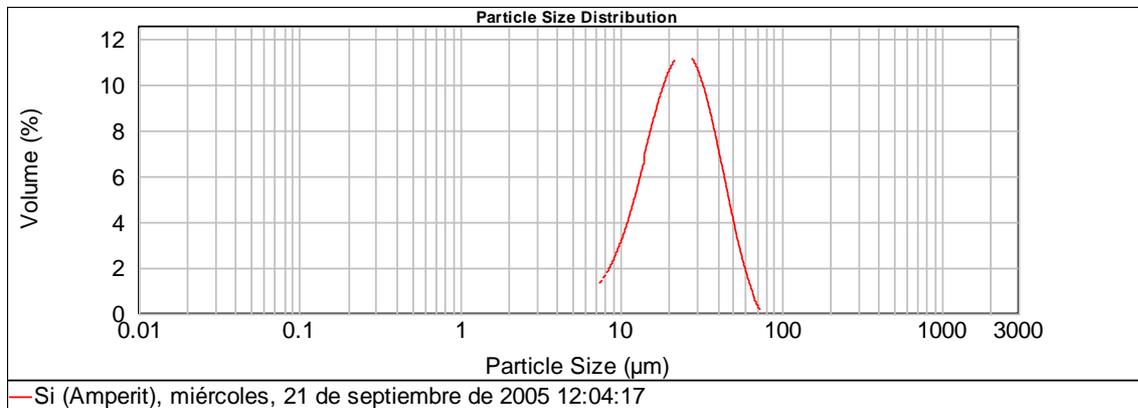


Figura 3.5. Análisis granulométrico del polvo de Si AMPERIT 170.3

3.3 Polvos de Níquel

El níquel es un metal blanco plateado que se encuentra principalmente en minerales de arsénico. Se extrae tostando el NiO y por reducción con carbón. Su abundancia en la corteza terrestre es de 80ppm.

El níquel puro es maleable y dúctil y resiste a la corrosión al aire o en el agua por lo cual se usa sobre todo para revestimientos galvánicos. Se disuelve rápidamente en ácidos diluidos pero los alcalis no le afectan. Se emplea como constituyente de varias aleaciones, por ejemplo el Nichrome (utilizado en aparatos con resistencias térmicas), el Monel (material resistente a la corrosión), el Permalloy (aleación con alta permeabilidad magnética), el acero inoxidable, el cuproníquel, el nitinol, etc. También se usa en las monedas, como revestimiento y en plantas de manipulado de alimentos y productos químicos. [57]

3.3.1 Datos fabricante

Se trata de un polvo suministrado por la empresa Estadounidense NOVAMET de referencia 4SP. El fabricante suministra la composición que se muestra en la tabla pepe.

Elemento	Composición
Ni	99.9%
C	500 ppm
O	50 ppm
Fe	<20 ppm
S	2 ppm

Tabla 3.3: Impurezas del níquel (ER) según el fabricante.

3.3.2 Análisis granulométrico

Al igual que con los polvos anteriores, se ha procedido a un análisis detallado de su granulometría, también mediante el mismo medidor de difracción laser. Los datos obtenidos se muestran en la gráfica pepe. Como se observa los tamaños de partículas están comprendidos casi en su totalidad entre 3 y 80 μm . Presenta un tamaño de 13,242 μm , por debajo de este se encuentra el 50% del volumen de partículas (d(0,5)). El tamaño de 80 μm se puede interpretar como aglomerados que el equipo ha tomado como partículas individuales.

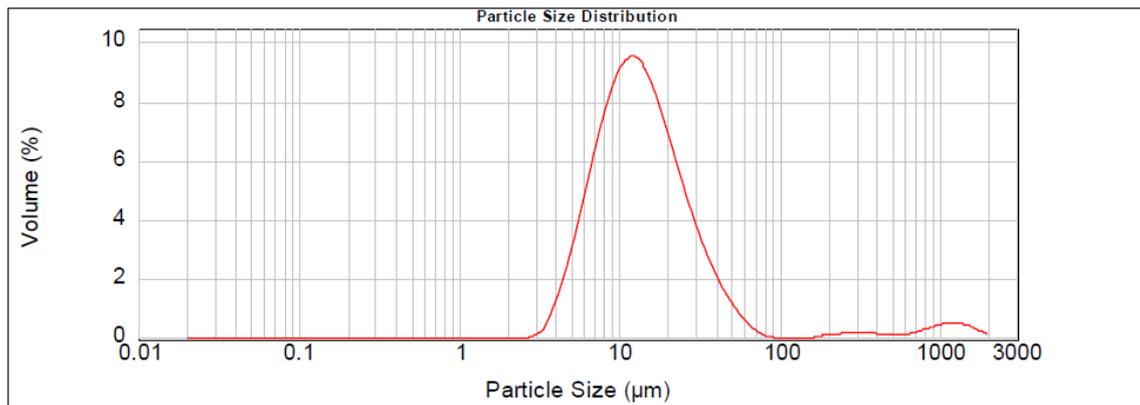


Figura 3.6: Análisis granulométrico del polvo de níquel 4SP.

3.3.3 Análisis morfológico

Este polvo de níquel presenta una estructura esférica con superficies poco suavizadas e irregulares., como muestra la figura 4.8, propia de unos polvos fabricados por atomización por aire.

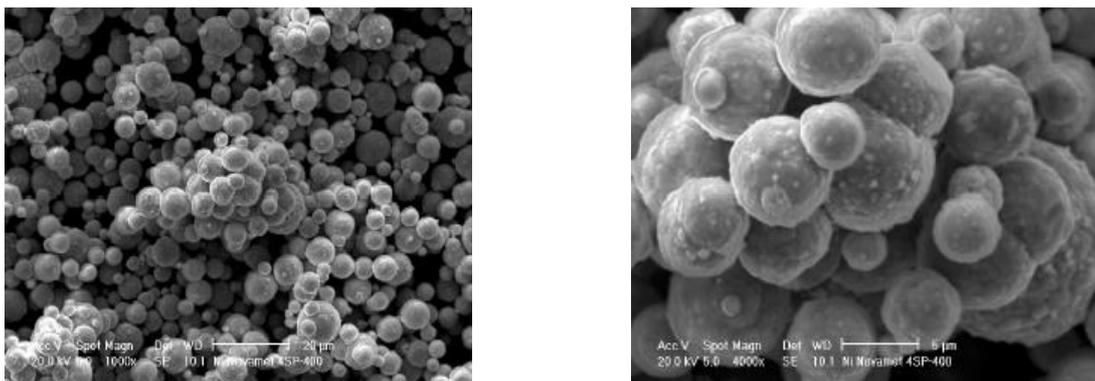


Figura 3.7: Micrografía SEM-SE de polvo de níquel 4 SP.

En las siguientes micrografías (*Figura pepe*), obtenidas por microscopía óptica, observa la estructura metalográfica del polvo de Ni en estado de recepción (ER), se aprecia la presencia de microporos, resultado del aprisionamiento de gases simples como oxígeno o hidrógeno durante la solidificación del polvo.

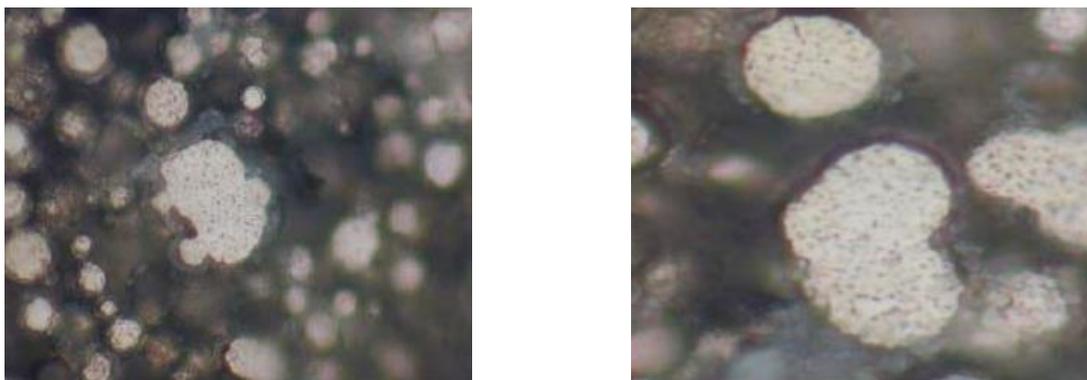


Figura 3.8: Microestructura de polvo de níquel 4 SP obtenida por microscopía óptica.

3.4 Polvos de Titanio

Es muy ligero y tiene alta resistencia a la corrosión y gran resistencia mecánica, pero es costoso, lo cual limita su uso industrial. Es dúctil, duro, resistente a la tracción y muy tenaz. Es un metal abundante en la naturaleza pero no se encuentra en estado puro sino en forma de óxidos. Es resistente al ataque de muchos ácidos. Puede formar aleaciones con otros elementos, tales como hierro, aluminio, vanadio, molibdeno y otros, para producir componentes muy resistentes que son utilizados por las industrias aeroespacial, aeronáutica, militar, petroquímica, agroindustrial, automovilística y médica.

3.4.1 Propiedades del fabricante

Los polvos de titanio empleados han sido producidos mediante el proceso de hidrogenación/deshidrogenación (HDH) por el fabricante Se-Jong Materials Co. Ltd. ^[55], Corea. El polvo es designado como Ti Powder -325mesh grado 4 y se denominará, de ahora en adelante en la memoria, como polvo de titanio Ti Se-Jong 4.

El procedimiento de hidrogenación/deshidrogenación se basa en enriquecer con hidrógeno la esponja salida del reactor del proceso de obtención de titanio metálico. La disolución intersticial del hidrógeno provoca la fragilización de la esponja, con lo que se facilita así su trituración mecánica y se mejora la eficiencia de la molienda. Posteriormente, se elimina el hidrógeno que daría lugar a una pieza frágil. Este proceso es notablemente más económico que otros procesos de obtención de polvo de Titanio, como el proceso de electrodo rotatorio y la atomización con gas y con él se obtienen partículas de forma irregular.

La composición de los polvos Ti Se-Jong 4 es la indicada en la *Tabla pepe*, en la que vienen desglosados su pureza y los elementos que presenta en trazas. Los contenidos de impurezas evaluados se asemejan a los especificados para el grado 4 por la ASTM B265-06 ^[56], aunque estos superan ligeramente los máximos establecidos en dicha norma.

Polvo de Titanio	Pureza del Ti	O	N	Fe	Si	Otros
Se-Jong 4	>99.5	<0.45	<0.08	0.038	0.035	0.003 Mg 0.0006 Mn

Tabla 3.3: Composición en tanto por ciento en peso del polvo Ti Se-Jong 4.

La norma ASTM F67-00 define cuatro grados de titanio. La composición química de cada grado se especifica en la *Tabla 3.4*.

	N máx.	C máx.	H máx.	Fe máx.	O máx.
Ti c.p Grado I	0.03	0.10	0.0125	0.20	0.18
Ti c.p Grado II	0.03	0.10	0.0125	0.30	0.25
Ti c.p Grado III	0.05	0.10	0.0125	0.30	0.35
Ti c.p Grado IV	0.05	0.10	0.0125	0.50	0.40

Tabla 3.4: Composición química (% en peso) de los cuatro grados de Ti c.p.

Vista la composición de los polvos de titanio considerados en este proyecto, se puede clasificar como Ti c.p. de grado IV según la norma ASTM F67-00.

Otras propiedades de interés para este proyecto como pueden ser las densidades se presentan a continuación:

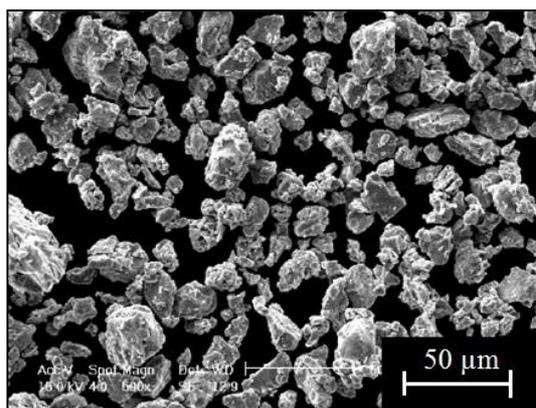
	Valores
Densidad	4.51 g/cm ³
Densidad aparente	1.30 ± 0.01 g/cm ³
Densidad de golpeo	1.77 ± 0.04 g/cm ³

Tabla 3.5: Densidades del polvo de titanio Ti Se-Jong 4.

3.4.2 Morfología y microestructura del polvo

La forma de las partículas es muy irregular y no aparecen bordes facetados resultado de la rotura frágil de las partículas, sino con muchos salientes y arrugas. Cabe señalar también que las partículas aparecen agrupadas, las pequeñas unidas a algunas de mayor tamaño, con lo que se observa una cierta aglomeración.

1) 500 x (SE)



2) 4000 x (SE)

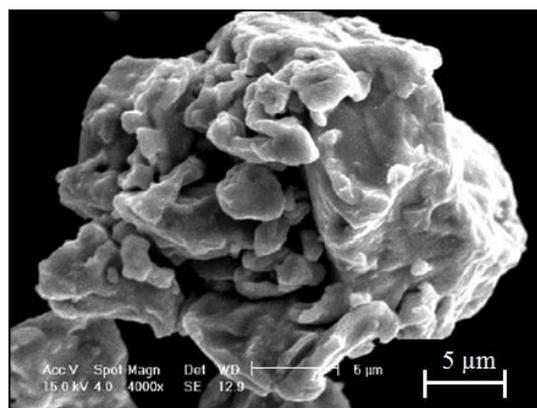
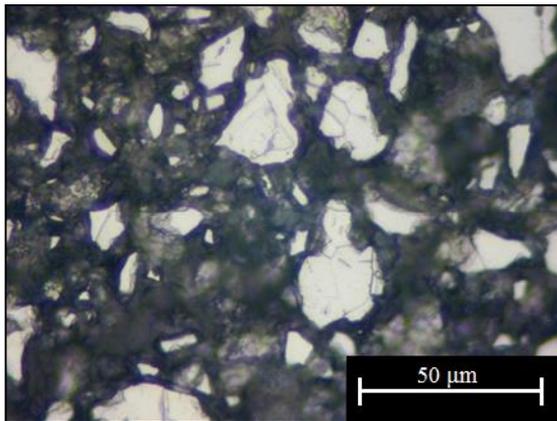


Tabla 3.9: Morfología de polvos de Titanio Se-Jong obtenida mediante microscopía electrónica de barrido.

Las micrografías ópticas, *Figura 3.4*, muestran partículas de forma equiaxial y alargadas. El ataque químico de las partículas muestra en su interior la existencia de granos. En cuanto a la porosidad, en la mayoría no se observan poros, no obstante, en una partícula se ven ciertas cavidades que, más bien, pueden proceder de los pliegues que se observan en la superficie de los polvos. Por tanto, es de esperar que este polvo tenga poca porosidad en los compactos sinterizados.

1) 1000 x



1) 2000 x

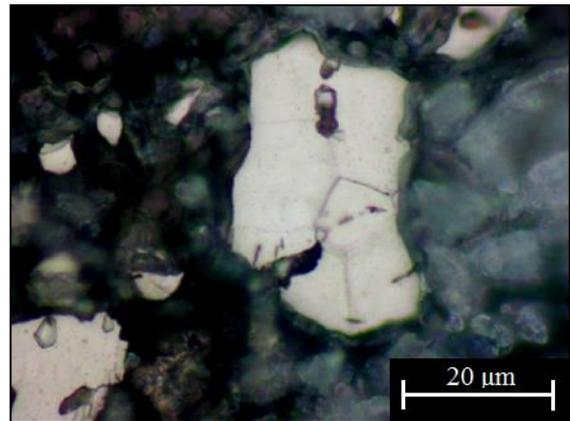


Figura 3.10: Microscopía óptica de los polvos de Titanio Se-Jong 4

3.4.3 Granulometría

Como se observa en su gráfica de granulometría (*Figura 3.5*), los polvos Ti Se-Jong 4 tienen una distribución de tamaños muy homogénea. La mayoría de partículas tiene un tamaño comprendido entre 14 y 54 μm , siendo de 30 μm , aproximadamente, el tamaño de partícula más probable. El tamaño de todas ellas es inferior, en cualquier caso, a 110 μm .

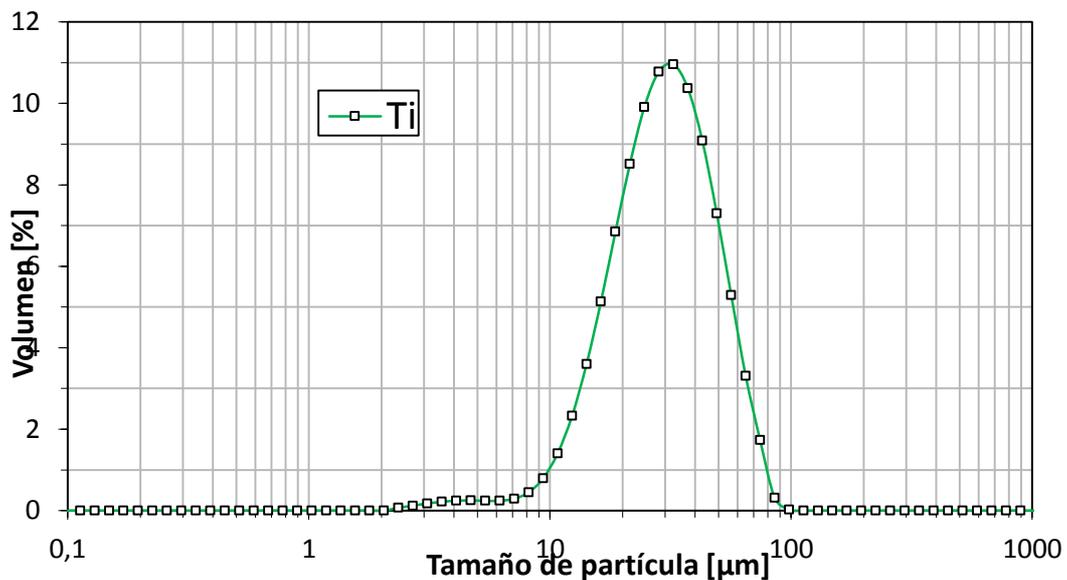


Figura 3.11: Granulometría de polvos de titanio Ti Se-Jong 4.

3.5 Polvos de cobre

Este mineral fue uno de los primeros metales en ser utilizado por el ser humano en la prehistoria. El cobre y su aleación con el estaño, el bronce, adquirieron tanta importancia que los historiadores han llamado Edad del Cobre y Edad del Bronce a dos periodos de la Antigüedad.

El cobre puro no se encuentra como tal naturalmente, pero aparece agregado en minerales tales como la calcopirita y la bornita. El cobre se obtiene a partir de estos minerales por fundición, lixiviación y electrolisis.

Forma parte de una cantidad muy elevada de aleaciones que generalmente presentan mejores propiedades mecánicas, aunque tienen una conductividad eléctrica menor. Las más importantes son conocidas con el nombre de bronce y latones. Por otra parte, el cobre es un metal duradero porque se puede reciclar un número casi ilimitado de veces sin que pierda sus propiedades mecánicas.

Es el tercer metal más utilizado en el mundo, por detrás del hierro y el aluminio.

3.5.1 Propiedades del fabricante

El polvo de cobre empleado para las experiencias ha sido suministrado por la empresa ECKART WERKE. Su denominación comercial es ECKART Copper CHL10. El fabricante ha suministrado información referente al polvo, mostrada en la siguiente tabla.

Propiedad	Valor
Densidad aparente, g/cm ³ (%)	0,9-1,1(10,6-12,3)
Superficie específica, m ² /g	0,2-0,25
Tamaño de partícula >45µm, %	<5
Punto fusión, °C	1083
Punto ebullición, °C	2595

Tabla 3.6 Propiedades suministradas por el fabricante.

Se fabrica disolviendo cátodos de cobre de alta pureza en un baño de ácido Sulfúrico por medio de corriente continua.

3.5.2 Granulometría

La medida granulométrica, se recoge en la **Gráfica pepe**. El tamaño medio de partícula es de 31.3 µm, encontrándose el 90 % de ellas por debajo de los 63 µm.

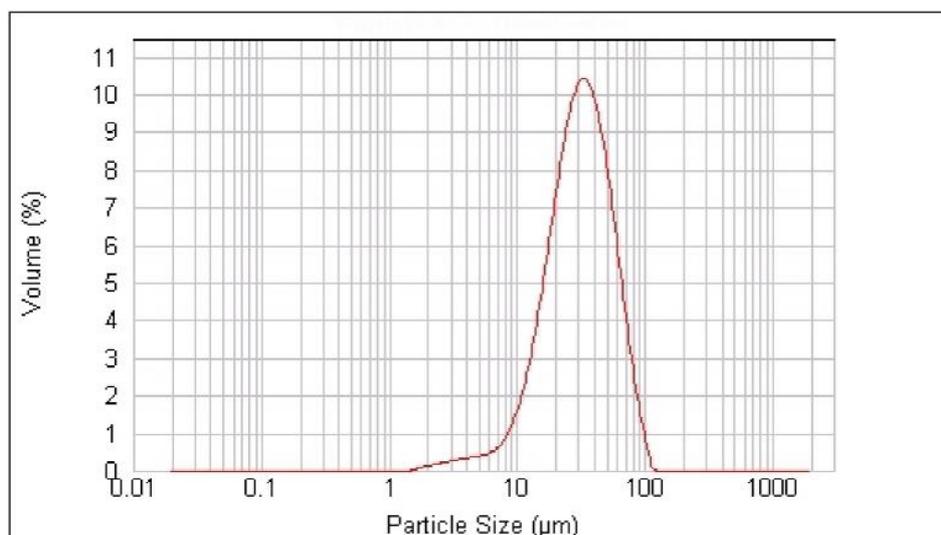


Figura 3.12: Porcentaje de partículas de cobre, en volumen, en función de diferentes intervalos de tamaño.

3.5.3 Otras propiedades pulvimetalúrgicas

Debido al pequeño tamaño de las partículas de Cu, no ha sido posible realizar medidas fiables de microdureza. En siguiente tabla se recogen algunas propiedades pulvimetalúrgicas medidas en nuestro laboratorio.

Propiedad	Valor
Forma de las partículas	Dendrítica
Densidad aparente, g/cm ³ (%)	1,05 (11,7)
Densidad de golpeo, g/cm ³ (%)	1,39 (15,51)
Fluidez, s	57
HV ₂₀	-

Tabla 3.7 Propiedades pulvimetalúrgicas del cobre.

Mediante observación por microscopía electrónica de barrido, se ha precisado la morfología particular del polvo. Su fabricación por electrolisis produce partículas con geometría dendrítica, **Imagen 3.4-1**, siendo estas, alargadas y estrechas, y presentando bordes bastante puntiagudos. Debido a lo anterior, el polvo es de baja densidad aparente y pobres propiedades de fluidez.

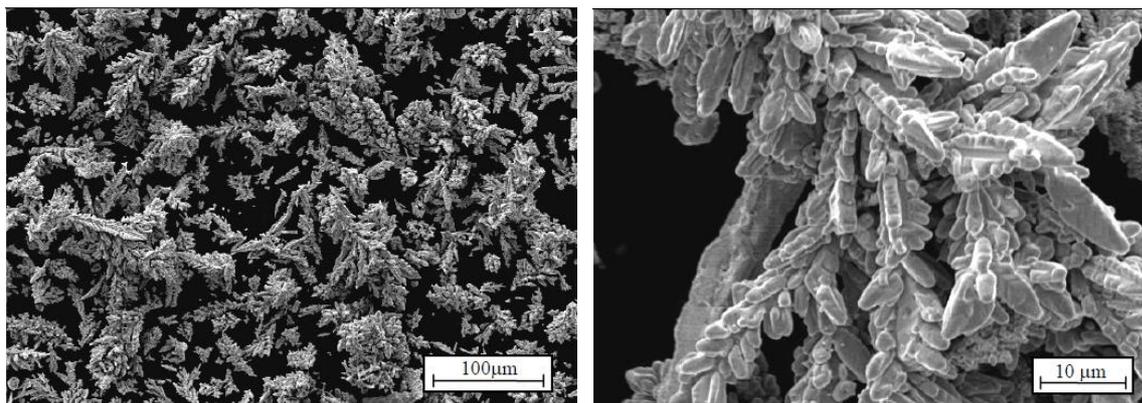


Figura 3.13: Morfología dendrítica del polvo de Cu.

3.6 Cera en polvo (ACP)

La cera en polvo se ha empleado como agente controlador del proceso (ACP) en el aleado mecánico. La cera empleada ha sido Micropolvo C-PM (etilen bis-estearoil-amida) de la empresa alemana CLARIANT^[57].

Es un tipo de cera muy utilizada en pulvimetalurgia convencional por sus buenas propiedades como lubricante y porque tiene la característica de que se “quema” el 100% por debajo de los 500⁰ C, sin depositarse en las paredes del horno u otros conductos en el caso de la sinterización convencional. Durante la molienda, el motivo de su utilización es que reacciona con las partículas del polvo evitando la soldadura de estas con partes del molino (ejes, bolas y vasija) y, por tanto, evitando también los problemas que ello conlleva. También evita una soldadura excesiva entre las partículas de polvo. Por este motivo es utilizada como agente controlador del proceso de “fractura-soldadura”, es decir, establece un equilibrio dinámico entre soldadura y fractura.

Su funcionamiento consiste en recubrir inicialmente a las bolas evitando que sea el polvo el que se adhiera a ellas o a las paredes de la vasija. Luego el ACP es incorporado al polvo para promover su fragilización. El comportamiento de esta cera no siempre es óptimo, de hecho, el exceso de este producto puede llevar a una

contaminación excesiva del polvo, haciendo aparecer fases indeseables en los resultados. Cabe citar que el ACP, durante el proceso de molienda, tiende a disminuir la aglomeración de partículas.

La siguiente tabla muestra las principales propiedades de la cera empleada, así como su composición química:

Propiedad	Valor
Densidad a 20 °C	1 g/cm ³
Densidad aparente	0.3 g/cm ³
Tamaño máximo	40 μm
Tamaño medio	15 μm
Composición química	H ₃₅ C ₁₇ CONHC ₂ H ₄ NHCOC ₁₇ H ₃₅
Comportamiento termogravimétrico	100% a 500 °C

Tabla 3.8: Principales propiedades de la cera micropolvo C-PM de Clariant (datos del fabricante).

Capítulo 4

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen las características principales de cada una de las fases seguidas en el procedimiento experimental del presente proyecto. Paralelamente a esto, se ha ido describiendo cada uno de los equipos que interviene en cada etapa del proceso.

El método empleado para la fabricación del material amorfo en forma de polvo va a determinar la forma y estructura de los mismos. En este estudio, se ha seguido un procedimiento idéntico para la fabricación de todas las aleaciones de polvos amorfos, con el objeto de poder comparar los resultados finales entre ellas.

Así pues, se comenzará con la descripción del manejo, mezclado y preparación de los polvos previos a la molienda. A continuación se describe el proceso de aleado mecánico que se ha seguido durante el proyecto, especificando cuales son las variables del proceso que se han elegido y las distintas fases en la metodología de la molienda. Y por último, se especifican cada uno de los ensayos que permitirán caracterizar microestructuralmente al polvo amorfo.

4.1 Mezclado y preparación de los polvos

4.1.1 Extracción de polvos del contenedor

Debido al transporte, almacenaje y espera de los polvos previos a su utilización, se produce una separación de tamaños de partículas en el interior del recipiente que los contiene. Las partículas más pequeñas tienden a ocupar la parte baja del contenedor, mientras que las partículas más gruesas permanecen sobrenadando en la parte superior de la masa de polvo. Es por ello que, para evitar el uso de muestras poco representativas del lote recibido, se ha procedido siguiendo las consideraciones tipificadas en el Manual de laboratorio del Grupo de Metalurgia e Ingeniería de los Materiales de la Universidad de Sevilla ^[58].

4.1.2 Mezclado de los polvos

Para preparar las mezclas de polvos necesarias en cada aleación se ha partido de los polvos pertinentes para cada aleación extraídos de sus contenedores de almacenaje y depositados en recipientes de plásticos para su posterior uso en las distintas moliendas.

Para los casos en que se quieran alear combinaciones de diferentes materiales, como ocurre en el presente estudio, se deben homogeneizar dichas mezclas de polvo antes de ser introducidas en el molino. Por ello, se realizó un agitado mecánico de los mismos, durante unos 20 minutos aproximadamente, en un molino mezclador TURBULA TYPE T2 C, Figura 4.1.

4.2 Aleado mecánico

En este apartado se va a describir el proceso de aleado mecánico que se ha seguido durante el proyecto, cuales son las variables elegidas y los pasos dados durante el proceso de la molienda.

La característica fundamental del método aquí utilizado es que a lo largo de todo el proceso de molienda se van a realizar paradas intermitentes en intervalos de tiempo establecidos con anterioridad. En dichas paradas se van a extraer del interior de la vasija pequeñas cantidades de polvo para hacer el seguimiento del estado de las aleaciones, en concreto, observar la evolución de su amorfización con el aumento del tiempo de molienda. Estas

paradas también han permitido el descanso de los utensilios de molienda para evitar un deterioro excesivo, debido al sobrecalentamiento principalmente, de los mismos.



Figura 4.1: Molino mezclador TURBULA Type T2 C.

4.2.1 Variables de proceso

Como medio para procesar los diferentes materiales en forma de polvos, se optó por el aleado mecánico. Las variables que intervienen en el proceso de molienda son muy numerosas, como ya se ha mencionado en el Apartado 4.3 del Capítulo 2. En el siguiente esquema (Figura 4.2), se presentan los parámetros a optimizar en el proceso de molienda.

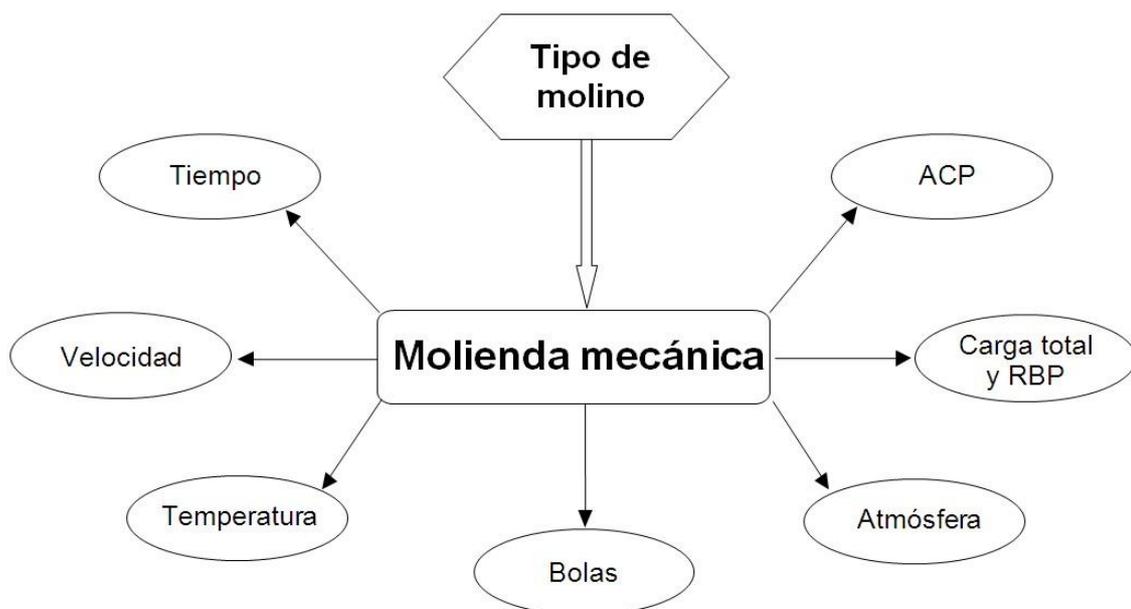


Figura 4.2: Diagrama de variables para el proceso de aleado mecánico.

A continuación, se indican los criterios generales seguidos en este trabajo para cada una de las variables:

Tipo de molino

El proceso de aleado mecánico se ha realizado en un molino attritor patentado por la casa Szegvari (A. Szegvari, U.S. Patent No. 2.764.359 sept. 25, 1956), del tipo que se representa en la *Figura 4.3 (a)*.

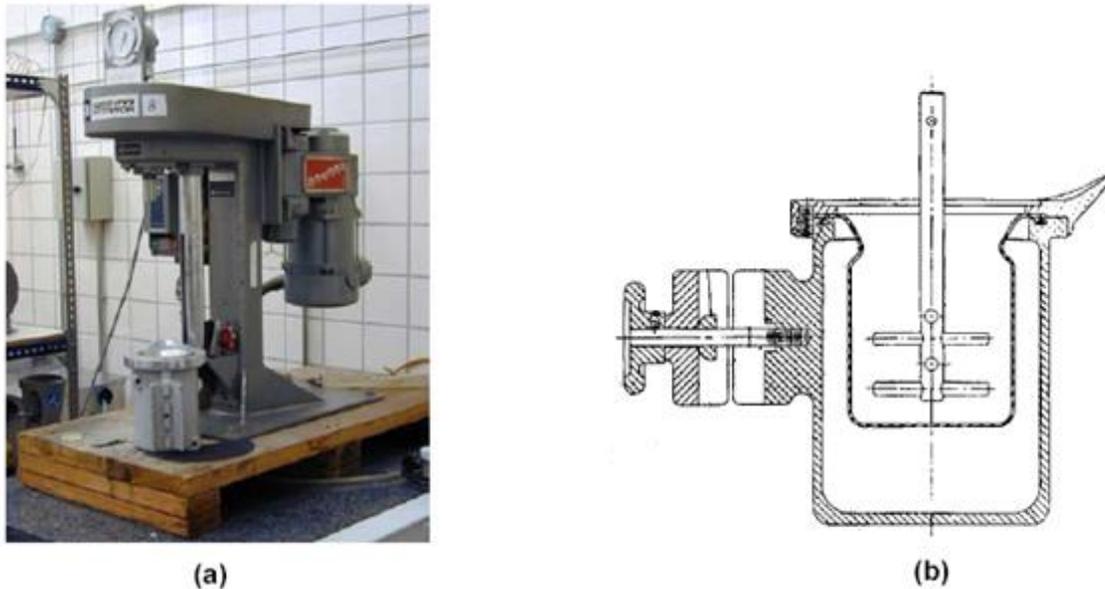


Figura 4.3: (a) Molino vertical de bolas tipo Attritor Szegvari, y (b) corte transversal de la vasija

El molino utilizado se adquirió a la empresa UNION PROCESS ^[59], Ohio, USA, y consta de un motor de ¼ HP (0.19 kW) con variación continua de velocidad entre 0-650 rpm. La vasija es de acero inoxidable con una capacidad de 750 cm³ y tiene una camisa para su refrigeración con agua u otros refrigerantes (en este caso se usó agua). La vasija está cerrada por una tapadera especial con junta tórica y cierre mecánico *MECO* para el árbol de agitación. Esta tapadera permite trabajar en atmósfera estanca, atmósfera en flujo constante o vacío. El eje del agitador es de acero inoxidable AISI 304L, con los brazos de Colmonoy®, de composición aproximada en peso: Ni (17%) Cr (3%) Fe.

El attritor es considerado como uno de los mejores molinos para el proceso de aleación mecánica ^[60,61]. Teniendo en cuenta lo anterior y que, además, puede producir volúmenes moderados de material, en tiempos del orden de horas, se eligió dicho tipo de molino para esta investigación. En este equipo, las bolas y la masa de polvo son mantenidas en un recipiente vertical estacionario (vasija) y son agitadas por un rotor con brazos radiales. En la *Figura 4.3 (b)* se muestra un corte transversal de la vasija empleada en la molienda.

Agente controlador del proceso (ACP)

Como ya se mencionó en el *Apartado 4 del Capítulo 3*, durante el aleado mecánico, las partículas de polvo están continuamente sometidas a procesos de deformación, fractura y soldadura. Para prevenir la excesiva soldadura de los polvos entre sí y a los medios de molienda, y establecer un equilibrio dinámico entre los procesos de fractura y soldadura se adiciona un lubricante, también denominado agente controlador del proceso (ACP).

Se ha empleado 1.5% de ACP en todas la moliendas debido a las experiencias previas en el Grupo de Materiales con esta cantidad de cera, donde se utilizaron distintas cantidades de ACP con la intención de observar su efecto en el rendimiento de la molienda, obteniéndose los mejores resultados para una cantidad de 1.5% en peso de ACP.

Carga total del molino y RBP

El fabricante recomienda el empleo de una carga máxima de bolas de 3600 g, para hacer la molienda más efectiva. Una relación demasiado elevada de bolas-polvo podría provocar una adherencia excesiva de polvo en las bolas y la vasija. En trabajos previos llevados a cabo en este molino se ha empleado una relación de bolas polvo (RBP) de 50:1 (50 gramos de bolas por gramo de polvos), para aleaciones en base Al y Ti, dando buenos resultados. Por esta razón, se ha continuado en la misma línea para las aleaciones que se han aleado mecánicamente en este proyecto. Por tanto, los distintos experimentos se han llevado a cabo con una carga del molino con 72 g de polvo y 3600 g de bolas (relación de carga 50:1). De forma detallada se muestran las cantidades de polvos de cada material y las cantidades de ACP correspondiente a cada aleación en la *Tabla pepe*

Aleación	Ti	Si	Cu	Al	Ni	ACP	Suma total
Ti ₆₀ Si ₄₀	50,98	19,94	-	-	-	1,08	72
Ti ₈₀ Cu ₂₀	53,25	-	17,67	-	-	1,08	72
Al ₈₀ Cu ₂₀	-	-	44,64	26,28	-	1,08	72
Ti ₇₀ Ni ₃₀	46,49	-	-	-	24,43	1,08	72
Ti ₅₀ Ni ₅₀	31,86	-	-	-	39,06	1,08	72

Tabla 4.1: Cantidades de polvo (g) en ER para 1.5% en peso de ACP para las diferentes aleaciones empleadas

Atmósfera de molienda

Todas las moliendas se han realizado en atmósfera protectora con sobrepresión de argón para evitar al máximo la contaminación. Con la intención de poder controlar la atmósfera en la que ocurre el proceso, se ha usado una tapadera especial (*Figura pepe*) para cerrar la vasija del molino, con entrada para el argón y salida para el aire con el fin de realizar el vacío.



Figura 4.4: Tapadera para la realización de moliendas en atmósfera de Ar.

En primer lugar se hace vacío en la vasija, para ello se ha empleado una bomba de vacío (pepe). No se debe

olvidar tener cerrada la entrada de argón a la vasija mientras se realiza el vacío.

A continuación, se cierra la salida para el vacío y se abre la entrada para el argón. Dicha entrada está conectada con el argón contenido en la bombona situada en los exteriores de las instalaciones y dispuesta con la red de tuberías necesarias para hacerlo llegar hasta el equipo de molienda. La alimentación de argón está controlada por un manómetro que se abre hasta los 0.2-0.3 bar. En unos pocos segundos la vasija se llena de argón. Se cierra la entrada y se vuelve a abrir de nuevo la salida para hacer un nuevo vacío. Para asegurar la pureza en argón de la atmósfera, este proceso se repite tres veces. Además, la sobrepresión de la mezcla del gas en la vasija evita la incursión de aire procedente del ambiente.

Bolas

Se han utilizado bolas de acero con un diámetro de 4.65 mm, empleadas en rodamientos, con una densidad de 7.9 g/cm³. Este acero se ajusta a las especificaciones DIN 1.3505 y AISI E52100 pudiéndose encontrar comercialmente con las denominaciones SKF-3 o Rodfor, Forjas Alavesas (*Figura 4.5*).



Figura 4.5: Bolas para la molienda.

Temperatura de refrigeración

El incremento de temperatura durante el aleado depende principalmente de dos parámetros, la energía cinética de las bolas y de los posibles procesos exotérmicos ocurridos durante el proceso. Esto hace que se alcancen temperaturas muy elevadas en las paredes interiores de la vasija y en la superficie de las bolas. Las temperaturas muy altas pueden provocar que se forme fase cristalina a partir de la fase amorfa y por esta razón es necesario refrigerar. El líquido refrigerante utilizado ha sido agua destilada con una temperatura de 10 °C, procedente de un circuito cerrado de refrigeración de la planta.

Velocidad de la molienda

Para obtener una alta tasa de energía introducida en el polvo molido se usa una velocidad de 500 rpm para todas las moliendas. Esta velocidad de molienda ha sido usada en algunas investigaciones anteriores en nuestro Grupo, no obstante, con tiempos de molienda mucho menores que en la presente investigación. Por esta razón y con el fin de ir extrayendo pequeñas muestras de polvo para el seguimiento de los mismos, se ha parado la molienda a lo largo de la duración de la misma en ciertos intervalos de tiempo, para evitar un deterioro de los utensilios de la molienda.

Tiempo de molienda

Los tiempos de molienda que se han empleado en este estudio han sido los necesarios como para agotar el polvo introducido dentro de la vasija, es claro que es imposible extraer todo el polvo dentro de ésta, ya que, parte de este queda soldado en las bolas, ejes y la propia vasija; esto afectará al rendimiento de la molienda, siendo éste del orden del 50%.

En la tabla pepe se puede observar los tiempos empleados en cada molienda. Como bien se observa, el número de horas va disminuyendo de una molienda con respecto a la anterior debido a que las juntas de la vasija se

encontraban deterioradas y se perdía gran cantidad de polvo por ellas. Esto se comprobó porque al terminar los procesos de molienda se desmontó la tapa de la misma. Aun así, con los tiempos de molienda obtenidos en las tres primeras moliendas, cómo se podrá comprobar en el apartado pepe de resultados, es suficiente para lograr el alcance de este proyecto, siendo para las dos últimas insuficientes, por lo que quedarán descartadas de nuestro estudio, evaluándose únicamente sus granulometrías y difracciones de rayos X a temperatura ambiente para sacar algunas conclusiones, con el objetivo de realizar tanteo inicial para una investigación futura sobre estas aleaciones que resultan bastante interesantes tecnológicamente.

Aleación	Tiempo (h)							
Ti ₆₀ Si ₄₀	1	5	10	20	30	40	50	60
Ti ₈₀ Cu ₂₀	1	5	10	15	20	30	40	50
Al ₈₀ Cu ₂₀	1	5	10	20	30	40		
Ti ₇₀ Ni ₃₀	1	5	10	20				
Ti ₅₀ Ni ₅₀	1	5	10					

Tabla 4.2: Tiempos y paradas para las moliendas de cada aleación

4.2.2 Condiciones generales de molienda

Se presentan en este apartado y a modo de resumen las condiciones genéricas que se han empleado en las experiencias de molienda.

Volumen de la vasija (cm ³)	1400 cm ³
Velocidad del rotor (rpm)	500 rpm
Bolas empleadas	Acero
Diámetro bolas de acero (mm)	4.65
Masa de polvo (g)	72
Masa de 1.5% de ACP (g)	1,08
Atmósfera de molienda	Argón
Sobrepresión de Ar (bar)	0,2-0,3
Razón de carga	50:1
Carga de bolas	3600
Fluido refrigerante	Agua (10 °C)

Tabla 4.3: Condiciones de molienda del polvo para todas las aleaciones.

4.2.3 Etapas del proceso

En este apartado se describe cada uno de los pasos seguidos en el proceso del aleado mecánico, siendo igual para todas las moliendas.

Carga y puesta en funcionamiento del molino

Inicialmente se pesa, con la ayuda una balanza marca OHAUS modelo TP4KW (con apreciación de centésimas de gramo), las cantidades de los distintos polvos que van a intervenir en la molienda, así como el ACP (*Tabla 4.1*). La toma y mezclado de muestras de polvos se realiza de acuerdo a lo descrito en el *Apartado 2*.

A continuación, se cierra el molino colocando la tapa con las juntas de goma para lograr el cierre hermético, apretando las tuercas de forma gradual, para que el ajuste sea lo más equilibrado posible. Se vierten las bolas y el ACP en la vasija del molino a través de un orificio en la tapa dispuesto para tal efecto y con la ayuda de un embudo. Primero se introducen la mitad de las bolas, luego el ACP y por último el resto de las bolas. Esto permite que la segunda tanda de bolas arrastre consigo el polvo de ACP depositado en los conductos del molino.

Por último, el conjunto se coloca en el molino y se fija a la altura correcta, teniendo precaución a la hora de ajustar las sujeciones y procurando siempre que el eje del molino quede vertical. También se conecta la refrigeración que no se interrumpirá durante toda la molienda.

Impregnación de las bolas y el interior del molino con el A.C.P

Se pone en funcionamiento el molino, subiendo gradualmente la velocidad hasta 300 rpm y manteniéndola así durante 5 minutos para que las bolas, el eje y las paredes de la vasija se recubran de cera. Transcurrido los 5 minutos, se apaga el molino, reduciendo primero la velocidad hasta 150 rpm.

Molienda

Una vez realizada la impregnación con el ACP se introduce la mezcla de polvos a través de la misma abertura por donde se ha introducido la cera y con la ayuda de un embudo. Se cierra la abertura y se conecta unos segundos el molino a baja revoluciones (150 rpm) para que las vibraciones hagan caer el polvo del conducto de entrada hacia la vasija.

Las moliendas se realizan en atmósfera de argón. Para asegurar la pureza de la atmósfera se realizan al menos tres ciclos de vaciado (*Apartado 3.1, Atmósfera de molienda*). Una vez establecida la atmósfera protectora, se enciende el molino y se eleva la velocidad hasta 500 rpm, manteniéndola constante las horas previstas entre cada parada.

Extracción de muestras

Habrà que realizarla repetidas veces para cada aleación. Una vez que transcurre el intervalo de horas que se ha estipulado para la toma de muestras (*Tabla 4.2*), se baja la velocidad del molino a 150 rpm, se desconecta la entrada de argón y la manguera de vacío y se abre el orificio de entrada de la tapadera. El polvo se deja oxigenar durante 3-5 horas con las tres entradas de la tapadera abierta, a 150 rpm y con la refrigeración conectada. Esto permite evitar la ignición del polvo por una reacción violenta entre el aire y el polvo recién molido.

Pasado este tiempo, se apaga el molino con el interruptor, se desconecta la refrigeración y se desmonta el conjunto del molino. Se retira la tapadera y se vierte el contenido de la vasija sobre un tamiz de 60 mallas (≈ 0.2 mm de apertura), como se puede ver en la figura pepe, cayendo el polvo sobre la bandeja metálica y quedando las bolas sobre el tamiz. A continuación se cierra el conjunto con una tapa y se vibra durante 10 minutos para separar completamente el polvo adherido a las bolas y ayudar a que este caiga en la bandeja de donde se extrae dos viales pequeños de muestra de polvo para su posterior análisis.



Figura 4.6: Tamiz con bolas del molino.

Una vez finalizada la extracción, se vuelve a cerrar el molino con la tapa, se introducen las bolas y el polvo por la apertura y se vuelve a montar el conjunto en el molino. Se cierra por completo la vasija y se repite la operación de vaciado y posterior llenado de argón. Se vuelve a poner en marcha el molino a 500 rpm hasta que transcurra el tiempo indicado para la parada pertinente y extracción de una nueva muestra de polvo.

Por último, se procede a la limpieza del molino.

Rendimiento de la molienda

Es la razón entre el polvo molido (extraído tras la molienda) y el polvo a moler (introducido antes de la molienda), pero para las moliendas que han sido paradas intermitentemente para la extracción de muestras, no tiene mucho sentido controlar el rendimiento de la muestras, ya que la cantidad de polvo que se sustrae en cada parada implica que al final se tenga menos polvo que al principio.

En la figura, se ha realizado un breve esquema de los pasos más importantes detallados con anterioridad.

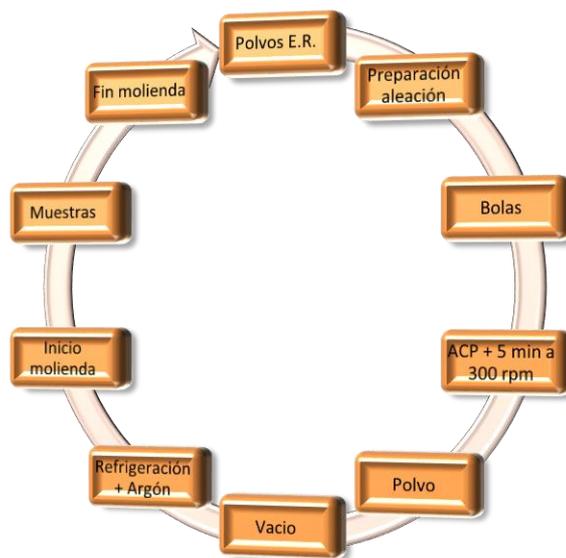


Figura 4.7: Pasos más importantes del proceso de la molienda.

4.2.4 Limpieza del molino

La limpieza de la vasija, rotor y bolas es primordial para no introducir ningún parámetro adicional en la siguiente molienda, derivado de la posible contaminación de los polvos del ensayo anterior. Existen dos tipos de limpiezas: química y mecánica. En este caso, al ser la limpieza mecánica menos violenta que la química y obtener resultados bastante buenos se ha optado por la primera opción. A continuación, se hace una ligera descripción de ambas limpiezas.

Limpieza mecánica

Primero se enjuagan las partes contaminadas con agua para eliminar la máxima cantidad posible de polvo superficial. A continuación, se pone en marcha una molienda sin polvo y con una solución de agua con jabón durante aproximadamente 3 horas y a 300 rotaciones por minuto, es importante citar que en este procedimiento también es necesario conectar la refrigeración al molino, ya que, la solución de agua y jabón no impide el sobrecalentamiento del molino y el correspondiente deterioro que ello conlleva. Si hace falta, se repite el proceso las veces necesarias hasta que el agua salga limpia. Finalmente, se enjuaga con agua y se rocían los utensilios con abundante alcohol etílico y se secan con aire caliente.

Limpieza química

En la limpieza química, la vasija y el rotor se limpian por un lado de forma conjunta y las bolas por otro, usando procedimientos análogos.

Limpieza de vasija y rotor

Se parte de un enjuagado con agua para eliminar el polvo depositado superficialmente, con el fin de que la posterior limpieza química resulte menos reactiva. A continuación, la vasija se llena con una solución de [NaOH] al 5%, y posteriormente, se introduce el rotor. Transcurrido el tiempo necesario para que se haya producido la limpieza de ambos (normalmente, alrededor de una hora), se debe enjuagar nuevamente con agua corriente y rociar los dos utensilios con abundante alcohol etílico, para finalmente secarlos con aire caliente.

Limpieza de las bolas

Las bolas se depositan en un recipiente para ser aclaradas con abundante agua corriente, con lo cual se elimina gran cantidad del polvo adherido, resultando la limpieza química menos violenta. A continuación, se sumergen las bolas en la solución de [NaOH] al 5% durante una hora, y posteriormente, se enjuagan con abundante agua corriente. Finalmente, se deben rociar las bolas con abundante alcohol etílico y secarlas con aire caliente.

4.3 Métodos de análisis de los polvos

El objeto de éste apartado es presentar las distintas técnicas de análisis experimentales que se han empleado para la caracterización estructural y la determinación de la distribución del tamaño de partículas de cada una de las muestras obtenidas en las diferentes moliendas.

Los materiales en forma de polvo pueden ser caracterizados por un elevado número de propiedades. En este sentido, para obtener información básica del polvo, se han realizado, en general, granulometría, estudios morfológicos y microestructurales.

Se describe a continuación aquellas técnicas que son habitualmente empleadas en éste tipo de estudios y que han sido utilizadas en el presente proyecto:

- Granulometría
- Microscopía electrónica de barrido

- Difracción de rayos X

4.3.1 Granulometría láser

Se trata de una técnica para conocer la distribución de tamaño de partículas del polvo proveniente del aleado mecánico.

Multitud de propiedades de los materiales en forma de polvo (como la reactividad química y la fluidez) están afectadas por el tamaño de sus partículas, así como su comportamiento en el procesado pulvimetalúrgico.

El método para la medida del tamaño de partícula mediante difracción láser (low angle laser light scattering) se basa en el hecho de que las partículas dispersan luz en todas direcciones con un patrón de intensidad dependiente de su tamaño.

Su principio de funcionamiento se muestra en la *Figura 4.6* que consiste en atravesar momentáneamente partículas en suspensión mediante la luz colimada de un rayo. Esto causa una difracción de tipo Fraunhofer a lo largo de la sección si las partículas son de mayor tamaño que la longitud de onda de la luz.

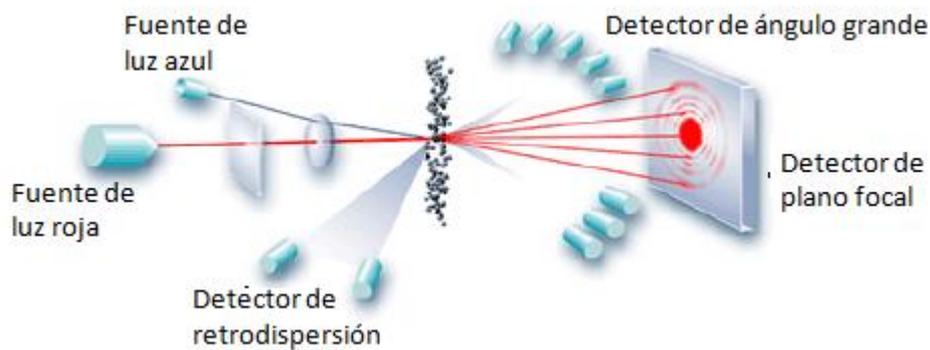


Figura 4.8: Funcionamiento del equipo de granulometría láser.

La intensidad de la luz difractada es proporcional al cuadrado de la medida de la partícula, pero el ángulo de difracción varía inversamente con el tamaño de la partícula. El tamaño de partícula mínimo que el equipo es capaz de medir, viene determinado por la longitud de onda emitida.

Los resultados son tratados mediante un software incorporado al equipo que transforma los datos de intensidad en una distribución aproximada del tamaño de partículas en suspensión.

Para determinación de la granulometría se ha contado con un analizador láser Mastersizer 2000 de MALVERN (*Figura 4.9*). Este equipo dispone de un láser de [He-Ne] para medida de tamaños de partícula grandes, mientras que una fuente de luz azul de 466 nm de longitud de onda proporciona un incremento de la resolución en la región submicrométrica. Esto permite medir con precisión partículas con tamaños entre 0.2 y 2000 μm .



Figura 4.9: Medidor granulométrico Mastersizer 2000.

El proceso seguido para determinar la granulometría de las diferentes muestras de polvo es el siguiente:

- I. Se procede a la puesta a cero del equipo, que consiste en la alineación del haz de luz, una medición del fondo y la introducción del índice de refracción de la muestra en el equipo mediante software.
- II. Se dispersa la muestra en el líquido que se utiliza para la medición. Se ha usado agua corriente. La dispersión se realiza durante 5 minutos y con la ayuda de ultrasonidos y sustancias desfloculantes para deshacer los cúmulos de partículas.
- III. Tras la dispersión, se conecta la muestra al dispositivo agitador-bomba, que pone en movimiento el agua.
- IV. Finalmente, se conecta el láser y, en función de la intensidad y el ángulo de incidencia de la luz recogida por cada uno de los detectores, el software calcula la distribución de tamaños de partículas en la dispersión.

4.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La técnica de microscopía electrónica de barrido proporciona información del grado de homogeneidad de la muestra, la composición de cada fase y las proporciones en que se encuentran cada una. Permite también caracterizar al detalle la morfología de las partículas del polvo resultado de los distintos procesos de molienda.

La imagen de un microscopio electrónico de barrido se forma al incidir un haz de electrones sobre una muestra determinada. Estos electrones emiten una serie de señales que permiten ser transformadas en imágenes o en resultados que proporcionan información acerca de su composición química.

Entre sus principales características se encuentran la alta profundidad de campo, lo cual permite enfocar dos puntos a distinta altura, y su alta resolución de imagen.

La parte principal de un microscopio electrónico de barrido es la columna, que lleva alojados en su interior un cañón de electrones con un filamento que actúa como emisor, un sistema de lentes electromagnéticas encargado de focalizar y reducir el diámetro del haz de electrones, un sistema de barrido que hace que el haz de electrones recorra la superficie de la muestra y varios sistemas de detección: electrones secundarios (SE), retrodispersados (BSE) o de rayos X (EDX) que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra. Además, el microscopio posee diversos sistemas que permiten observar las señales eléctricas procedentes de los detectores, en forma de imágenes en un monitor de TV, fotografía, espectro de elementos, etc.

Los electrones secundarios (SE), son los electrones arrancados a la propia muestra por la acción del haz incidente. La señal correspondiente nos proporciona una imagen topográfica (parecida a la visión del ojo humano) de la superficie estudiada. Permite clasificar las partículas por su morfología en: nodular, dendrítico, acicular, fibroso, hojuela, esferoidal, angular, irregular y granular. Debido a la baja energía de los electrones secundarios, en su viaje hacia el exterior de la muestra van perdiendo energía por diferentes interacciones, de forma que sólo los que están muy próximos a la superficie tienen alguna probabilidad de escapar del material y llegar al detector. Por tanto, la señal de secundarios procede de la misma superficie y de una pequeñísima zona por debajo de ella, en torno a unos pocos nanómetros. Por tanto, la técnica SE-SEM facilita la observación del estado superficial, fundamentalmente, la rugosidad y porosidad superficial.

Los electrones retrodispersados, de mayor energía que los anteriores, provienen del propio haz del microscopio, y tras la interacción con el material varían su energía de manera que, conocida ésta, puede conocerse la naturaleza de la zona del material con la que incide el haz. Esto permite obtener información sobre diferencias de composiciones presentes en la muestra.

El otro detector, de rayos X, captura este tipo de señal procedente de la interacción entre el haz y la muestra, con la que se obtiene un espectro de energías, es decir, un análisis químico elemental de la muestra.

Los estudios de microscopía electrónica de barrido (SEM) se han realizado con un Philips modelo XL-30 (*Figura 4.8*) con dispositivo par EDX (energy dispersive X-ray microanalysis) del CITIUS situado en el campus de Reina Mercedes. Una muestra del polvo es depositada sobre un portamuestra fijándola con una cinta adhesiva conductora de doble cara. Los valores de los parámetros más significativos empleados en el modo operativo SE

fueron: tensión = 20-30 kV; tamaño de spot = 4.2-6.0; magnificación $\leq 8000X$; distancia de trabajo (WD) ≈ 10 mm.

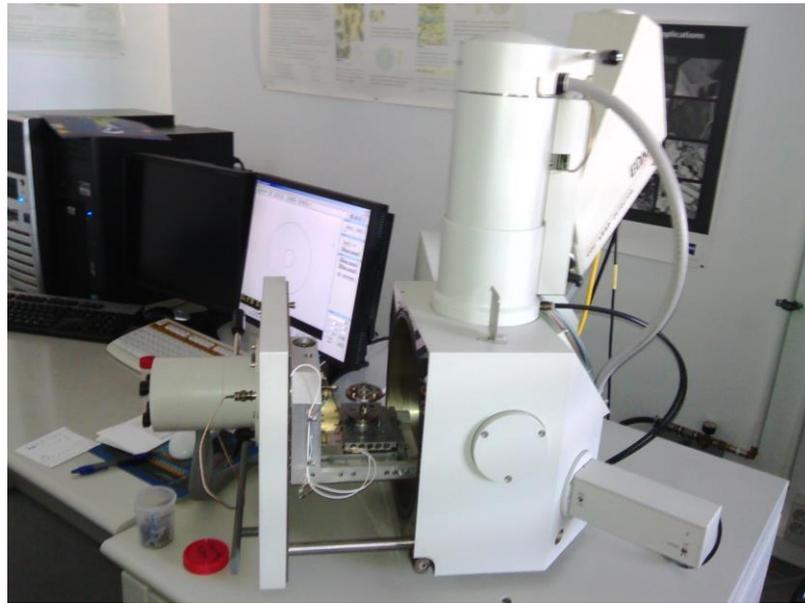


Figura 4.8: Microscopio electrónico de barrido, Philips XL 30.

4.3.3 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica no destructiva ampliamente utilizada para la caracterización de materiales cristalinos y amorfos. Entre sus principales usos se encuentra la identificación de fases policristalinas y amorfas, análisis cuantitativo y cualitativo, y la determinación de imperfecciones estructurales. Además, no requiere preparación de las muestras. Por lo tanto, es un medio adecuado para la caracterización de materiales en polvo amorfos.

El diagrama de difracción de un material viene determinado por el ordenamiento de los átomos constituyentes, de forma que no hay dos compuestos con el mismo difractograma, ya que la estructura cristalina es algo característico de cada material.

Esta técnica de caracterización se basa en el reflejo de la radiación de rayos X en los planos atómicos de un sólido cristalino, así como en las posteriores interferencias. Los planos paralelos de una red cristalina, con índices $\{hkl\}$, están separados entre sí una distancia constante d_{hkl} a lo largo de toda la red (*Figura 4.14*). Los rayos reflejados por planos paralelos producen una interferencia constructiva cuando siguen en fase tras ser reflejados, para lo cual, la diferencia de distancia recorrida debe ser igual a un número entero de veces (n) su longitud de onda (λ). Esta relación queda recogida en la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{Ec. 4.1})$$

La ley de Bragg sólo se cumple para longitudes de onda $\lambda \leq 2d$. Se intuye por tanto, que sólo para determinados valores de θ se satisface dicha condición de interferencia, siendo para estos valores donde el detector puede registrar un aumento de la intensidad en la señal medida de los rayos X.

Los experimentos de rayos X facilitan un registro con una determinada distribución de picos de intensidad, estando relacionada la posición de estos picos, o lo que es lo mismo, el valor de θ , con la separación entre planos d . A partir del análisis de la posición de dichos picos y de sus intensidades relativas, se identifican las distintas fases cristalinas que constituyen el material. Es posible también, a partir de estos registros de intensidades, realizar un estudio cuantitativo de las fases que constituyen el material.

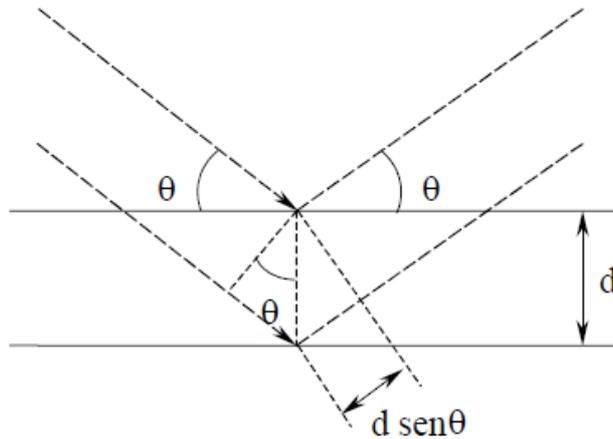


Figura 4.14: Condición de reflexión de Bragg.

Por otra parte, la ley de Bragg indica que en condiciones ideales, la difracción en un cristal de un haz de rayos X paralelo y monocromático, se produce para valores discretos de θ . Sin embargo, en la realidad, y debido tanto a factores instrumentales como al grado de perfección cristalina de la muestra, la difracción se produce en un intervalo angular alrededor de θ , produciendo un ensanchamiento de las líneas. La anchura de los picos debido a factores instrumentales, ancho instrumental, es característico de cada equipo de difracción, e independiente de la muestra analizada. Empleando una muestra estándar, bien cristalizada, puede determinarse el ensanchamiento de los picos debido al equipo de difracción, de modo que al analizar otra muestra cualquiera, puede determinarse el ancho de los picos debido a las imperfecciones cristalinas del material analizado.

En esta investigación, el difractómetro empleado ha sido un D8I-90. Los difractogramas realizados, únicamente para la identificación de fases, se han realizado con un paso de 0.015° y un tiempo de 0.5 segundos.



Figura 4.15: Difractómetro D8I-90.

Para los resultados de difracción de rayos X, después de un eventual tratamiento térmico de los polvos, se ha utilizado el mismo difractómetro con las mismas condiciones de trabajo. El tratamiento térmico se ha llevado a cabo en un horno tubular de alto vacío CARBOLITE HVT 15/50/450 (*Figura 4.16*), en una atmósfera protectora de argón. Los ciclos de calentamiento se han realizado con velocidades de 5 °C/min. Las temperaturas finales de calentamiento han oscilado entre 300 °C y 850 °C. Las temperaturas finales se han mantenido durante tiempos de 60 minutos en todos los casos. El enfriamiento ha sido muy lento en el horno apagado.



Figura 4.16: Horno tubular de alto vacío CARBOLITE HVT 15/50/450 utilizado para calentar a distintas temperaturas el polvo molido, para su posterior estudio de difracción de rayos X.

Capítulo 5

RESULTADOS

5 RESULTADOS

Una vez realizado el procedimiento experimental tal y como se detalló en el capítulo anterior se va a realizar un análisis exhaustivo de los valores obtenidos en los ensayos realizados a cada una de las muestras. Se ha procedido de una forma similar para cada muestra con el objetivo de realizar comparaciones entre cada una de ellas y obtener unas conclusiones finales que justifiquen estos resultados.

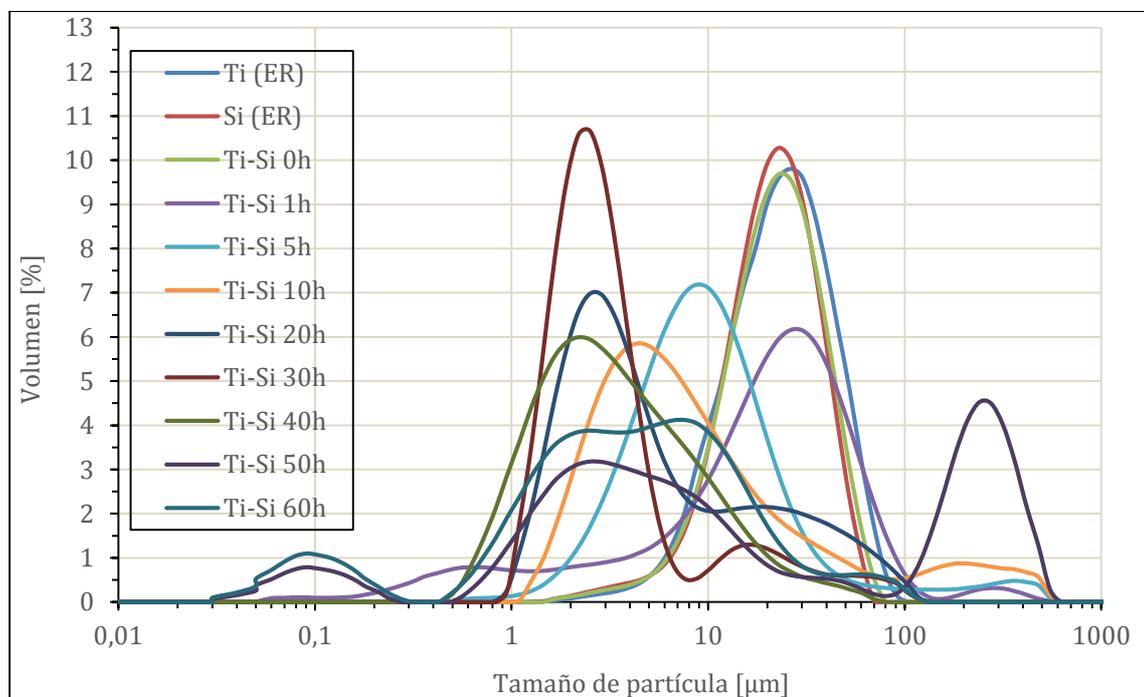
Para cada una de ellas, primeramente se ha realizado un análisis granulométrico con los datos obtenidos en el Mastersizer, complementariamente a esto se describen las imágenes obtenidas en el SEM.

Seguido de esto se ha hecho el estudio de los resultados de los rayos x, tanto a temperatura ambiente como a diferentes temperaturas (350, 650 y 850°C) para algunas de las muestras de cada aleación.

5.1 Aleación $Ti_{60}Si_{40}$

5.1.1 Análisis granulométrico

Los resultados obtenidos para la aleación de $Ti_{60}Si_{40}$ mediante el equipo de difracción laser son los que se muestran en la *Gráfica 5.1*



Gráfica 5.1: Granulometría de la aleación $Ti_{60}Si_{40}$ obtenida por un equipo de difracción láser

En esta gráfica cada una de las curvas representadas corresponde al análisis granulométrico de las muestras extraídas durante la molienda, las distintas horas de extracción se pueden observar en la leyenda de la misma.

En el proceso de aleado mecánico tenemos dos factores fundamentales, uno es la soldadura y el otro es la fragmentación. Puede predominar uno u otro, en función de diferentes factores. Las partículas que se sueldan son las dúctiles y las que se fragmentan son las frágiles.

En los primeros minutos o a veces incluso las primeras horas el factor predominante es la soldadura, ya que, los metales puros son dúctiles. Estos metales introducidos inicialmente se van deformando plásticamente hasta que finalmente tenemos una partícula constituida por una mezcla de ambos elementos. Esta unión tiene como consecuencia un aumento del tamaño medio de partícula, lo cual explica que para la curva de 1 hora, ésta se encuentre desplazada ligeramente hacia la derecha con respecto a las curvas para cada elemento en estado de recepción (0 horas).

La deformación plástica producida por el impacto de las bolas con el polvo provoca en éste un endurecimiento (endurecimiento por deformación), éste no es el único factor que provoca este fenómeno; pues el ACP también lo potencia, incluso el carbono contenido en la vasija, aunque esto es inevitable. Al añadir ACP la velocidad de endurecimiento aumenta, es decir, al ir disminuyendo la ductilidad del material evitamos en cierta medida el soldamiento del polvo en las bolas, eje y vasija, aumentando así el rendimiento de la molienda.

Es necesario buscar un compromiso con la cantidad de ACP añadido, ya que de añadir demasiado se estaría contaminando la muestra objetivo, no pudiendo así evaluar las propiedades que se buscan investigar de estas aleaciones. En nuestro caso, como ya se comentó en capítulos anteriores, para determinar la cantidad de ACP añadida se ha recurrido a investigaciones realizadas en el mismo grupo de investigación.

Una vez alcanzado el equilibrio entre soldadura y fractura, ni aumenta ni disminuye el tamaño medio de partícula; a partir de aquí comienza a predominar la fragmentación por lo que la curva se va desplazando hacia la izquierda en la gráfica, ya que, está disminuyendo el tamaño medio de partícula. Si se observa de nuevo la *Gráfica 5.1* se puede ver que esta tendencia es la que describe el comportamiento de las curvas desde las 5 hasta las 40 horas.

La dureza va aumentando pero llega un punto que aumenta muy lentamente porque pierden capacidad los diferentes tipos de endurecimiento y se van fragmentando cada vez con menos velocidad. Al chocar dos bolas entre sí y ser las partículas muy pequeñas el efecto del choque no es tan efectivo porque éstas se encuentran físicamente unidas entre ellas y la energía superficial suministrada a cada partícula individual es menor; lo que ocurre es un desplazamiento relativo de partículas.

A priori, las curvas de 50 y 60 horas parecen seguir otra pauta, pero lo que está ocurriendo es que debido al pequeño tamaño de estas partículas se han formado aglomeraciones, que no han sido posible separar por ultrasonido, y el equipo de medida por difracción láser identifica a éstas como una única partícula de un tamaño mucho mayor, si se observa la figura pepe se puede comprobar este fenómeno.

5.1.2 Análisis morfológico

En las siguientes figuras se muestran las micrográficas realizadas con el microscopio óptico de barrido (SEM). Para las primeras horas se ha hecho tanto BSE (Back-Scattered Electrons o electrones retrodispersados) como SE (Secondary Electrons o electrones secundarios).

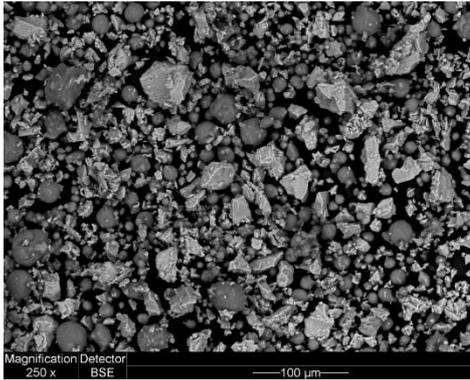
En el primero, el objetivo es distinguir el tipo de partículas; pues las partículas con mayor peso atómico presentan un tono más claro, en cambio, las partículas con un peso atómico inferior se representan con un tono más oscuro.

El SE nos sirve para observar de una forma más clara la morfología de las partículas.

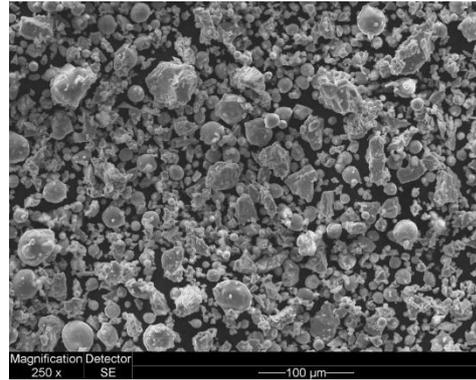
Teniendo en cuenta todos estos conceptos, se ha procedido de manera análoga en el resto de aleaciones, obviando ya esta pequeña introducción.

Para la aleación de Titanio y Silicio se ha obtenido:

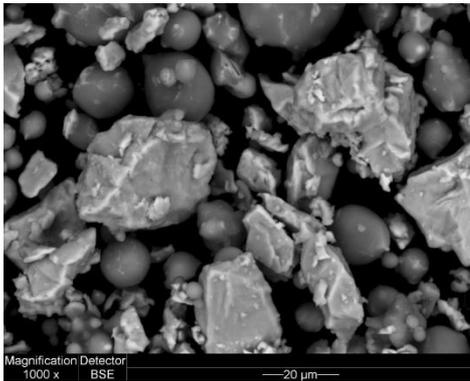
0 horas, 250x (BSE)



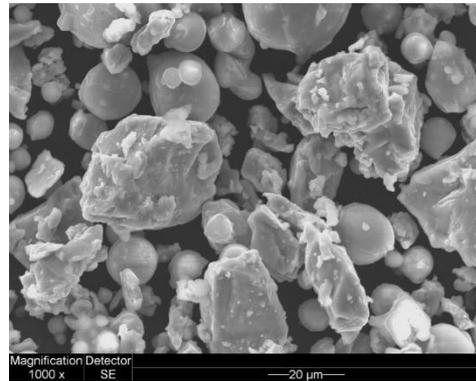
0 horas, 250x (SE)



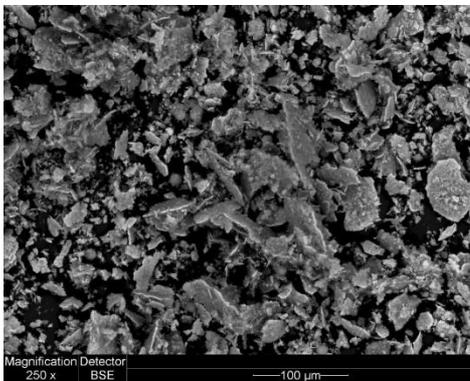
0 horas, 1000x (BSE)



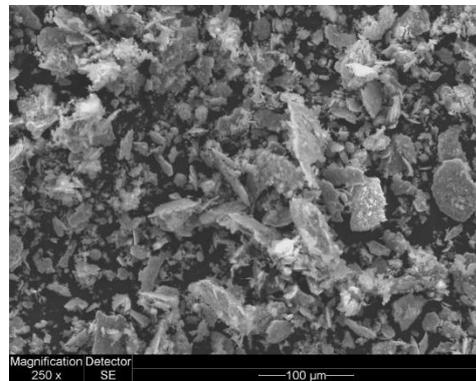
0 horas, 1000x (SE)



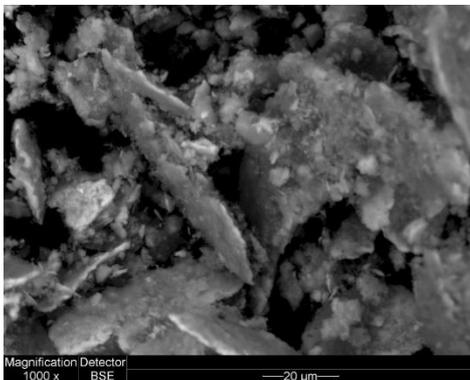
1 hora, 250x (BSE)



1 hora, 250x (SE)



1 hora, 1000x (BSE)



1 hora, 1000x (SE)

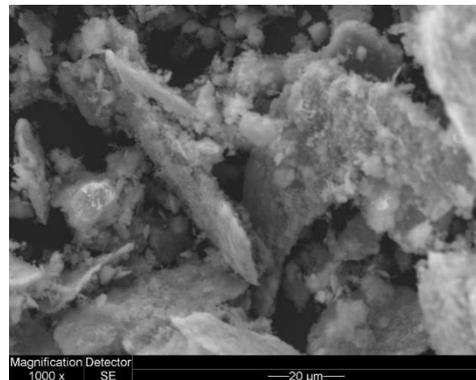
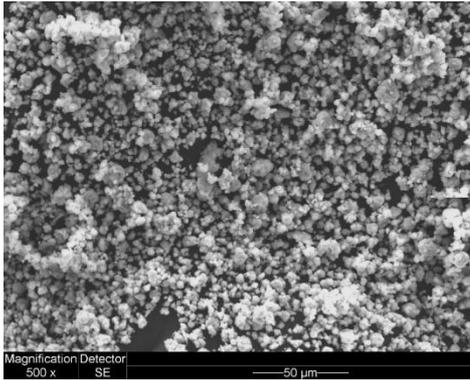
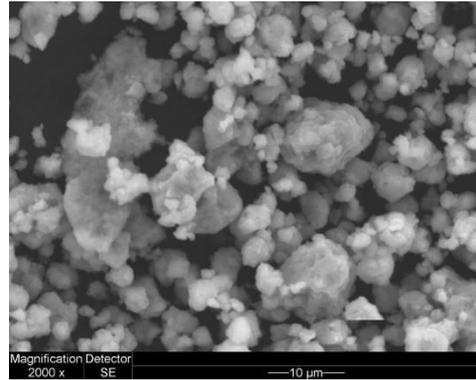


Figura 5.1: Micrografías SEM de la aleación $Ti_{60}Si_{40}$ molida hasta 1 hora.

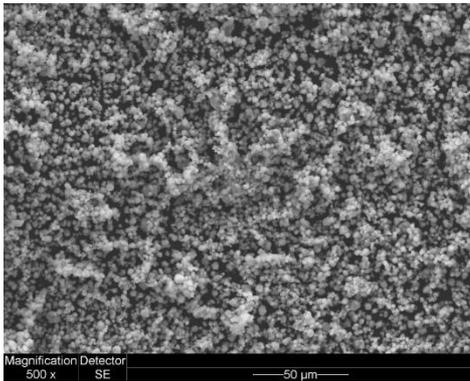
5 horas, 500x (SE)



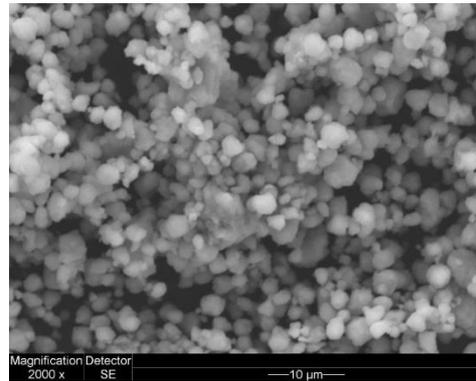
5 horas, 2000x (SE)



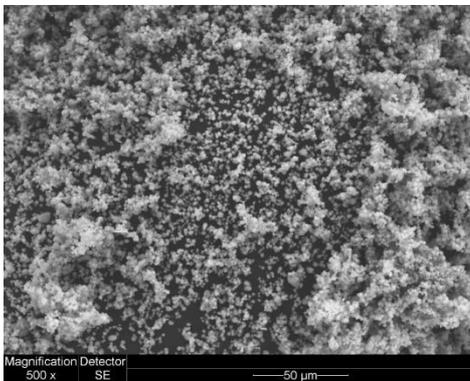
10 horas, 500x (SE)



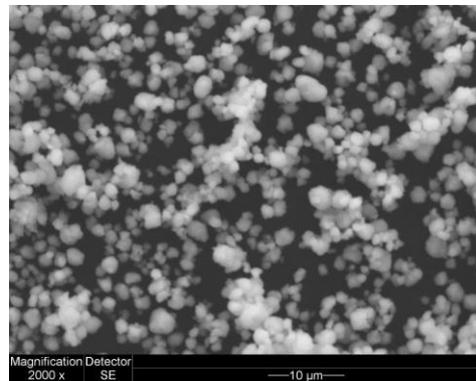
10 horas, 2000x (SE)



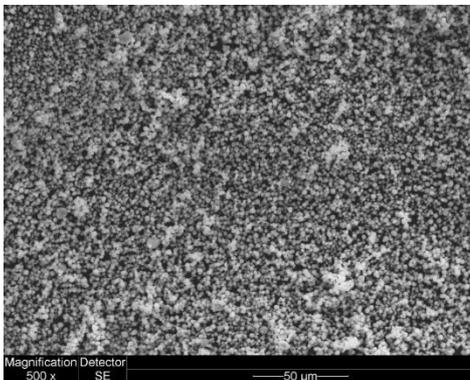
20 horas, 500x (SE)



20 horas, 2000x (SE)



30 horas, 500x (SE)



30 horas, 2000x (SE)

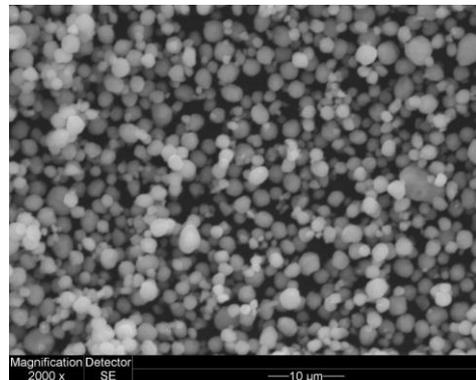


Figura 5.2: Micrografías SEM de la aleación $Ti_{60}Si_{40}$ molida de 5 a 30 horas.

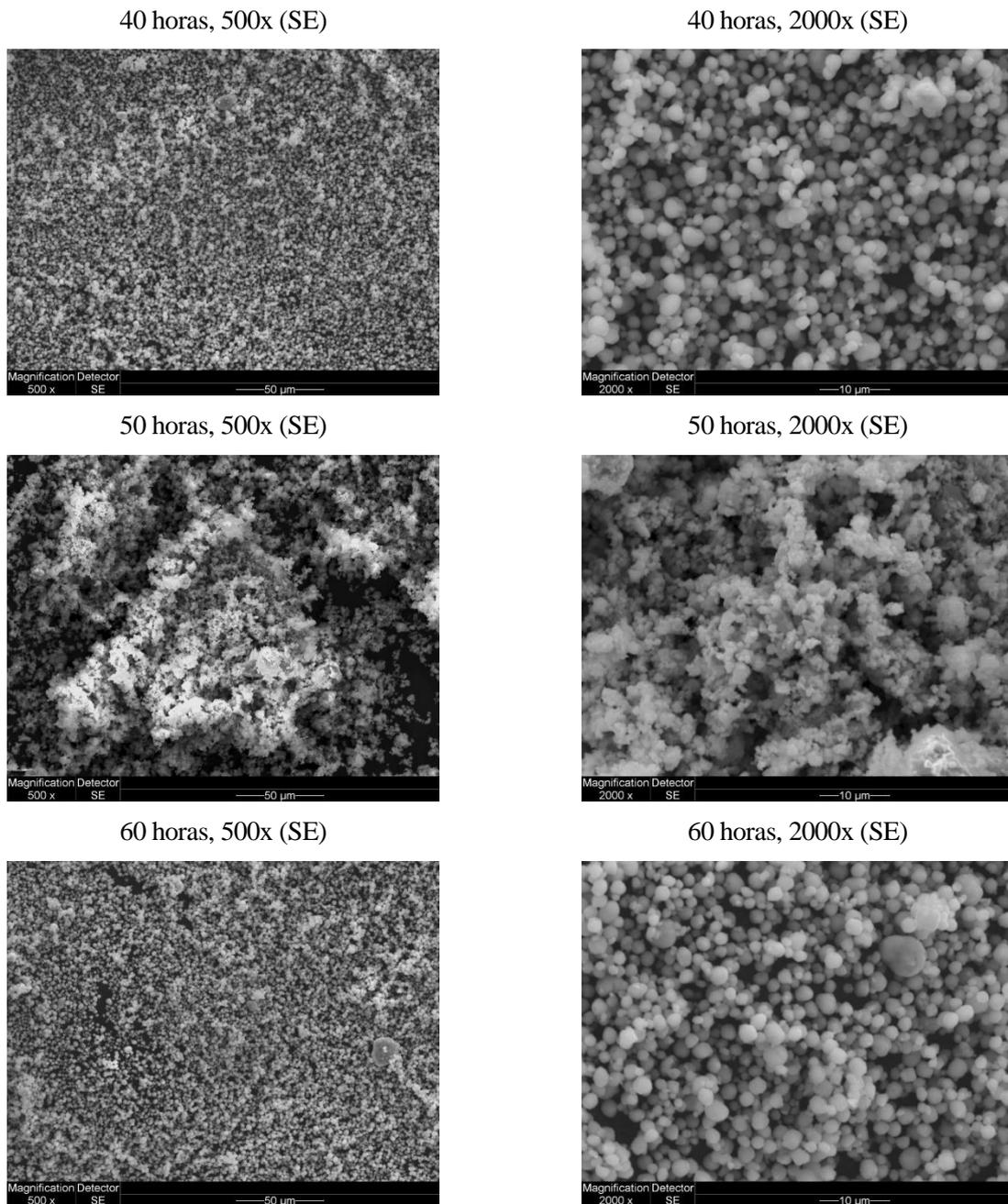


Figura 5.3: Micrografías SEM de la aleación $Ti_{60}Si_{40}$ molida de 40 a 60 horas.

Si nos fijamos en la *Figura 5.1* en las 4 primeras imágenes, correspondientes a 0 horas, se distingue claramente la composición del polvo en E.R. En este caso las partículas más oscuras (las de menor peso molecular) corresponden al Silicio, siendo las más claras de Titanio. Si comparamos estas micrografías con las realizadas en los polvos individualmente en E.R. se ve como coinciden (*Figura 3.3* *Figura 3.6*) **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**

Siguiendo en esta misma figura, las 4 siguientes micrografías, correspondientes a 1 hora, las partículas aquí presentes tienen una estructura mucho más aplanada. Esto es debido al efecto de la deformación plástica. Así mismo, estas mismas partículas ya no presentan distintos tonos claramente diferenciables sino que aparecen con un tono intermedio mucho más homogéneo, este fenómeno es consecuencia de la soldadura que se ha producido entre distintos elementos.

En la *Figura 5.2*, las micrografías aquí representadas siguen todos unos patrones muy similares. Al aumentar

las horas de molienda, aparecen un mayor número de partículas (disminuye el tamaño de éstas) cada vez más redondas como consecuencia de la fragmentación.

Por último, en la *Figura 5.3*, las dos primeras imágenes continúan la misma tendencia que en la figura anterior, en cambio, en las cuatro siguientes imágenes aparecen bastantes aglomeraciones de partículas muy pequeñas, pero al igual que antes, el tamaño de las partículas cada vez es más pequeño y redondeado.

Es importante citar, que el tamaño de partícula para cada muestra de la aleación coincide aproximadamente con los obtenidos mediante el análisis granulométrico por difracción láser, lo cual es bastante lógico, al tratarse de las mismas muestras y ser éstos ensayos complementarios.

5.1.3 Difracción de rayos X

Para analizar la evolución microestructural a medida que se aumentan las horas de molienda en la aleación se ha usado la difracción por rayos X. Estos análisis han sido realizados en el CITIUS (Centro de Investigación Tecnológica e Innovación de la Universidad de Sevilla) por técnicos especializados, ya que no se disponía de este equipo en nuestras instalaciones. Éstos técnicos nos han proporcionado los datos obtenidos en el equipo de difracción de rayos X.

Usando el software EVA, se ha adquirido la plantilla para determinar a que elemento corresponde cada pico de amplitud en el difractograma (*Figura 5.4* y *5.5*). Para las posteriores aleaciones estudiadas en este escrito se ha seguido un procedimiento similar para analizar los datos proporcionados por el equipo de rayos X, es por ello, que se procederá directamente a comentar los resultados obtenidos.

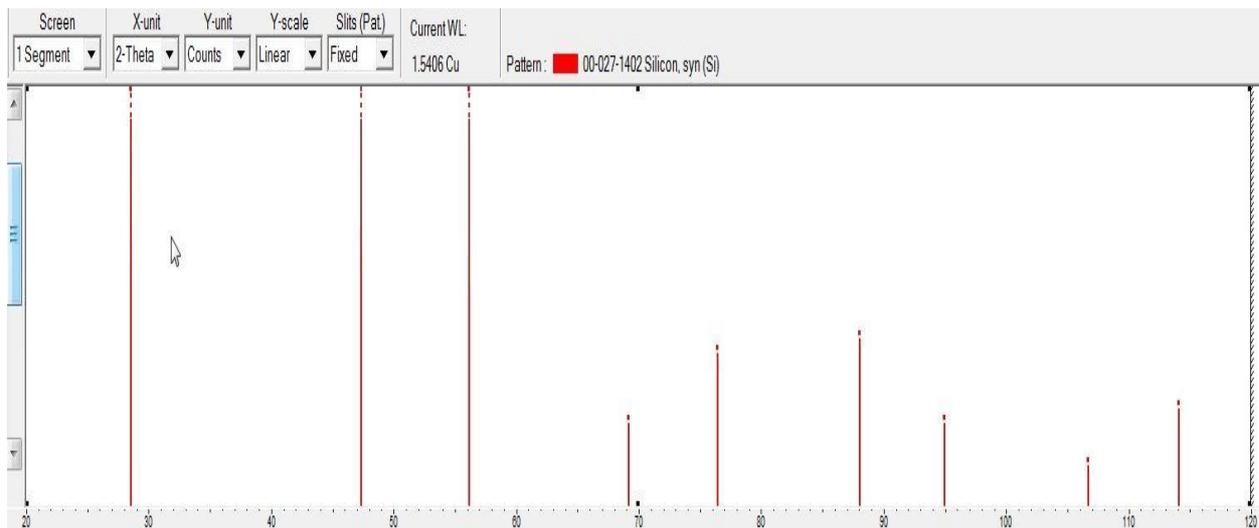


Figura 5.4: Plantilla de picos de amplitud para el análisis de la difracción por rayos X para el Silicio.

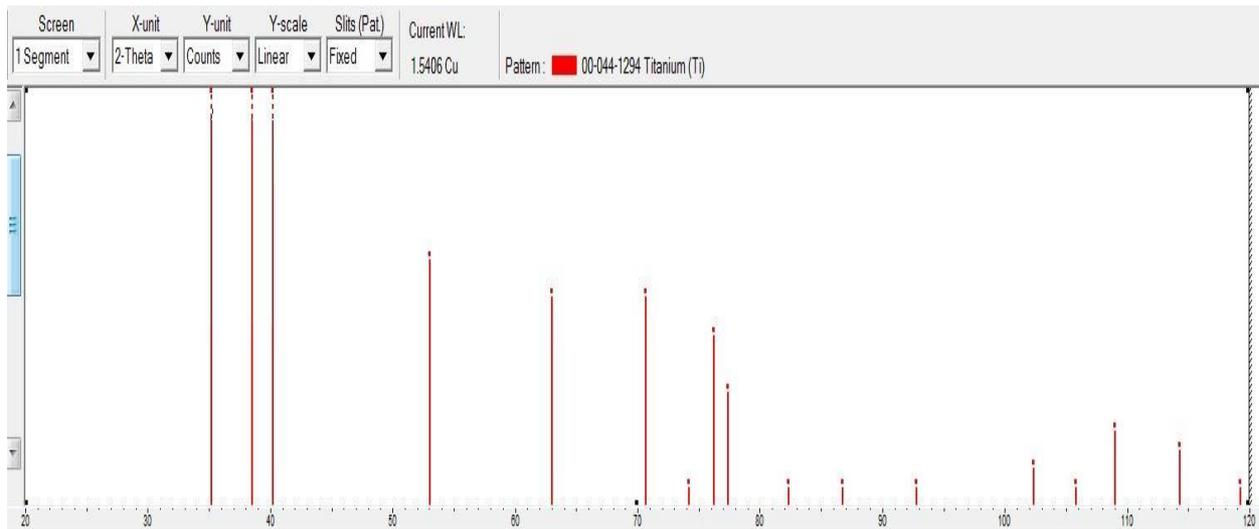


Figura 5.5: Plantilla de picos de amplitud para el análisis de la difracción por rayos X para el Titanio.

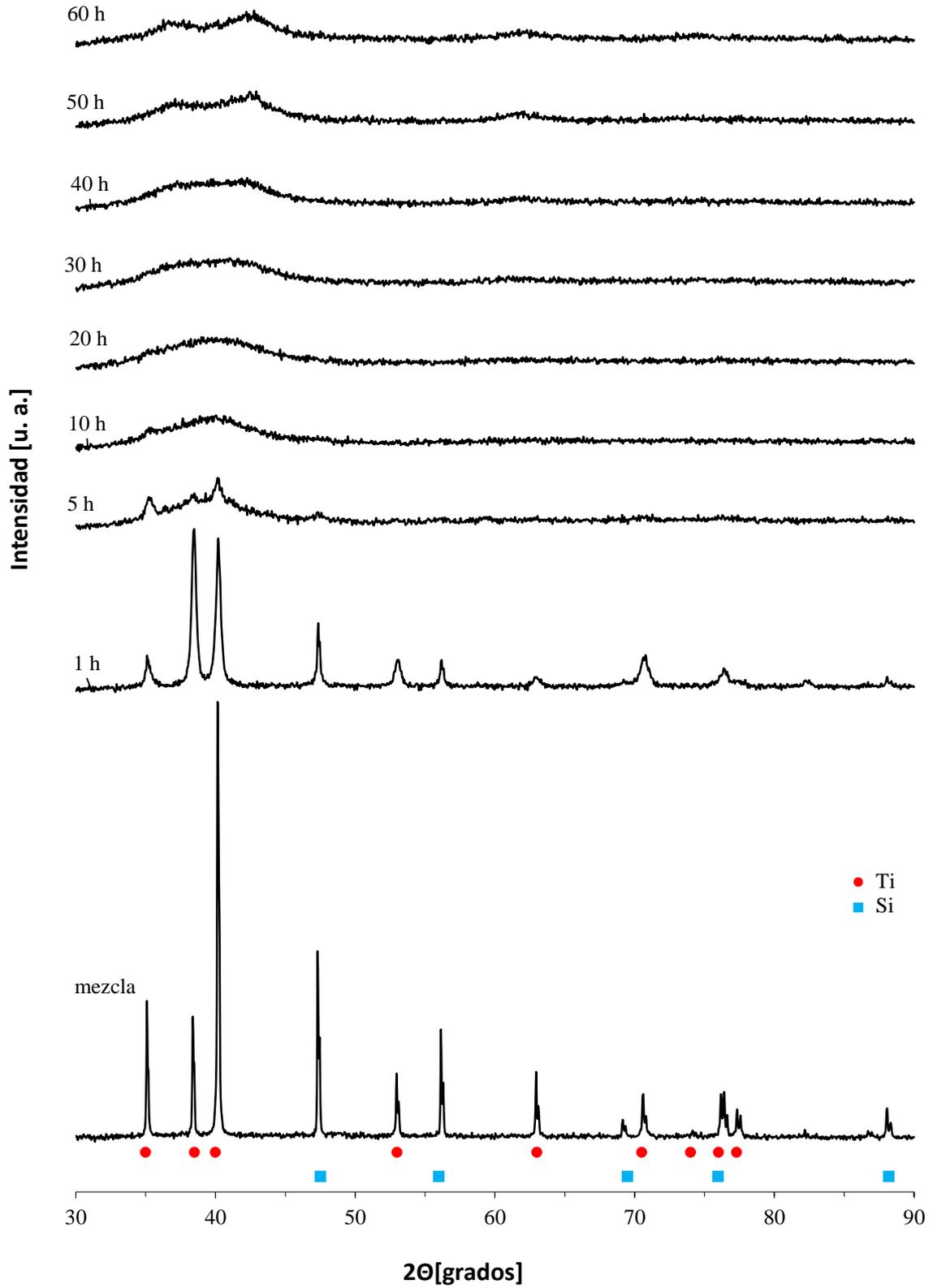
Asociando los datos de estas plantillas con los obtenidos en el equipo de difracción de rayos X se ha obtenido la composición de cada pico, esto se puede observar en la *Gráfica 5.2*. Hay que tener en cuenta que en la mezcla de partida sólo se puede tener Titanio o Silicio puro, ya que únicamente se ha homogeneizado la mezcla.

En las primeras horas lo que ocurre es que disminuye la intensidad de los picos de los polvos en E.R., este fenómeno se da porque se está formando una solución sólida y está disminuyendo el tamaño de grano, al disminuir este aumenta la resistencia mecánica.

A partir de las 5 horas se observa que los picos de intensidad disminuyen notablemente (esto indica que está desapareciendo la estructura cristalina).

Como se puede observar, en el intervalo de 10 a 40 horas ya no se puede apreciar ningún pico de intensidad, esto es consecuencia de la formación de una fase amorfa y/o nanocristalina. Con este ensayo no podemos determinar cuál de las dos se trata, para saberlo habría que recurrir a un TEM (Transmission Electron Microscopy o Microscopio óptico de transmisión) pero esto queda fuera del alcance de este proyecto. La difracción con rayos x es un ensayo rápido y sencillo que nos proporciona una muy buena primera impresión de la posibilidad de existencia de fase amorfa.

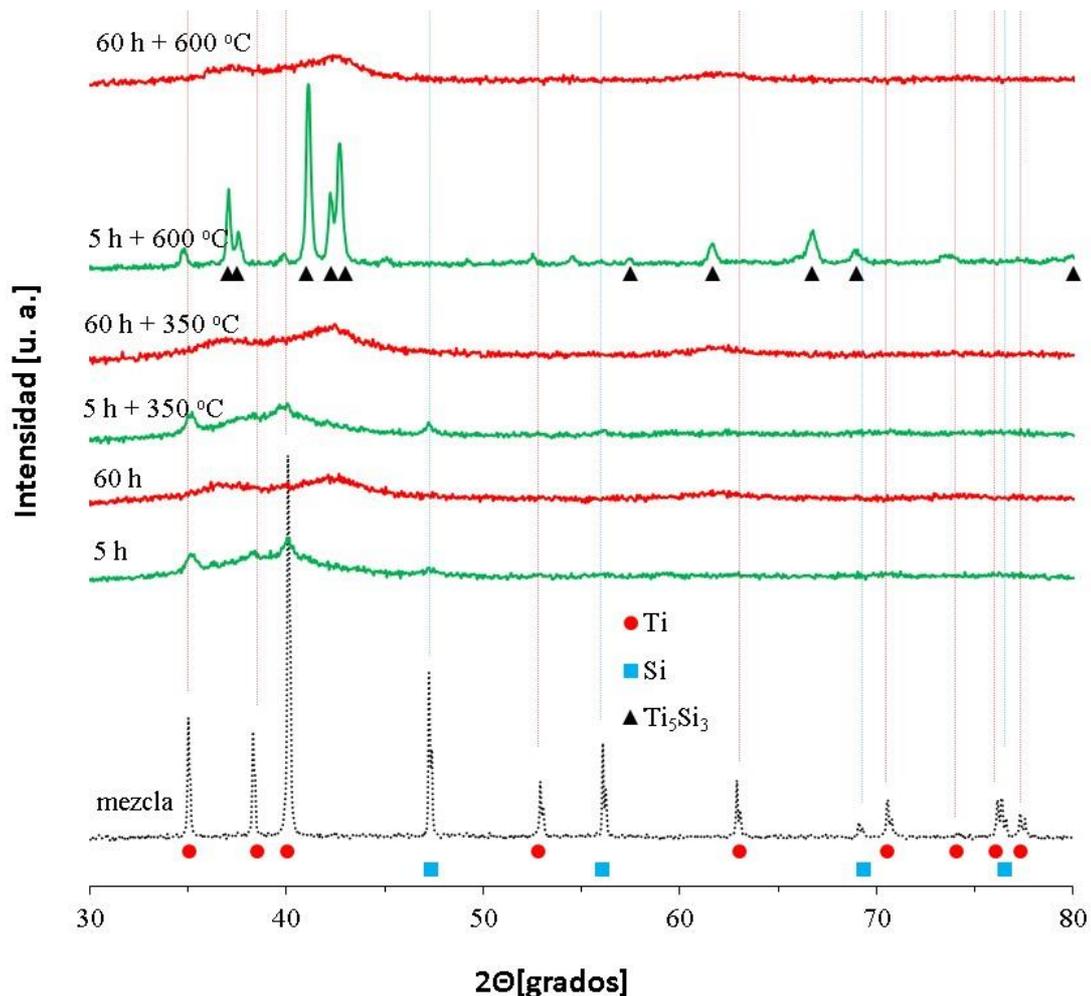
Por último, en las muestras de 50 y 60 horas se intuye cómo vuelven a aparecer picos de intensidad, éstos son picos precursores de una solución sólida o un compuesto intermetálico. A priori parece que no es conveniente aumentar la molienda más de 40 horas, aunque para saberlo a ciencia cierta habría que usar el TEM para determinar la existencia o no de fase amorfa. De no ser así, habría que seguir moliendo y ver si la evolución de éstos es hacia una fase amorfa o nanocristalina.



Gráfica 5.2: Difractograma correspondiente a la aleación $\text{Ti}_{60}\text{Si}_{40}$ y temperatura ambiente.

5.1.4 Difracción de rayos X tras tratamiento térmico

Una vez realizado el tratamiento térmico pertinente y procesados los datos obtenidos de una forma análoga a la anterior (XRD a T_{Ambiente}), se presenta la siguiente gráfica:



Gráfica 5.3: Difractograma correspondiente a la aleación $\text{Ti}_{60}\text{Si}_{40}$ con tratamiento térmico

La primera línea corresponde a la mezcla en E.R y temperatura ambiente, siendo la segunda y tercera las pertenecientes a las muestras de 5 h y 60h, respectivamente, a temperatura ambiente. Éstas sólo se han tomado como referencia, no estando incluidas en el ensayo por tratamiento térmico.

Para la muestra de 5 horas y 350°C empiezan a aparecer pequeños picos, éstos pertenecen a estructuras cristalinas y/o nanocristalinas de Titanio o Silicio, como se observa en la misma gráfica. Esta misma mezcla a 600°C evoluciona de una forma totalmente distinta pues aparecen nuevos picos de intensidad pertenecientes a un compuesto intermetálico, concretamente el Ti_5Si_3 . En el diagrama de equilibrio de fases (*Figura 5.6*) se contempla como éste compuesto pertenece a la composición y temperatura usada.

En cambio, la muestra de 60 horas y 350°C no tiene ningún cambio apreciable con respecto a la misma muestra a temperatura ambiente, igual ocurre con la misma a 600°C. Aquí, al igual que ocurriría con los XRD a 25°C, habría que usar TEM para estudiar a qué se deben los pequeños picos que aparecen.

Lo deseado en nuestro caso es que las curvas no cambien al aplicarle un aumento de temperatura, ya que, como se explicó en el apartado de bases teóricas, al fabricar el elemento deseado a través de éstos polvos hay que aplicarle un tratamiento térmico, por tanto, es necesario que al aumentar la temperatura de éste no se formen nuevas fases.

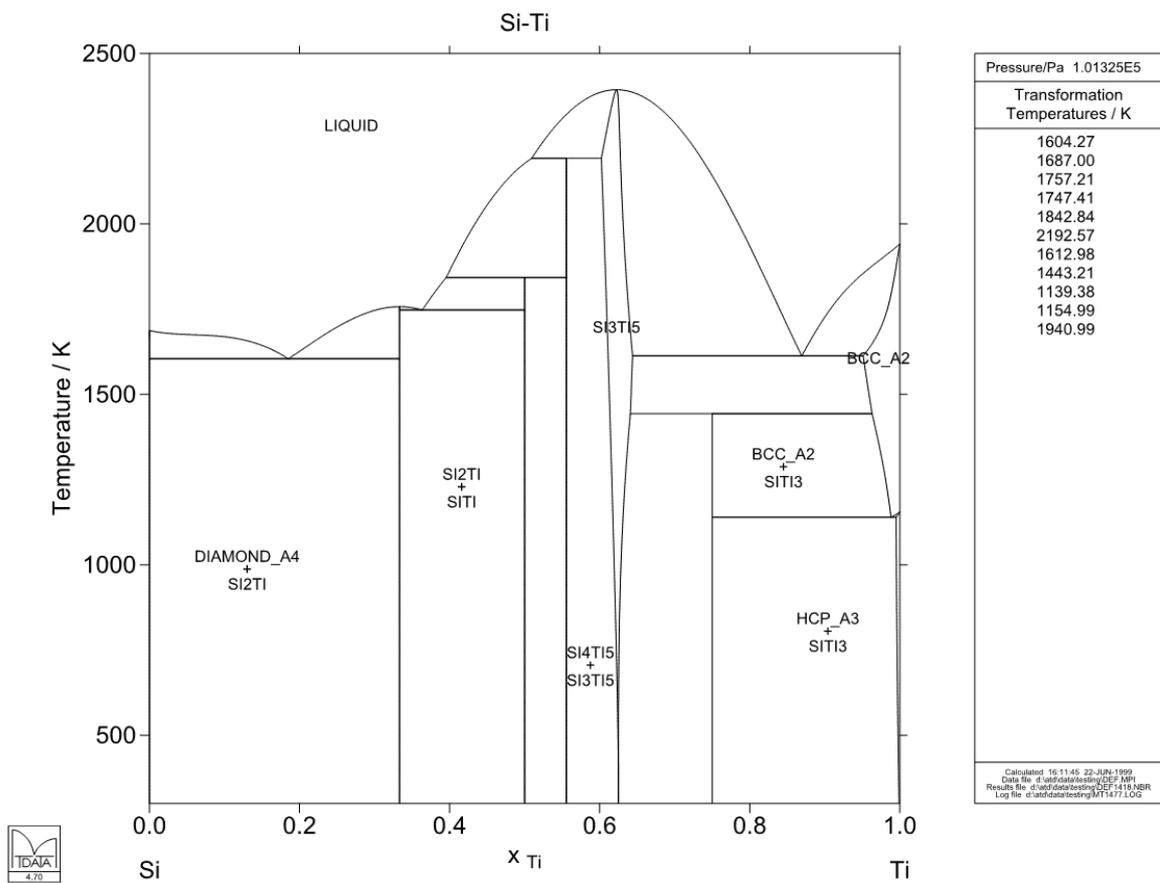
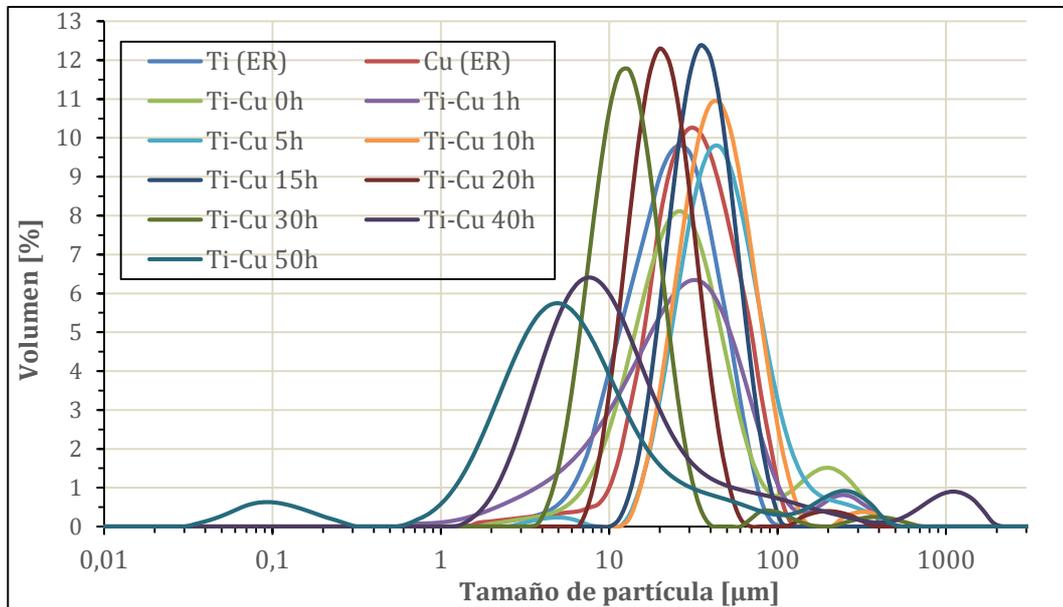


Figura 5.6: Diagrama de equilibrio de silicio y titanio

5.2 Aleación $Ti_{80}Cu_{20}$

5.2.1 Análisis granulométrico

Los resultados obtenidos para la aleación de $Ti_{80}Cu_{20}$ con el equipo Mastersizer 2000 de difracción láser son los que se muestran en la *Gráfica 5.4*.



Gráfica 5.4: Granulometría de la aleación $Ti_{80}Cu_{20}$ obtenida por un equipo de difracción láser

Al igual que en la muestra anterior, esta gráfica representa cada una de las curvas correspondientes al análisis granulométrico de las muestras extraídas durante la molienda, las distintas horas de extracción se pueden observar en la leyenda de la misma.

El mecanismo de soldadura y fragmentación ocurre de una forma análoga que en la muestra de $Ti_{60}Si_{40}$, por tanto, aquí se ha procedido directamente a la discusión de resultados obtenidos, sin realizar éste análisis previo. Igual se hará con las muestras que preceden a ésta.

Si se miran las curvas pertenecientes al polvo en E.R. para el Cobre y el Titanio, curva roja y celeste, respectivamente, se puede comprobar que éstas se encuentran ligeramente más desplazadas a la izquierda que la curva correspondiente a una hora de molienda, curva morada. Esto es debido al predominio de la soldadura frente a la fragmentación del polvo. Ésta última curva presenta una campana notablemente más achatada que las otras dos, ya que, debido a las continuas soldaduras y fracturas la muestra presenta un rango más amplio de tamaños de partículas.

En las siguientes horas de molienda, hasta llegar a 15, las curvas se vuelven mucho más puntiagudas, en este caso el dominio de la soldadura es cada vez menor y las partículas más grandes se van fragmentando, consiguiéndose así un rango de tamaños cada vez más pequeño, es decir, un tamaño de partícula mucho más homogéneo.

Para las curvas referentes a 20 y 30 horas, color burdeos y verde oscuro, respectivamente, se tiene ya un dominio claro de la fragmentación, pues se van desplazando notablemente hacia la izquierda, manteniendo ese rango relativamente pequeño de tamaños.

Como se explicó en el punto anterior, la dureza va aumentando hasta llegar a un punto que aumenta muy lentamente. Esto es lo que sucede para las curvas de 40 y 50 horas, aunque el tamaño medio de partícula es más pequeño con respecto a las anteriores, se tiene un intervalo de tamaños más grande. Esto último también es debido a que se produce un aglomerado de partículas por su pequeño tamaño y el ultrasonido del mastersizer no es capaz de separar. Esto se observa mejor en el apartado siguiente.

5.2.2 Análisis morfológico

Si nos fijamos en la *Figura 5.7* en las 4 primeras imágenes, correspondientes a 0 horas, se distingue claramente la composición del polvo en E.R. En este caso las partículas más oscuras (las de menor peso molecular, 47,867 uma) corresponden al Titanio, siendo las más claras de Cobre (con un peso molecular de 63,546 uma. estas micrografías coinciden en tamaño y forma con las realizadas en los polvos individualmente en E.R.

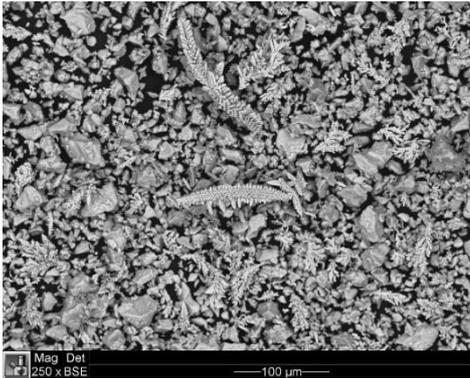
Se puede observar que las partículas de cobre, además de tener un mayor tamaño, presentan una forma dendrítica, como ya se comentó en el apartado de materiales, ésta fruto del procedimiento obtenido para la fabricación de este polvo.

Siguiendo en esta misma figura, las 2 siguientes micrografías, correspondientes a 1 hora, las partículas aquí presentes tienen una estructura mucho más aplanada. Esto es debido al efecto de la deformación plástica. Así mismo, estas mismas partículas ya no presentan distintos tonos claramente diferenciables sino que aparecen con un tono intermedio mucho más homogéneo, este fenómeno es consecuencia de la soldadura que se ha producido entre distintos elementos. Además de esto, el cobre ha perdido por completo su forma dendrítica.

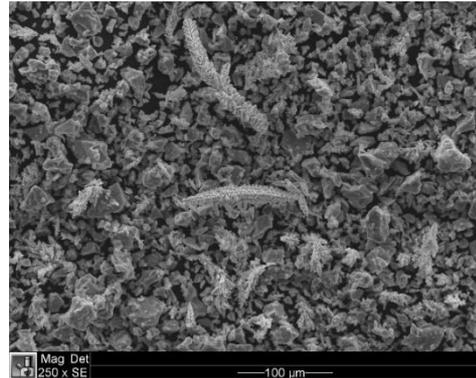
Las dos últimas micrografías de esta misma figura presentan ya una forma mucho más redonda y homogénea, siendo prácticamente imposible distinguir un elemento de otro. Está claro que aquí ya hay otro factor dominante, la fragmentación.

En la siguiente figura, *Figura 5.8*, las primeras 6 imágenes aquí representadas siguen todas unos patrones muy similares. Al aumentar las horas de molienda, aparecen un mayor número de partículas (disminuye el tamaño de éstas) cada vez más redondas como consecuencia de la fragmentación. Las dos últimas micrografías de esta misma figura siguen en la misma línea, pero aquí ya empiezan a aparecer ciertas aglomeraciones (por el tamaño tan pequeño de las partículas), siendo esta tendencia la que se repetirá en la siguiente *Figura 5.9*, aunque éstas con aglomeraciones más pronunciadas.

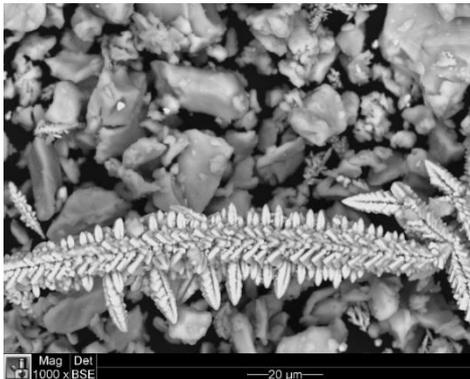
0 horas, 250x (BSE)



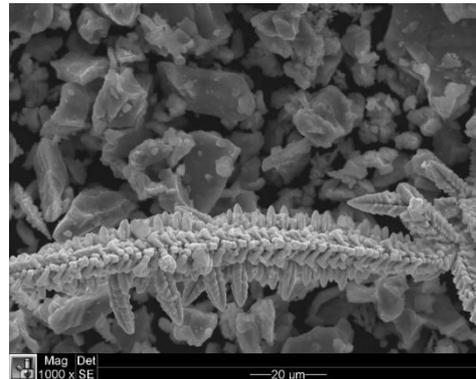
0 horas, 250x (SE)



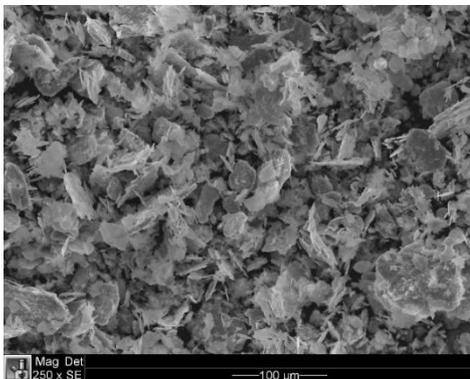
0 horas, 1000x (BSE)



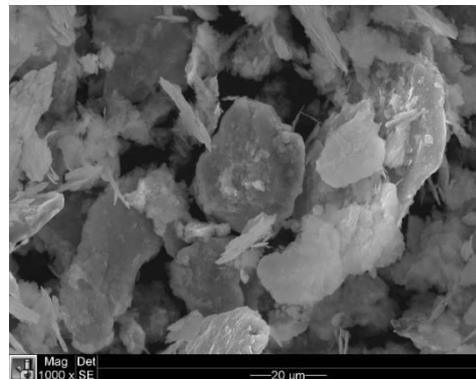
0 horas, 1000x (SE)



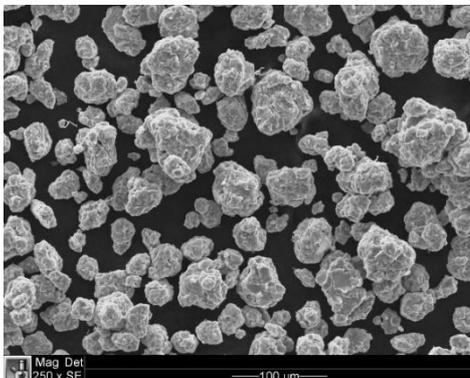
1 hora, 250x (SE)



1 hora, 1000x (SE)



5 hora, 250x (SE)



5 hora, 1000x (SE)

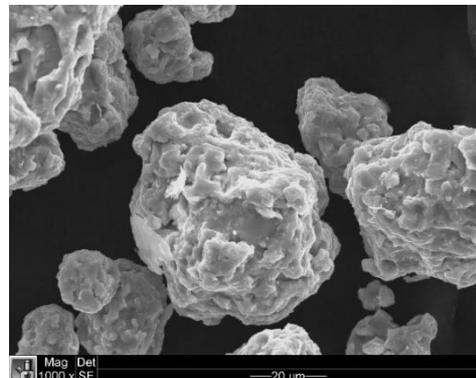
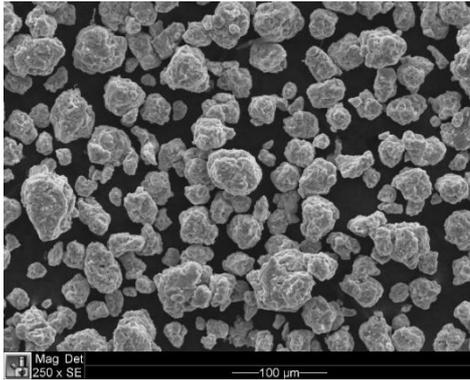
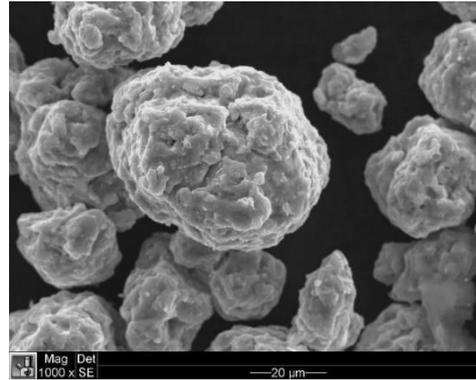


Figura 5.7: Micrografías SEM de la aleación $Ti_{80}Cu_{20}$ molida hasta 5 hora.

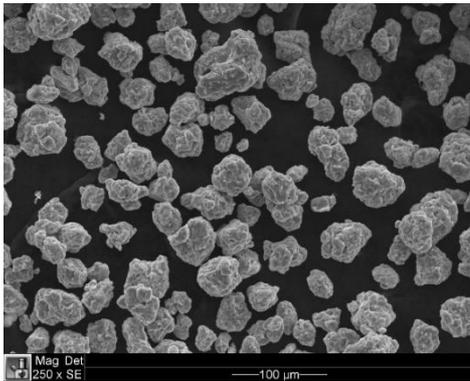
10 horas, 250x (SE)



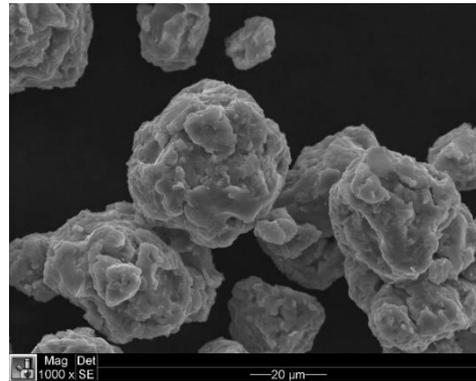
10 horas, 1000x (SE)



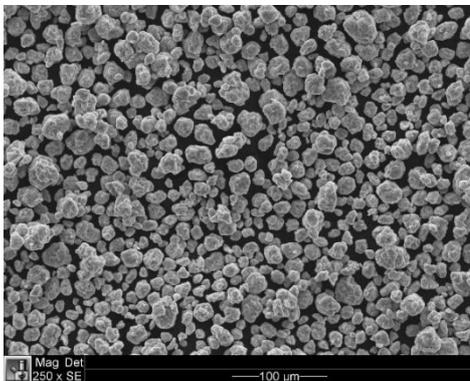
15 horas, 250x (SE)



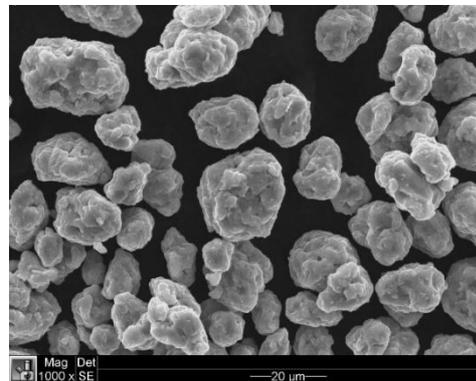
15 horas, 1000x (SE)



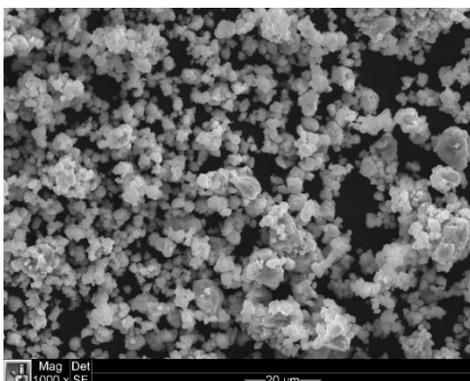
20 horas, 250x (SE)



20 horas, 1000x (SE)



30 horas, 1000x (SE)



30 horas, 4000x (SE)

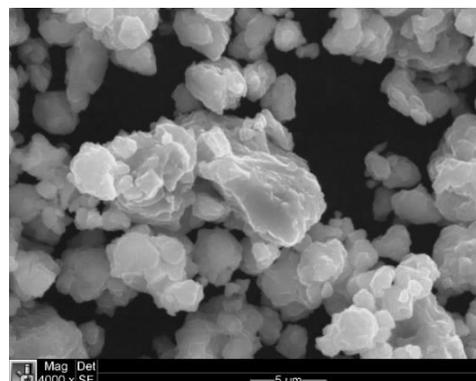
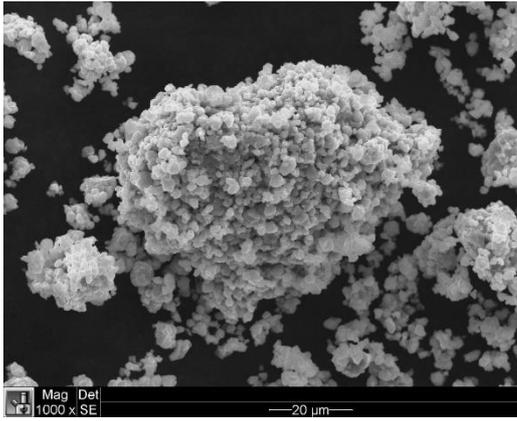
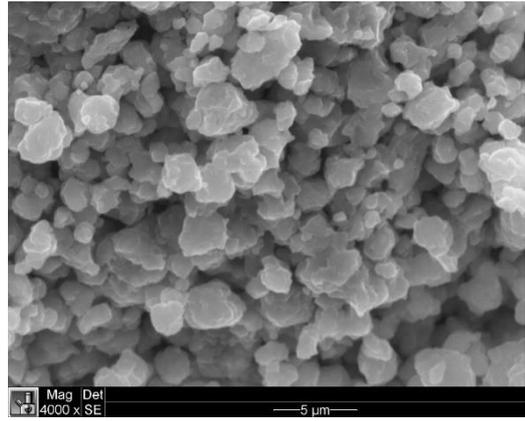


Figura 5.8: Micrografías SEM de la aleación $Ti_{80}Cu_{20}$ molida de 10 a 30 horas.

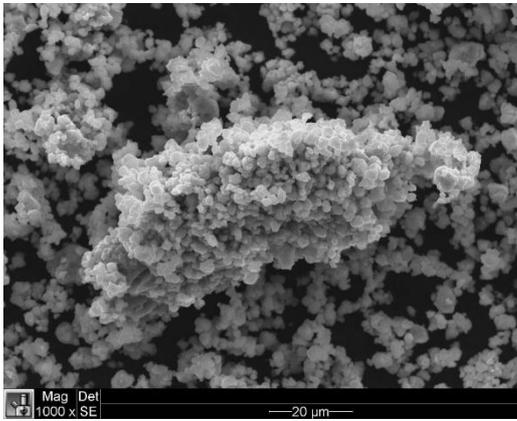
40 horas, 1000x (SE)



40 horas, 4000x (SE)



50 horas, 1000x (SE)



50 horas, 4000x (SE)

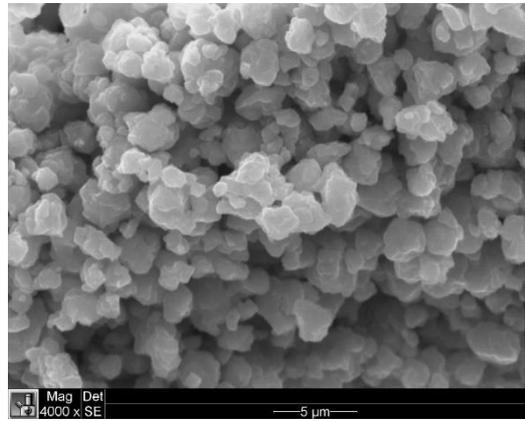
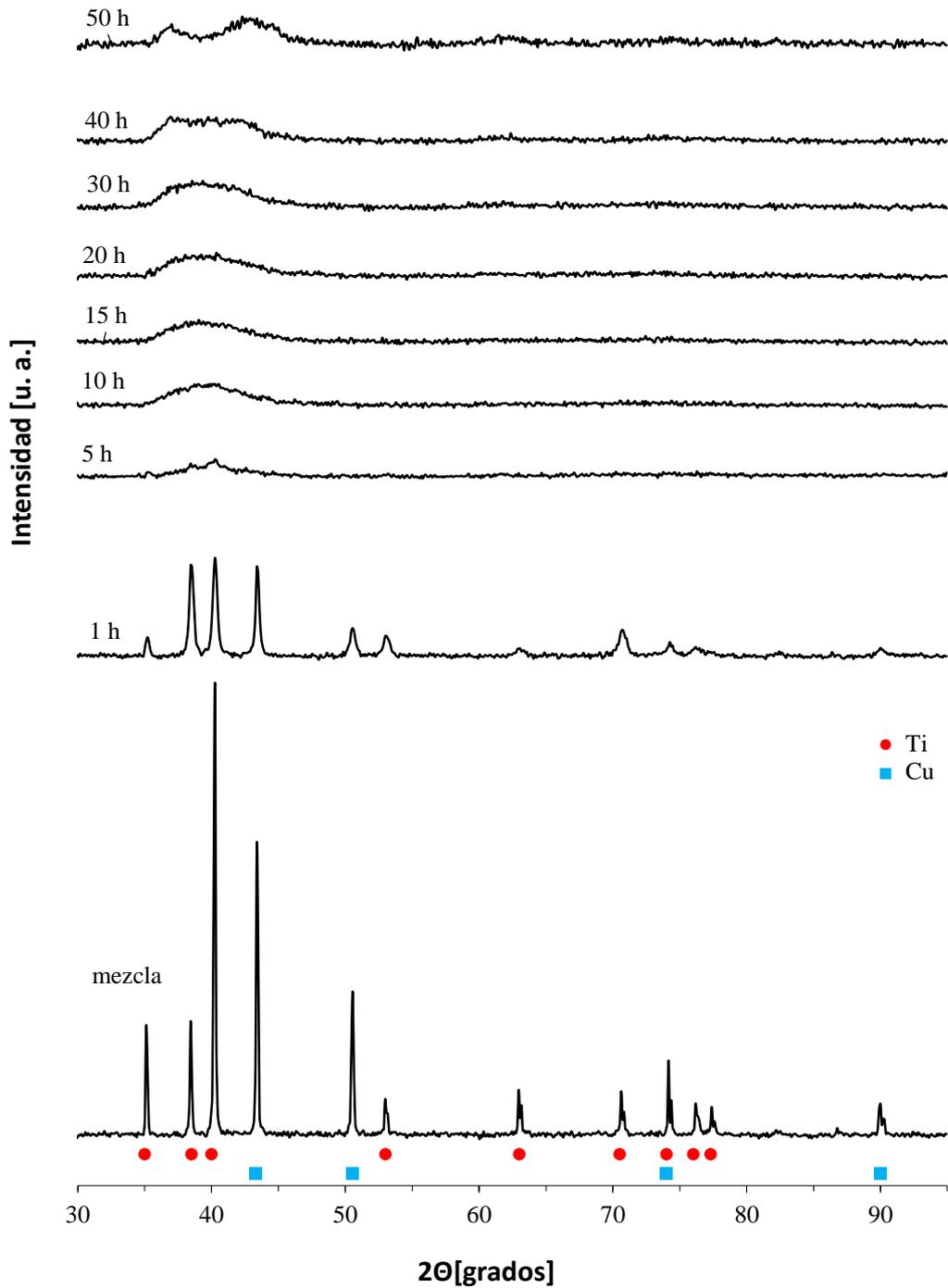


Figura 5.9: Micrografías SEM de la aleación Ti₈₀Cu₂₀ molida de 40 a 50 horas.

5.2.3 Difracción de rayos X

Los datos obtenidos para la muestra de $\text{Ti}_{80}\text{Cu}_{20}$ al realizar el ensayo de difracción de rayos X se reflejan en la Gráfica 5.5.



Gráfica 5.5: Difractograma correspondiente a la aleación $\text{Ti}_{80}\text{Si}_{20}$ a temperatura ambiente.

Usando la *Figura 5.10* se ha identificado a qué elementos pertenecen los picos existentes en la gráfica superior.

Al igual que ocurría con la anterior mezcla, en la primeras hora disminuyen las intensidades de los picos y aumentan sus anchuras, esto es porque se está formando una solución sólida y está disminuyendo el tamaño de grano.

En la muestra de 5 horas está ocurriendo el mismo fenómeno aunque ya los picos que aparecen son muy poco prominentes. Se han formado fases amorfas y/o nanocristalinas.

Conforme vamos aumentando el tiempo de aleado mecánico, estos picos van desapareciendo. En el intervalo de 10 a 30 horas no se aprecia ninguno, pero como ya se comentó en el difractograma anterior, estos picos además de a fases amorfas también podrían deberse a estructuras nanocristalinas. Éstas últimas tienen unas propiedades diferentes a las amorfas. Por lo tanto, sería interesante analizar éstas muestras mediante TEM, para así verificar si se trata de fase amorfa. En caso de darse esta situación, el número óptimo de horas de molienda estaría entre 30 y 40. De no ser así, habría que continuar la molienda y ver si los picos que empiezan a intuirse en las curvas de 40 y 50 horas pertenecen a compuestos intermetálicos.

De todas formas, como ya se ha mencionado en otra ocasión, esto excede del alcance del presente; siendo éste ensayo una buena técnica para vislumbrar la posible existencia de fase amorfa.

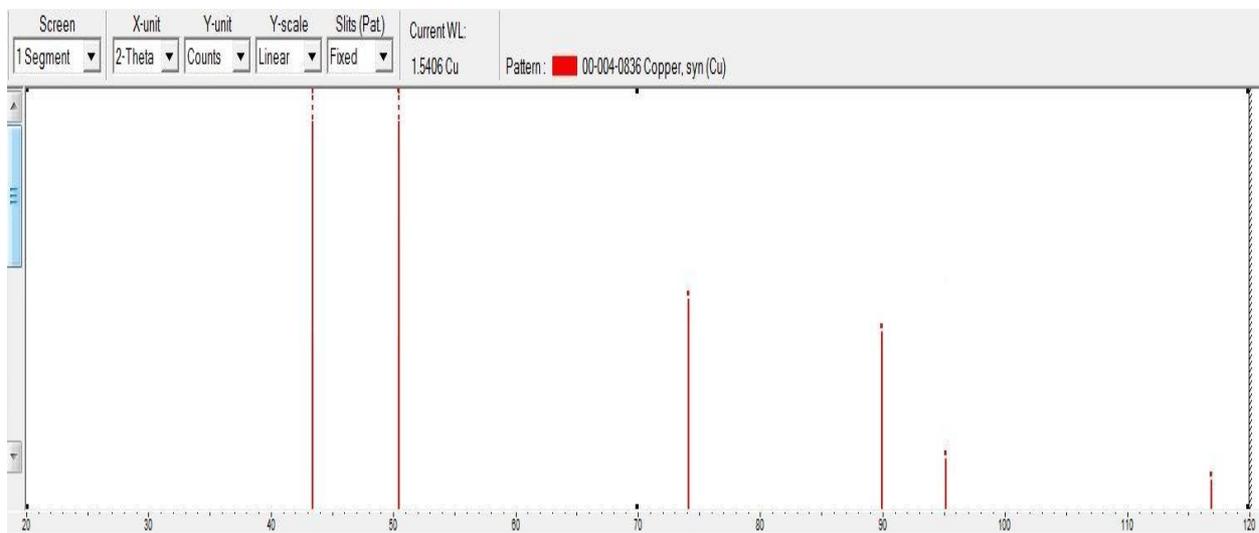
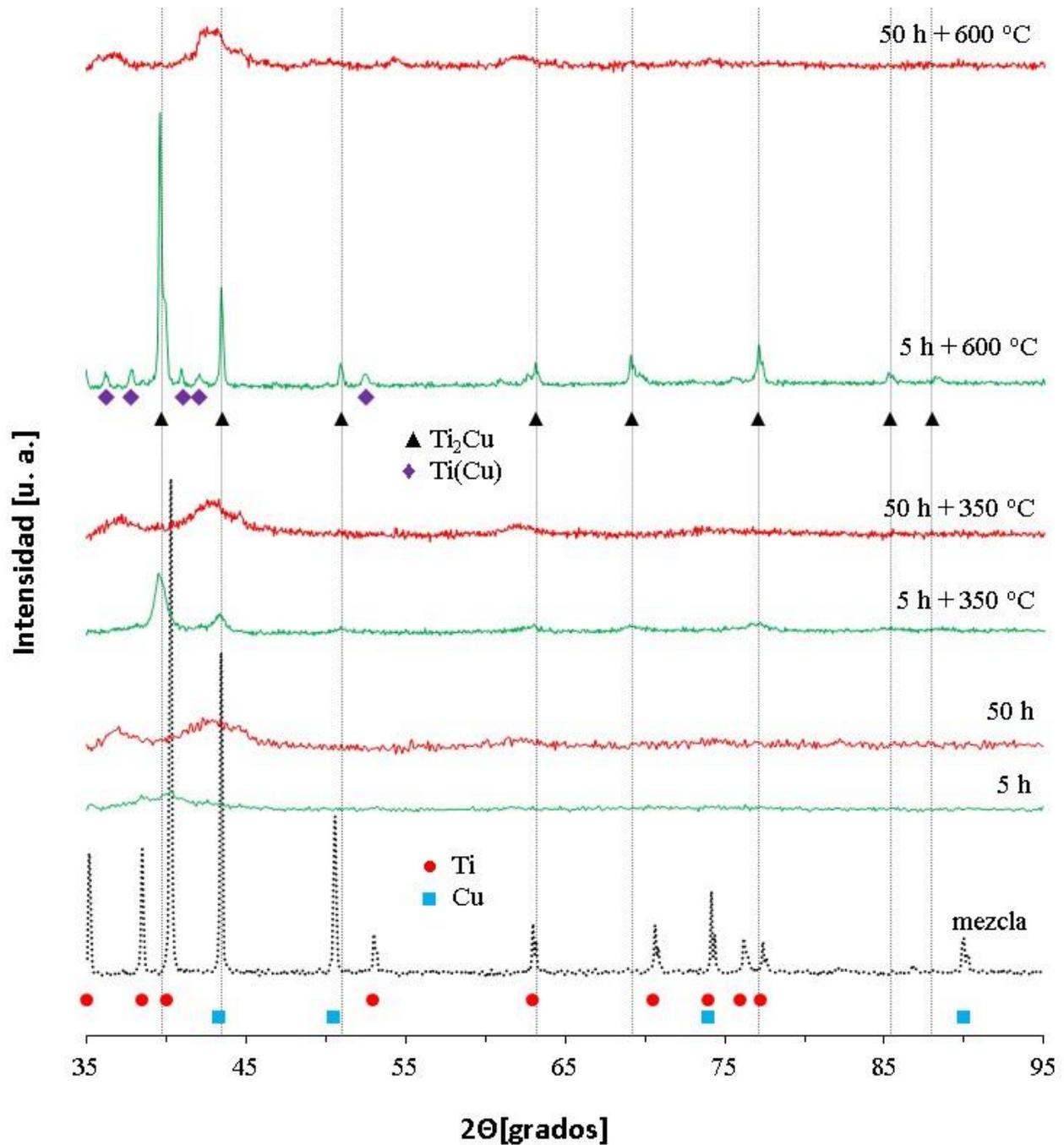


Figura 5.10: Plantilla de picos de amplitud para el análisis de la difracción por rayos X para el Cu.

5.2.4 Difracción de rayos X tras tratamiento térmico

En este punto, se va a analizar el efecto que produce un aumento de temperature en las muestras de polvo obtenidas, los resultados obtenidos se plasman en la *Gráfica 5.6*.



Gráfica 5.6: Difractograma correspondiente a la aleación Ti₈₀Si₂₀ tras un tratamiento térmico.

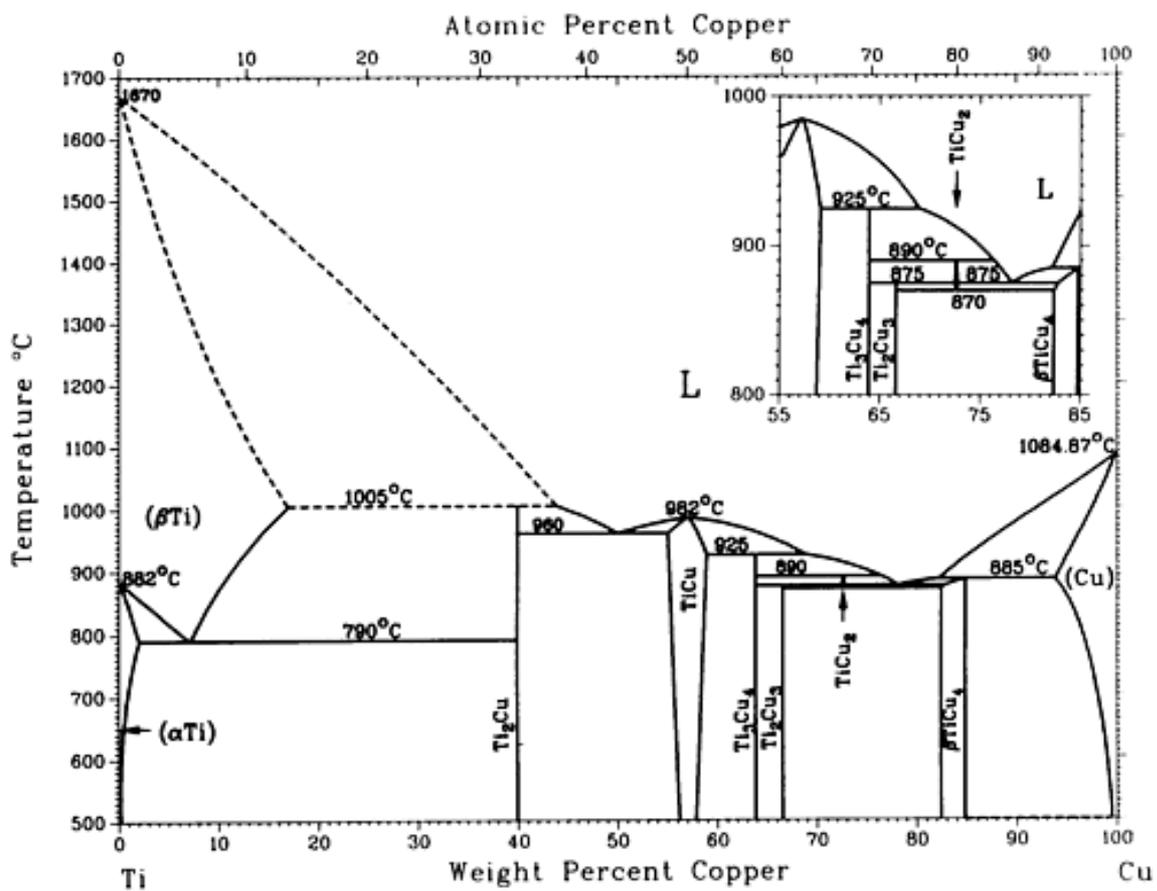
Cómo bien se mencionó en el difractograma de tratamiento térmico de la aleación anterior, se ha usado como referencia las curvas del difractograma a temperature ambiente en E.R. de la mezcla, la muestra de 5 horas y la de 50 horas.

En la muestra correspondiente a 5 horas, al aplicar un aumento de temperatura hasta 350°C, se ve como empiezan a crecer pequeños picos de intensidad. Estos picos, tras compararlos con la plantilla correspondiente del software EVA, pertenecen a un compuesto intermetálico, concretamente Ti_2Cu y a una solución sólida ($Ti(Cu)$). Al aumentar hasta 600°C, estos picos se hacen mucho más grandes.

En cambio, para la muestra de 50 horas, no parece afectarle el calentamiento. Tanto para 350 como para 600°C permanece prácticamente en el mismo estado que ha temperatura ambiente.

Por lo tanto, podemos concluir, que para poder aplicar un sinterizado sin que varien significativamente las propiedades de la aleación estudiada, es necesario someter a ésta a un alto número de horas de molienda.

El compuesto intermetálico hayado y la solución sólida quedan representados también en la *Gráfica 5.7*. Es fácil ver que éstos coinciden con composición y temperatura con los datos obtenidos del difractograma superior.

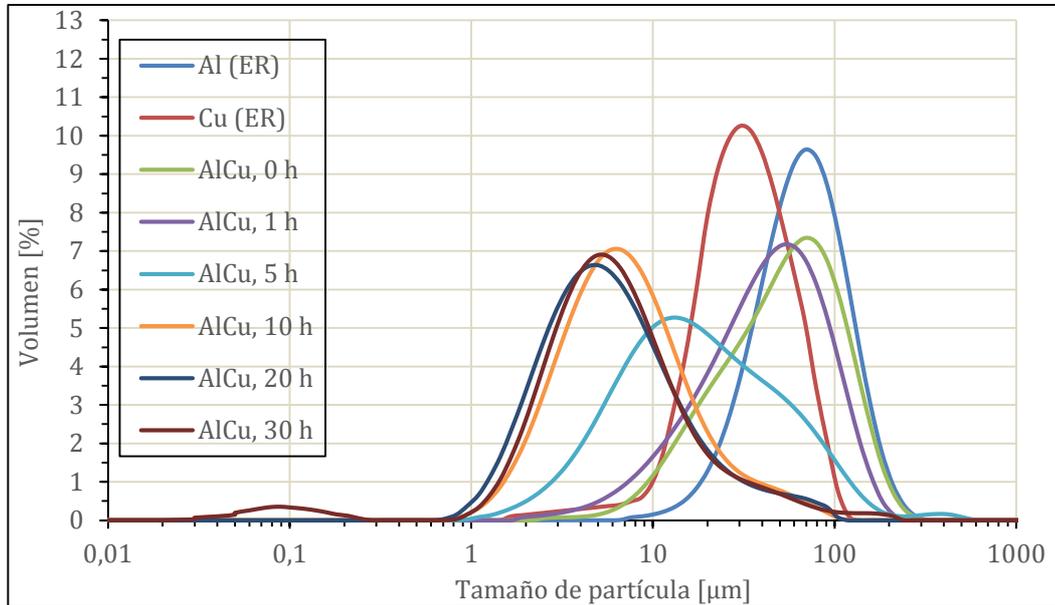


Gráfica 5.7: Diagrama de equilibrio de titanio y cobre

5.3 Aleación Al₈₀Cu₂₀

5.3.1 Análisis granulométrico

Los resultados obtenidos para la aleación de Al₈₀Cu₂₀ con el equipo Mastersizer 2000 de difracción láser se muestran en la *Gráfica 5.8*.



Gráfica 5.8: Distribución granulométrica para la aleación Al₈₀Cu₂₀ obtenida con el equipo Mastersizer 2000.

Para esta aleación, el aluminio (curva azul) presenta un tamaño medio de partícula considerablemente mayor que el cobre (curva roja). Al ser este primero mucho más abundante en la mezcla, la curva que aquí representa a la combinación (verde) se sitúa justo debajo de la del más predominante.

Si se toma esta última como referencia, se observa que al aumentar las horas de molienda todas las curvas tienen se desplazan hacia la izquierda. En este caso, el proceso de soldadura se ha dado más rápidamente que en las otras aleaciones y por eso ninguna muestra tiene una tendencia a aumentar el tamaño medio de partícula, predominando así la fragmentación.

Analizando las curvas pertenecientes a las horas de 10, 20 y 30 se puede llegar a la conclusión de que aunque el tamaño medio va disminuyendo, el análisis por difracción de rayos láser está detectando muchas aglomeraciones y por eso tienen resultados casi idénticos entre ellas. Esto explicaría que las curvas son cada vez un poco más achatadas e incluso aparece una ligera elevación de la curva perteneciente a 30 horas de molienda para un tamaño de partícula mucho menor.

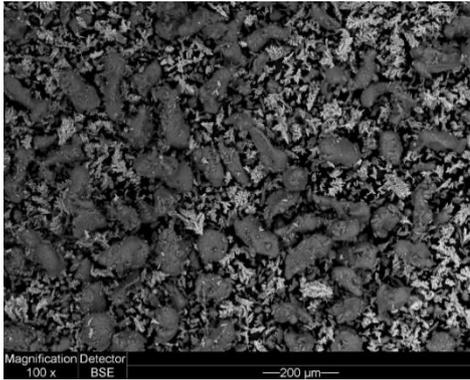
5.3.2 Análisis morfológico

Para esa combinación podemos diferenciar el cobre del aluminio, aparte de por los distintos tonos que nos proporciona el BSE debido a los diferentes peso moleculares, (26,982 uma para el aluminio y 63,546 uma para el cobre), por su característica forma dendrítica. Como ya analizamos en el apartado de granulometría, se puede ver como el tamaño de partícula del aluminio es considerablemente mayor que el de las partículas de cobre.

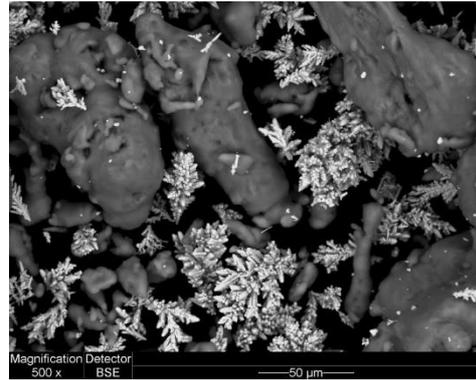
Como ocurría en las anteriores aleaciones, en la primera hora de molienda (*Figura 5.11*), las partículas de éstas mezclas presentan una estructura ligeramente aplanada debido al predominio de la soldadura en estos inicios del proceso mecánico. Es importante citar, que aunque se ha realizado BSE, tampoco se distingue de forma muy clara a qué elemento pertenece cada partícula, parece ser más bien una mezcla de ambos metales puros.

Las siguientes micrografías de esta aleación (*Figura 5.12 y 5.13*) siguen todas, más o menos, un mismo comportamiento, al aumentar las horas de molienda, disminuye su tamaño y también su aglomeración.

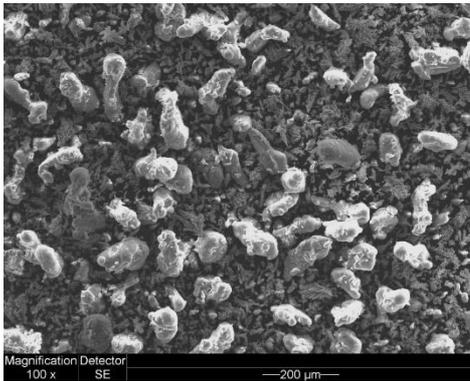
0 horas, 100x (BSE)



0 horas, 500x (BSE)



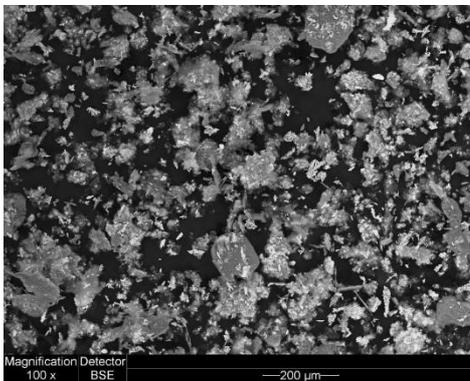
0 horas, 100x (SE)



0 horas, 500x (SE)



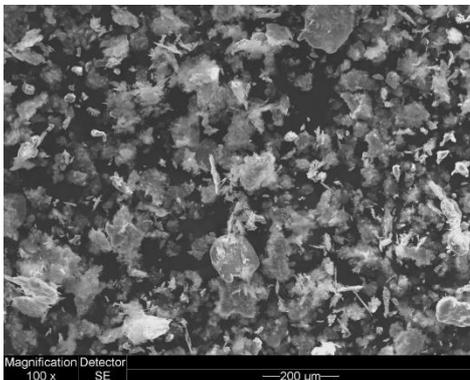
1 horas, 100x (BSE)



1 horas, 500x (BSE)



1 horas, 100x (SE)



1 horas, 500x (SE)

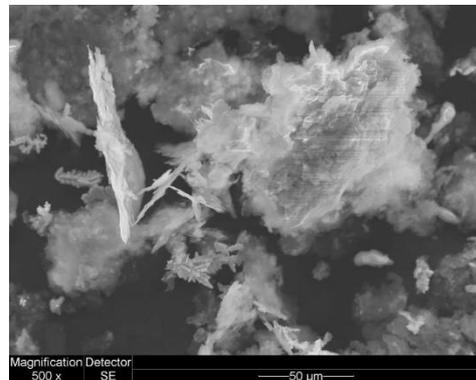
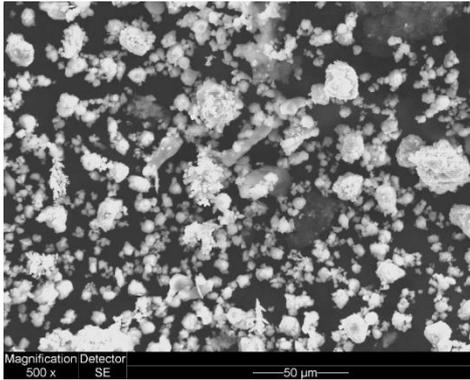
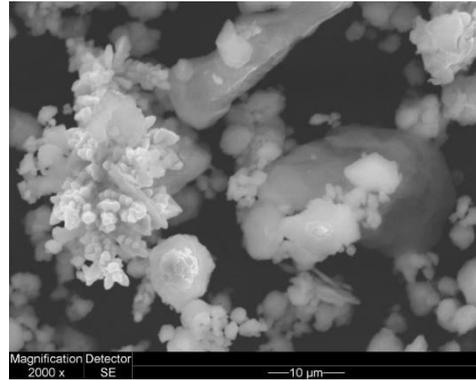


Figura 5.11: Micrografías SEM de la aleación $Al_{80}Cu_{20}$ molida hasta 1 hora.

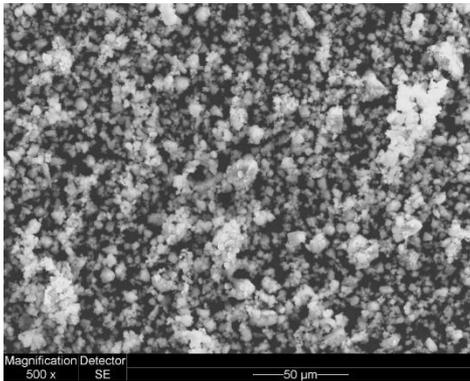
5 horas, 500x (SE)



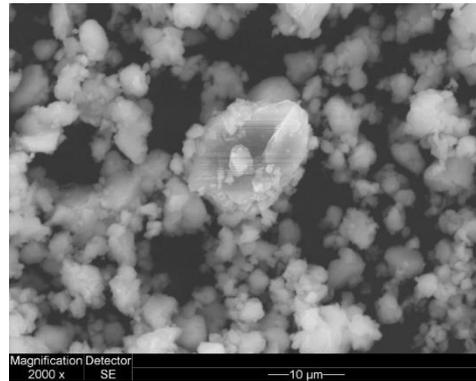
5 horas, 2000x (SE)



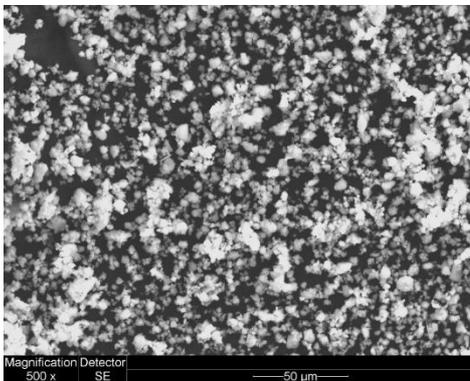
10 horas, 500x (SE)



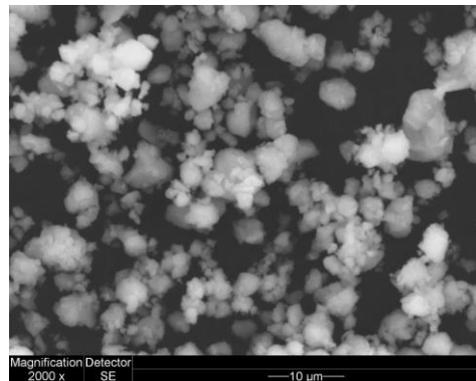
10 horas, 2000x (SE)



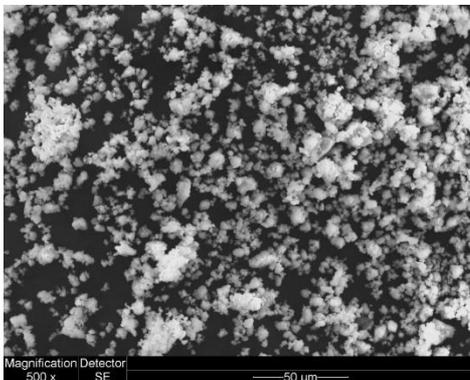
20 horas, 500x (SE)



20 horas, 2000x (SE)



30 horas, 500x (SE)



30 horas, 2000x (SE)

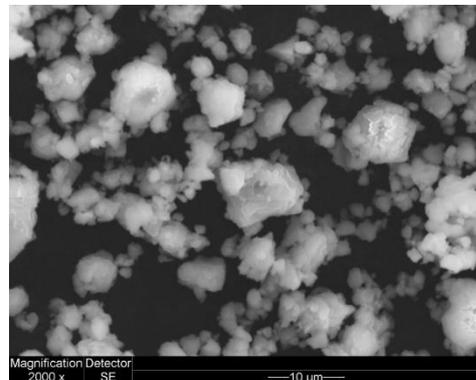
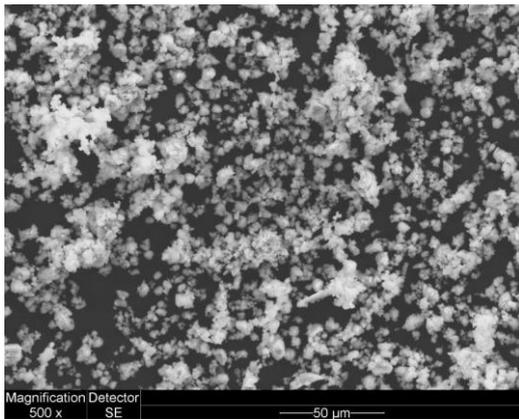


Figura 5.12: Micrografías SEM de la aleación Al₈₀Cu₂₀ molida de 5 a 30 horas.

40 horas, 500x (SE)



40 horas, 2000x (SE)

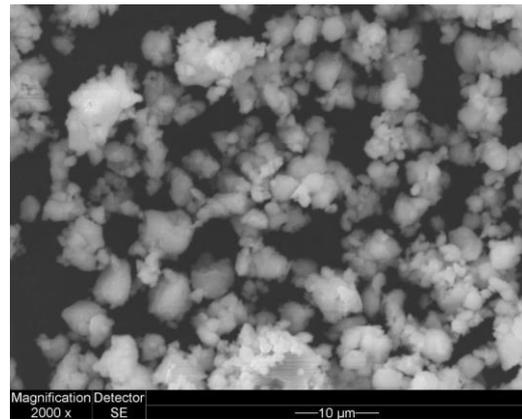


Figura 5.13: Micrografías SEM de la aleación $Al_{80}Cu_{20}$ molida 40 horas.

Para esa combinación podemos diferenciar el cobre del aluminio, aparte de por los distintos tonos que nos proporciona el BSE debido a los diferentes peso moleculares, (26,982 uma para el aluminio y 63,546 uma para el cobre), por su característica forma dendrítica. Como ya analizamos en el apartado de granulometría, se puede ver como el tamaño de partícula del aluminio es considerablemente mayor que el de las partículas de cobre.

Cómo ocurría en las anteriores aleaciones, en la primera hora de molienda (*Figura 5.11*), las partículas de éstas mezclas presentan una estructura ligeramente aplanada debido al predominio de la soldadura en estos inicios del proceso mecánico. Es importante citar, que aunque se ha realizado BSE, tampoco se distingue de forma muy clara a qué elemento pertenece cada partícula, parece ser más bien una mezcla de ambos metales puros.

Las siguientes micrografías de esta aleación (*Figura 5.12* y *5.13*) siguen todas, más o menos, un mismo comportamiento, al aumentar las horas de molienda, disminuye su tamaño y también su aglomeración.

5.3.3 Difracción de rayos X

Usando la *Figura 5.10* y *5.14* se ha identificado a qué elementos pertenecen los picos existentes en el difractograma inferior.

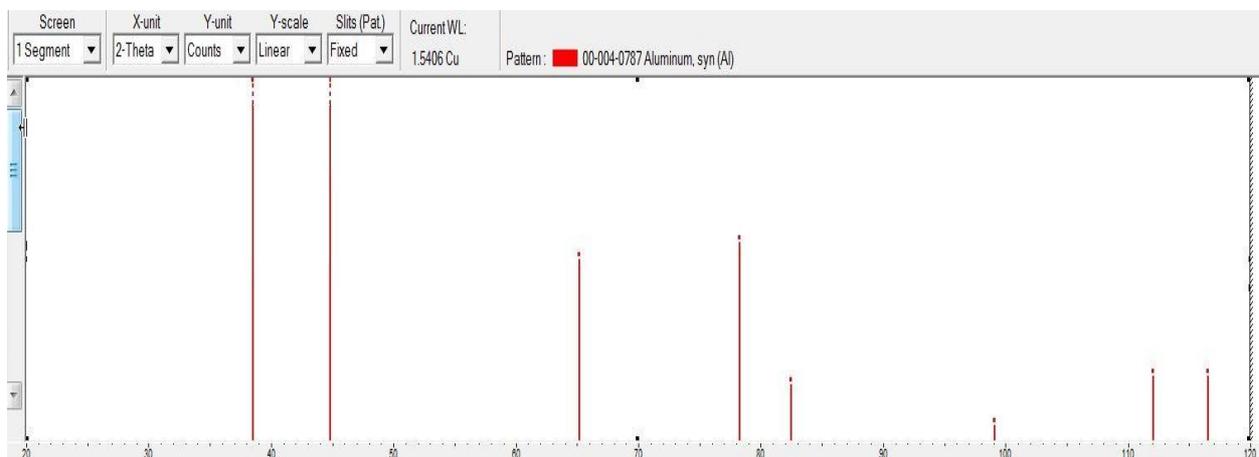
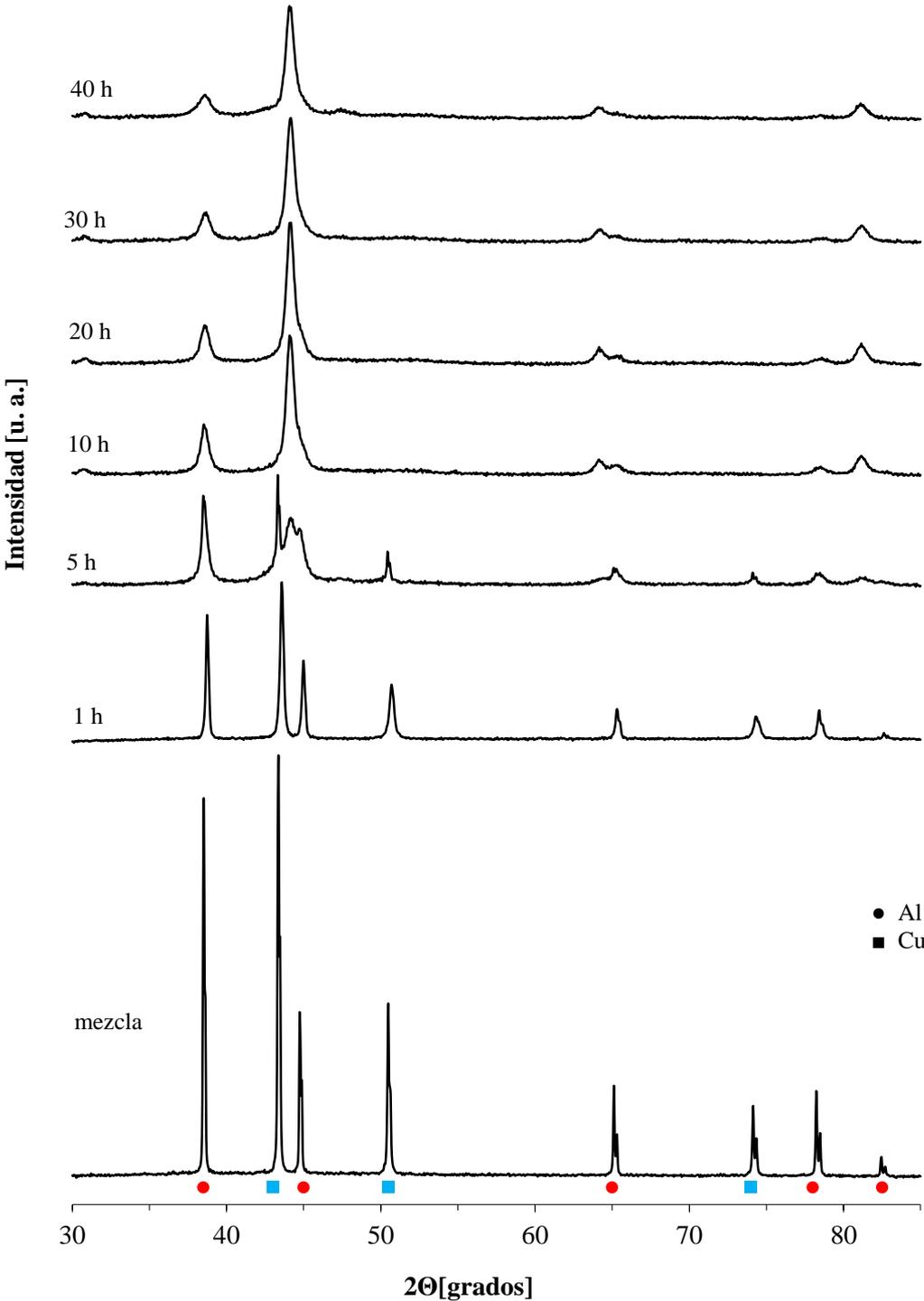


Figura 5.14: Plantilla de picos de la difracción por rayos X para el Al.

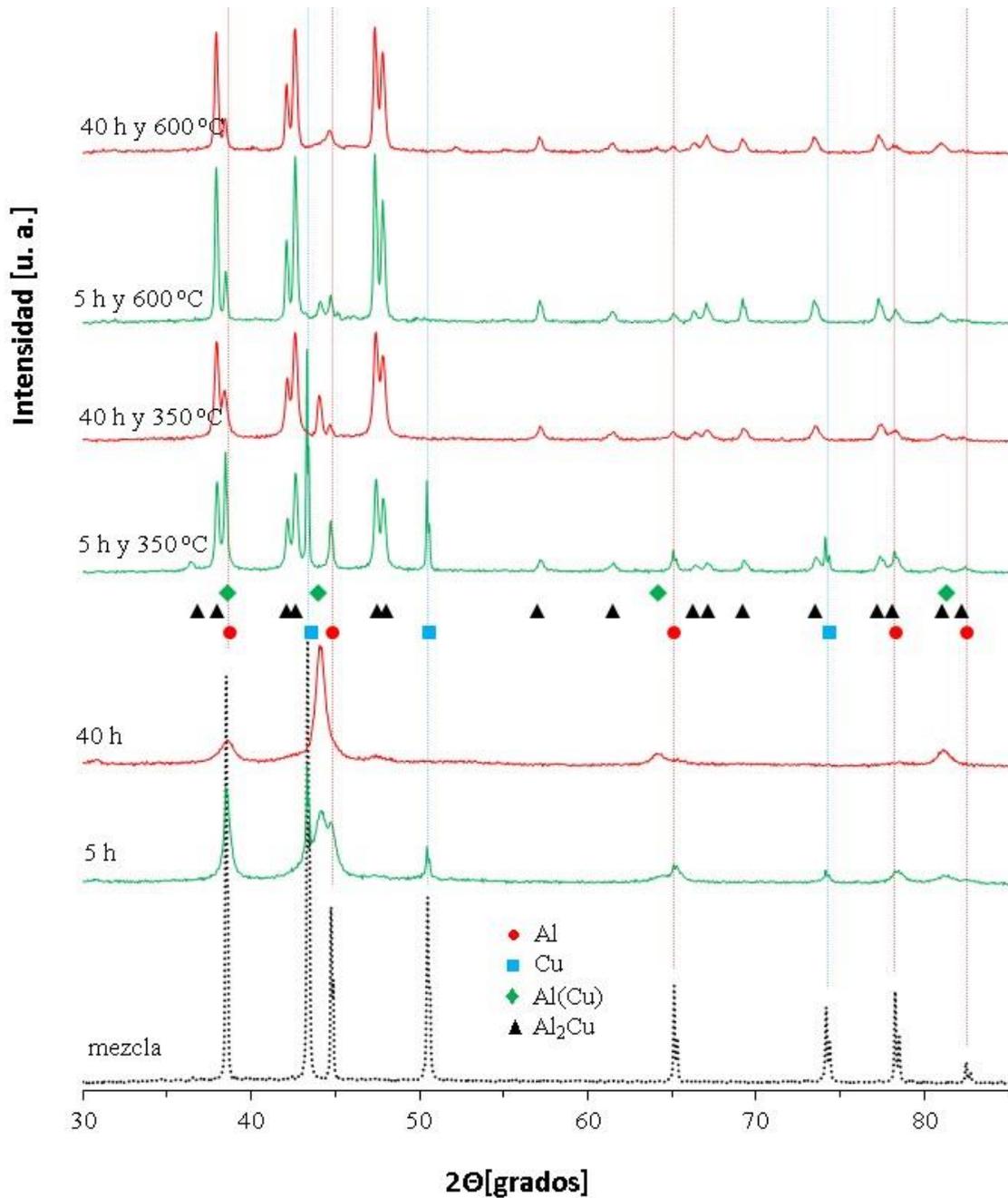
En esta gráfica se puede observar como no están desapareciendo los picos de aluminio y cobre, prácticamente no

está cambiando nada. En este caso habría que aumentar las horas de molienda, no se llega a ninguna conclusión.



5.3.4 Difracción de rayos X

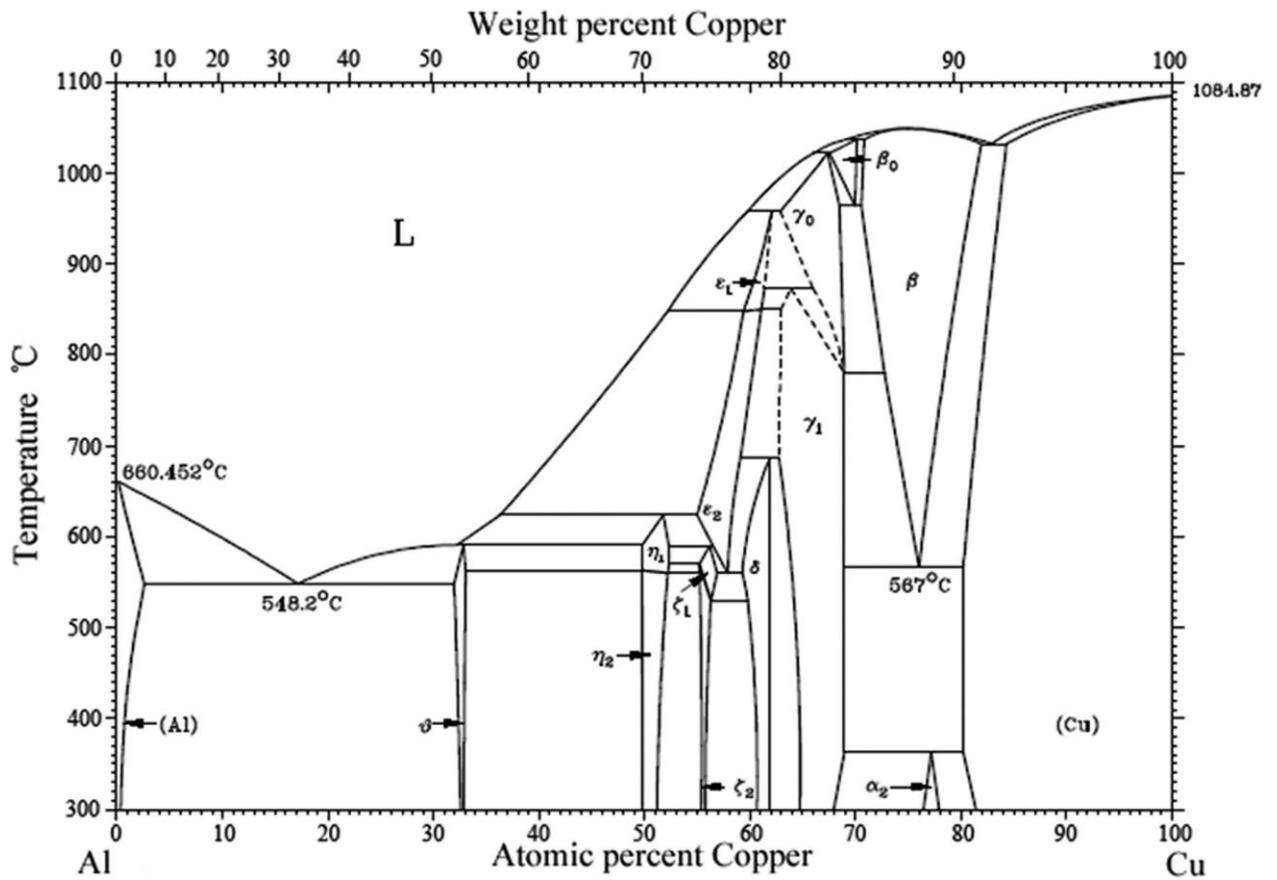
Tras realizar la identificación de picos mediante las plantillas proporcionadas por el software EVA, se ha obtenido la siguiente gráfica:



Gráfica 5.10: Difractograma correspondiente a la aleación $\text{Al}_{80}\text{Cu}_{20}$ con tratamiento térmico

Al aplicar tratamiento térmico, tanto en la muestra de 5 como la de 50 horas, están desapareciendo poco a poco los picos de aluminio y cobre puro. Están apareciendo los de la solución sólida $\text{Al}(\text{Cu})$ y los de un compuesto intermetálico, el Al_2Cu en concreto. A partir de las 20 horas, los picos tienen más o menos la misma intensidad, es decir, no está cambiando nada.

En la figura inferior se puede examinar el diagrama de equilibrio de fases de ambos metales puros, siendo trivial ver que los resultados obtenidos en este punto coinciden con los de equilibrio.

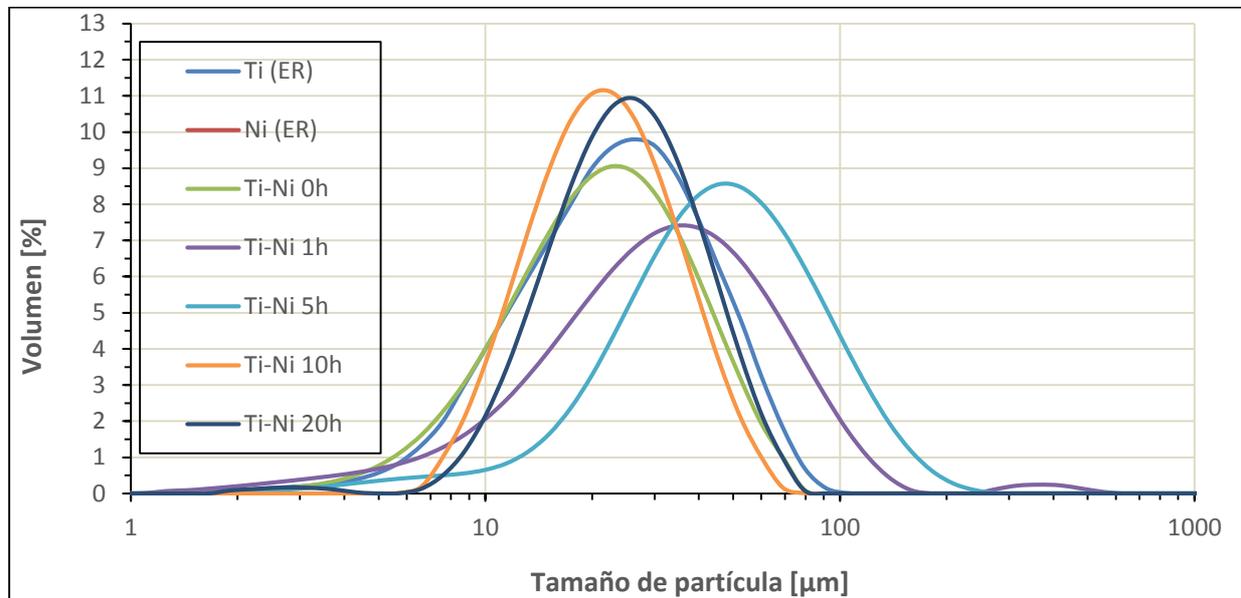


Gráfica 5.11: Diagrama de equilibrio de aluminio y cobre

5.4 Aleación Ti₇₀Ni₃₀

5.4.1 Análisis granulométrico

Los datos obtenidos para la muestra de Ti₇₀Ni₃₀ al realizar el ensayo de difracción láser se reflejan en la *Gráfica 5.12*.



Gráfica 5.12: Distribución granulométrica para la aleación Ti₇₀Ni₃₀ obtenida con el equipo Mastersizer 2000.

En esta mezcla, dado que tenemos una proporción algo mayor de titanio que de níquel, la curva perteneciente a la mezcla se asemeja más a de éste primero.

Tomando como referencia esta última curva, se observa al principio un predominio de la soldadura frente a la fragmentación, dado que las curvas correspondientes a las muestras de las primeras horas se van desplazando hacia la derecha hasta llegar a 5 horas.

Una vez pasadas las 5 horas, se puede ver que a partir de ésta (o un poco después, habría que haber obtenido más muestras intermedias para poder determinarlo con exactitud) cambia el predominio, siendo ahora el dominante el proceso de fractura; pues el tamaño medio de partículas va disminuyendo, es decir, la curva referente a 10 horas de molienda se desplaza ahora hacia la izquierda.

Para la curva que representa la granulometría de 20 horas se tiene una situación anómala, pues en este caso, al aumentar las horas de molienda aumenta el tamaño de partícula. Este fenómeno es propio de los primeros minutos o incluso horas, pero no para un tiempo de 20 horas. Realmente, lo que está ocurriendo es que la tapa del molino tenía las juntas deterioradas (esto se comprobó al final del proceso de molienda de todas las aleaciones), las partículas de polvo más pequeñas, al situarse en mayor medida en la parte superior de la vasija, salen por ésta quedando en su interior las partículas de un tamaño medio mayor.

5.4.2 Difracción de rayos X

Una vez realizada la identificación de picos mediante las plantillas proporcionadas por el software EVA (Figura 5.5 y 5.15), se ha obtenido la Gráfica 5.13.

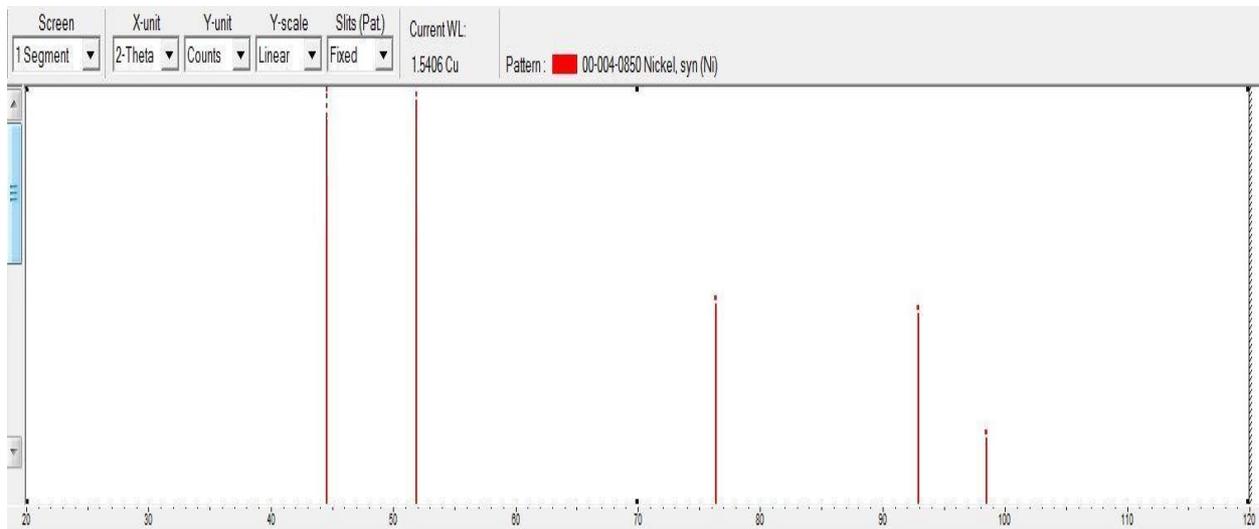
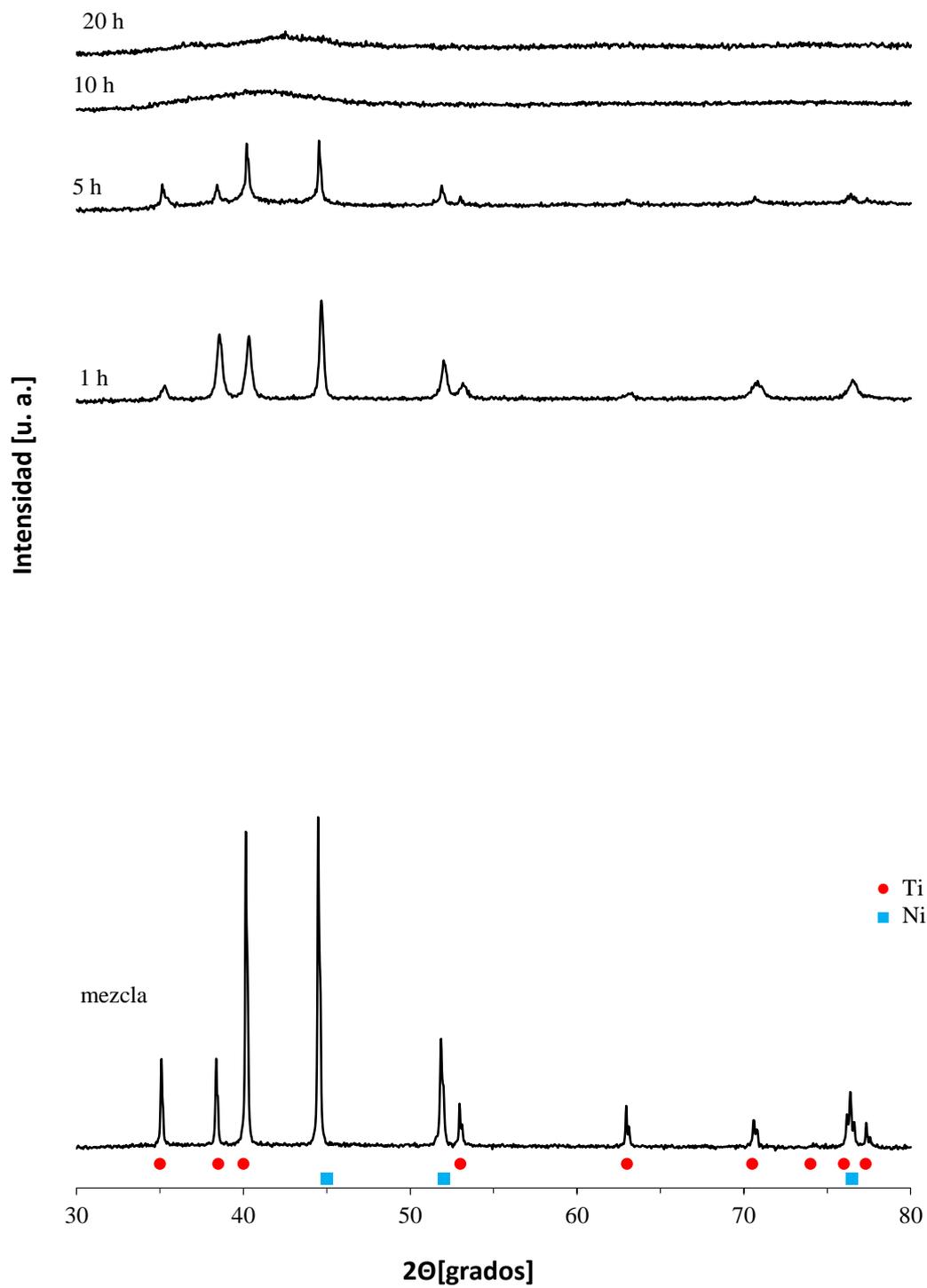


Figura 5.15: Plantilla de picos de amplitud para el análisis de la difracción por rayos X para el Níquel.

Al igual que viene ocurriendo con las anteriores aleaciones, en la primera hora disminuyen las intensidades de los picos y aumentan sus anchuras, esto es porque se está formando una solución sólida y está disminuyendo el tamaño de grano. En este caso, para la muestra de 5 horas ocurre prácticamente igual, aunque con los picos un poco más pequeños.

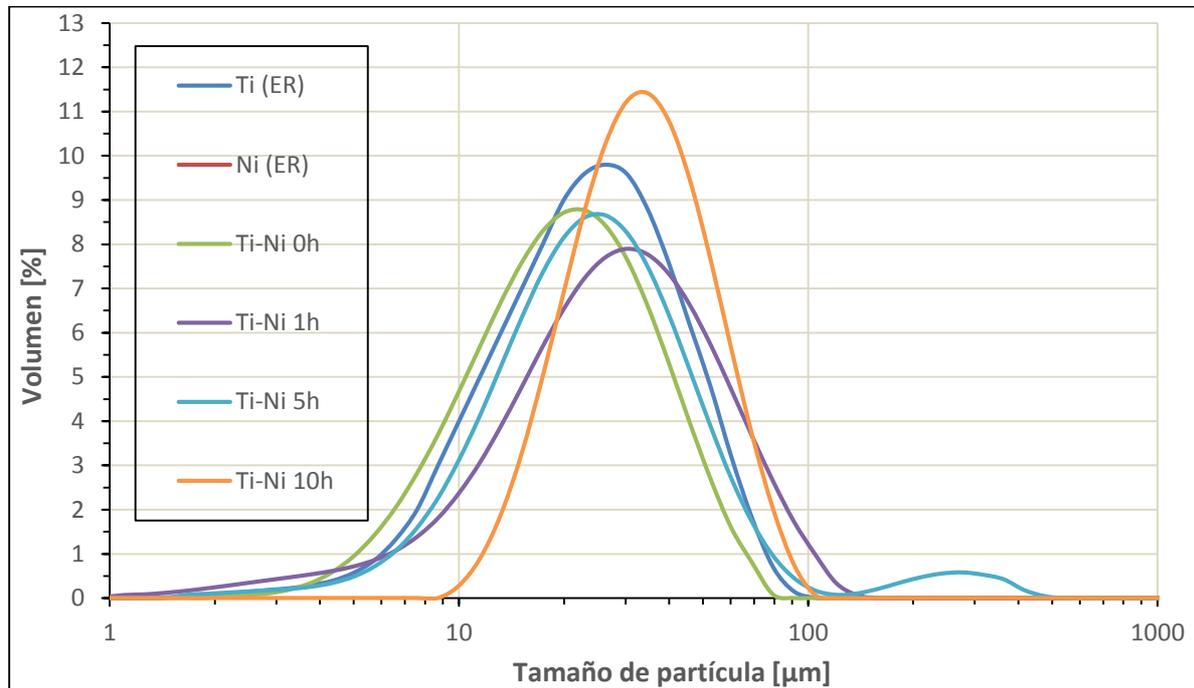
A pesar de las pocas horas de molienda, mientras se aumenta el tiempo de éstas, los picos van desapareciendo. A simple vista podría parecer se está consiguiendo una amorfización de la aleación, pues no aparecen picos. Esto como ya se ha comentado en las tres anteriores habría que usar TEM para ver si es lo que está ocurriendo, pero en este caso, dado la anomalía del proceso de AM, sería conveniente volver a realizar una nueva molienda con esta composición y a partir de ahí analizar los resultados y plantearse el TEM.



Gráfica 5.13: Difractograma correspondiente a la aleación Ti₇₀Ni₃₀

5.5 Aleación Ti₅₀Ni₅₀

5.5.1 Análisis granulométrico



Gráfica 5.14: Distribución granulométrica para la aleación Ti₅₀Ni₅₀ obtenida con el equipo Mastersizer 2000

Para esta aleación, tenemos una composición cuasi igual de cada elemento. Es por ello que la curva correspondiente a la mezcla en E.R. (verde) es prácticamente la suma de las curvas perteneciente a cada elemento.

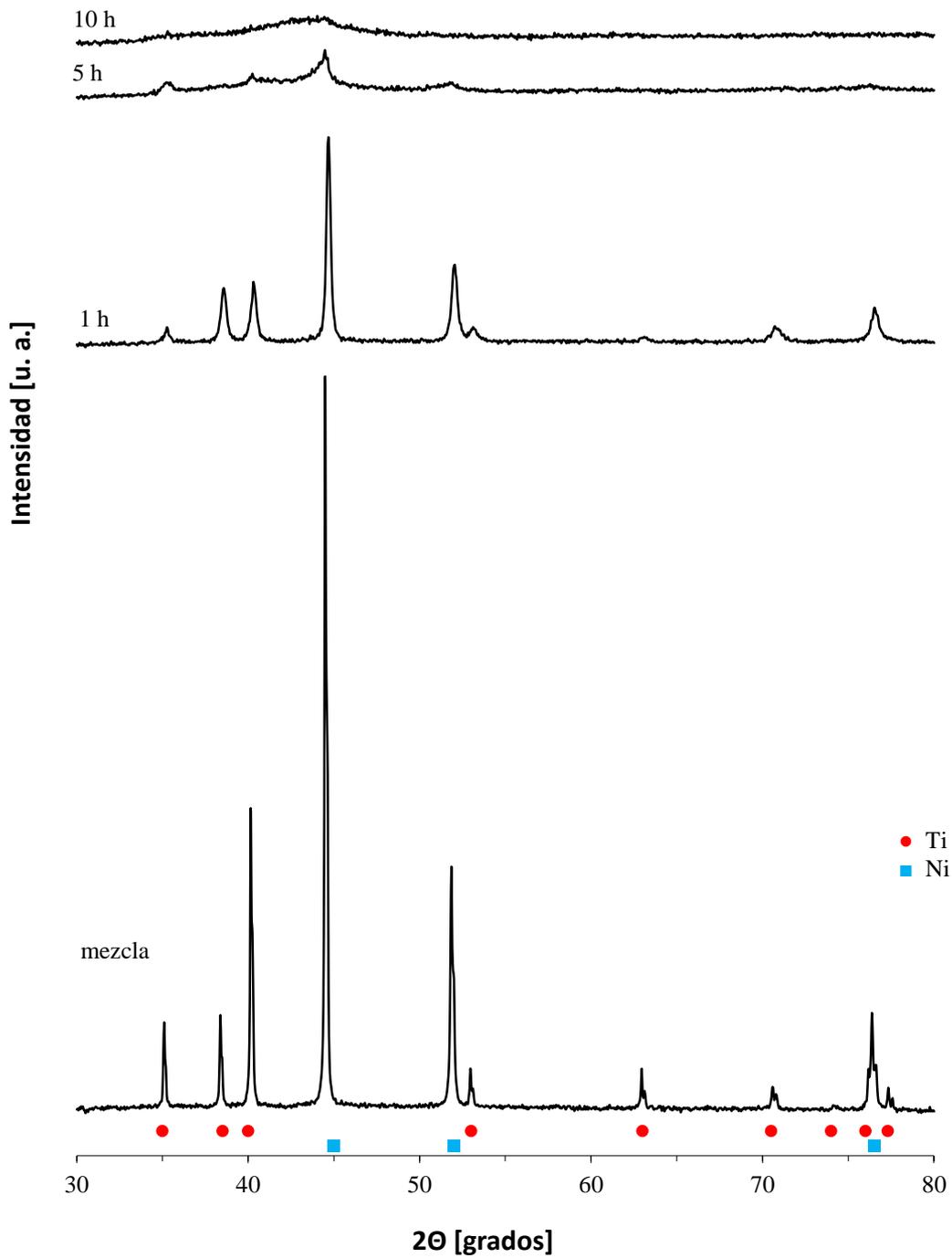
En este caso, las curvas presentan una tendencia un tanto extraña, para las primeras horas es coherente que las curvas se puedan desplazar hacia la derecha porque al principio de la molienda predomina la soldadura. En cambio, no parece lógico que a medida que se aumenta el tiempo de molienda vaya aumentando el tamaño medio de partícula, ya que, aquí domina la fractura frente a la soldadura. Lo que muy probablemente esté ocurriendo es que al estar las juntas del molino muy deterioradas en esta aleación, como ya se comentó; las partículas finas se estén escapando de la vasija permaneciendo en ésta las más gruesas.

Por tanto, estas moliendas, al igual que la anterior, no proporcionan ningún dato representativo de lo que de verdad ocurre en el proceso de aleado mecánico; no siendo útil para éste estudio por no reflejar el comportamiento real de éstas aleaciones.

5.5.2 Difracción de rayos X

Una vez realizada la identificación de picos mediante las plantillas proporcionadas por el software EVA (Figura 5.5 y 5.15), se ha obtenido la Gráfica 5.15.

En cuanto a los datos obtenidos en este punto, se puede ver que son muy similares a los de la aleación anterior. Igualmente se trata de un AM anómalo, por tanto se plantea la misma reflexión que en ésta.



Gráfica 5.15: Difractograma correspondiente a la aleación Ti₅₀Ni₅₀.

Capítulo 6

CONCLUSIONES

6 CONCLUSIONES

El objetivo principal de este proyecto era obtener aleaciones ligeras amorfas a partir de aleado mecánico.

La composición de éstas aleaciones se han elegido usando como referentes estudios de investigación publicados en revistas científicas, por lo tanto, teníamos una primera idea de que podrían ser buenas elecciones.

Dado que en el aleado mecánico son muchas las variables a tener en cuenta, por lo tanto se han mantenido éstas constantes con el propósito de ver únicamente la influencia de la composición y material usado.

Se han realizado un total de 5 aleaciones: $Ti_{60}Si_{40}$, $Ti_{80}Cu_{20}$, $Al_{80}Cu_{20}$, $Ti_{70}Ni_{30}$ y $Ti_{50}Ni_{50}$.

Sólo se han podido analizar correctamente las tres primeras, debido a un fallo técnico. Es por esto que sólo se han obtenido datos fiables para éstas, que han sido nuestro objeto de estudio. Sería muy interesante realizar un estudio exhaustivo de las dos últimas, ya que, la aleación $Ti_{50}Ni_{50}$ es una aleación comercial, Nitinol, que tiene muy buenas propiedades, pero se podría abrir una línea de investigación en éste sentido para tratar de mejorarla.

La idea de este proyecto era realizar moliendas, con un muestreo de polvo programado cada ciertas horas (previamente fijadas), con distintas aleaciones hasta agotar el polvo introducido en la vasija.

Los rendimientos de molienda han ido disminuyendo entre cada una de éstas y la anterior, debido al deterioro del equipo, aún así, se han obtenidos los resultados buscados.

A continuación, se redactan las conclusiones más importantes sacadas de este estudio.

En cuanto a la granulometría se puede concluir que todas siguen un patrón muy similar, en los primeros minutos o incluso horas de molienda el tamaño medio de partículas aumenta. Éste se debe a que al inicio de ésta, los metales puros son muy dúctiles; para disminuir la ductilidad se ha añadido un agente controlador del proceso (ACP) que aumenta la velocidad de endurecimiento. Debido a la ductilidad de éstos, el choque de las bolas produce en ellos una deformación plástica que facilitan su mezcla. Al mezclarse nos encontramos en una etapa de engrosamiento de partícula. Como consecuencia también de la deformación plástica, se produce un endurecimiento por deformación. Por tanto a medida que aumentamos el tiempo de molienda va disminuyendo el predominio de la soldadura y entra en juego el predominio la fractura de éstas partículas que se han ido soldando.

Cuando tenemos un predominio de la fractura, el tamaño medio de partículas disminuye drásticamente. En las gráficas puede parecer que al aumentar mucho las horas de molienda éste tamaño aumenta; lo que en realidad ocurre, es que el equipo de difracción láser detecta los aglomerados que se forman, como consecuencia del tamaño tan pequeño de partículas, como si fuesen una partícula individual.

Lo que si es cierto, es que la dureza va aumentando cada vez más lentamente, por lo tanto, cada vez es más costoso disminuir el tamaño de éstas partículas.

Esta descripción de la evolución de tamaños, se observa muy bien en las micrografías tomadas por el microscopio óptico de barrido.

Para estudiar el efecto de la molienda mecánica en la microestructura, se ha realizado un análisis de difracción con rayos X (XRD).

Con la aleación de pepe y pepe se han obtenido conclusiones muy similares, en la primeras hora de molienda lo que ocurre es que disminuye la intensidad de los picos de los polvos en E.R., y se ensanchan un poco porque está disminuyendo el borde de grano.

En la quinta hora, estos picos se hacen aun más pequeños, aunque no desaparecen del todo. En el intervalo de 10 a 40 horas, ya no se puede apreciar ningún pico de intensidad, esto es consecuencia de la formación de una

fase amorfa y/o nanocristalina. Con este ensayo no podemos determinar cuál de las dos se trata, para saberlo habría que recurrir a un TEM (Transmission Electron Microscopy o Microscopio óptico de transmisión) pero esto queda fuera del alcance de este proyecto. La difracción con rayos X es un ensayo rápido y sencillo que nos proporciona una muy buena primera impresión de la posibilidad de existencia de fase amorfa.

En las muestras de más de 40 horas se intuye cómo vuelven a aparecer picos de intensidad, éstos son picos precursores de una solución sólida o un compuesto intermetálico. A priori parece que no es conveniente aumentar la molienda más de 40 horas, aunque para saberlo a ciencia cierta habría que usar el TEM para determinar la existencia o no de fase amorfa. De no ser así, habría que seguir moliendo y ver si la evolución de éstos es hacia una fase amorfa o nanocristalina

Debido a que la finalidad del polvo es fabricar piezas mediante el proceso de pulvimetalurgia y éste lleva asociado un tratamiento térmico posterior, se ha estudiado también el efecto del polvo al aplicarle un aumento de temperatura. Para las muestras de 5 horas, se concluye que el polvo no es estable, ya que aparecen muchos picos de intensidad pertenecientes a compuestos intermetálicos o solución sólida. En cambio, para las muestras de 50 horas o más, el tratamiento térmico apenas influyen en el resultado de los rayos X, por tanto, a priori parece que el polvo va resultando más estable a medida que se aumenta el tiempo de molienda. Es necesario recalcar, que la difracción de rayos X no se trata de un ensayo determinante y habría que usar TEM para corroborar la existencia de fase amorfa.

Capítulo 7
BIBLIOGRAFÍA

7 BIBLIOGRAFÍA

1. J.S. BENJAMÍN, *MO Dev. Powder Metall.* 21 (1988) 397-414.
2. J.S. BENJAMÍN, *Metal Powder Rep.* 44 (1990) 122-127.
3. J.S. BENJAMÍN y T.E. VIOLIN, *Metall. Trans.* 5 (1974) 1929-1934.
4. I.S. POLKING y A.B. BORZOV, *Adv. Perf. Mater* 2 (1995) 99-109.
5. J.S. BENJAMÍN, *Adv. Powder Metall. Particulate Mater.* 7 (1992) 155-168.
6. W.D. CALLISTER. Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales 3, *Editorial Reverte EE. UU.* (1996), 61
7. R. SUNDARESAN, A.G. JACKSON, S. KRISHNAMURTHY y F.H. FROES. Study of the formation of the amorphous phase in metallic systems by mechanical alloying. *Materials Science and Engineering* 97, (1988), 115-119
8. R.B. SCHWARZ y W.L. JOHNSON. *Phys Rev Lett* (1983), 51,415-8
9. C. SURYANARAYANA. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science* 46(1-2), (2001), 1-184
10. H. ZOZ, D. ERNST, H. WEISS, M. MAGINI, C. POWELL, C. SURYANARAYANA y F.H. FROES. Mechanical alloying of $Ti_{24}Al_{11}Nb$ (at%) using the simoloyer. *Materials Science Forum* **235-238(1)**, (1997), 59-66
11. M.J. BERNAL, R.M. DE LA CRUZ, T. LEGUEY, R. PAREJA y J.M. RIVEIRO. Solid State Amorphization in the Ni-Zr System Investigated by Positron Lifetime Spectroscopy. *Baijing China* (1994)
12. J.A. PERO-SANZ ELORZ. Ciencia e ingeniería de materiales, estructura, transformaciones, propiedades y selección. *CIE Inversiones Editoriales Dossat España*, (2000)
13. A.L. GREER. Metallic glasses. *Science* **267** (1995), 1947-1953
14. M SHERIF EL-ESKANDARANY. Mechanical alloying for fabrication of advanced engineering materials. *William Andrew Inc. EE. UU.* (2001)

15. S.K. PRADHAN, S.K. SHEE, A. CHANDA, P. BOSE y M. DE. X-ray studies on the kinetics of microstructural evolution of Ni₃Al synthesized by ball milling elemental powders. *Materials Chemistry and Physics* **68(1-3)**, (2001), 166-174
16. D.M.J. WILKES, P.S. GOODWIN, C.M. WARD-CLOSE, K. BAGNALL y J. STEEDS. Solid solution of Mg in Ti by mechanical alloying. *Materials Letters* **27(1-2)**, (1996), 47-52
17. P. CHATTERJEE y S.P. SEN GUPTA. An X-ray diffraction study of nanocrystalline titanium prepared by high-energy vibrational ball milling. *Applied Surface Science* **182(3-4)**, (2001), 372-376
18. C. EDIL. Obtención de Materiales Compuestos de Matriz de Aluminio Reforzados con Intermetálicos Vía Pulvimetalúrgica. Estudio y Optimización de la Aleación Base y los Intermetálicos Obtenidos por Aleación Mecánica. *ETSIM, UPM*, (1998)
19. F. HABASHI. Alloys, Preparation, Properties, Applications. *Ed. By Wiley-VCH*, (1998)
20. J.S. BENJAMIN. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. *Met. Trans. A-Phys. Met. Mater.*, (1970), 2943-2951
21. M.H. ENAYATI, P. SCHUMACHER y B. CANTOR. Amorphization of Ni₆₀Nb₂₀Zr₂₀ by mechanical alloying. *Materials Science and Engineering A* **375-377**, (2004), 812-814
22. Y.L. WANG, J. XU y R. YANG. Glass formation in high-energy ball milled Ti_x(Cu_{0.45}Ni_{0.55})_{94-x}Si₄B₂ alloys. *Materials Science and Engineering A* **352(1-2)**, (2003), 112-117
23. H. OGAWA y H. MIURA. Compositional dependence of amorphization of M-C-Si (M=Fe, Co or Ni) materials by mechanical alloying. *Journal of Materials Processing Technology* **143-144**, (2003), 256-260
24. Y.J. LIU, I.T.H. CHANG y P. BOWEN. Amorphization and microstructural evolution in multicomponent (FeCoNi)₇₀Zr₁₀B₂₀ alloy system by mechanical alloying. *Materials Science and Engineering A* **304-306**, (2001), 389-393
25. N.P. DJAKONOVA , T.A. SVIRIDOVA , E.A. ZAKHAROVA , V.V. MOLOKANOV y M.I. PETRZHIK. On the synthesis of Zr-based bulk amorphous alloys from glass-forming compounds and elemental powders. *Journal of Alloys and Compounds* **367(1-2)**, (2004), 191-198
26. R.W. CAHN, P. HAASEN y E.J. KRAMER. *Materials Science and Technology: Processing of Metals and Alloys*. Vol. 15. *Ed. VCH*, (1991)
27. C.C. KOCH, D. PATHAK y K. YAMADA. Mechanical alloying for structural applications. *Materials Park, OH: ASM International*, (1993), 205-212
28. Y. CHEN, R. LE HAZIF y G. MARTIN. *Mater Sci Forum*, (1992), 88-90,35-41
29. C.C. KOCH. *Mater Trans Japan Inst Metals*, (1995), 85-95
30. C.H. LEE, M. MORI, T. FUKUNAGA y U. MIZUTANI. *Japan J Appl Phys* (1990), 540-544
31. C. SURYANARAYANA. *Intermetallics*, (1995), 153-160

32. H. YANG y H. BAKKER. Mechanical alloying for structural applications. *Materials Park, OH: ASM International*, (1993), 401-408
33. A.A. KÜNDIG, M. OHNUMA , D.H. PING , T. OHKUBO y K. HONO. In situ formed two-phase metallic glass with surface fractal microstructure. *Acta Materialia* **52(8)**, (2004), 2441-2448
34. L.C. ZHANG y J. XU. Formation of glassy $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{24}\text{Si}_4\text{B}_2$ alloy by high-energy ball milling. *Materials Letters* **56(5)**, (2002), 615-619
35. A. INOUE. Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems. *Prog. Mater. Sci.* **43** (1998), 365-520
36. C. SURYANARAYANA. Non-equilibrium processing of materials. *Pergamon Press*, (1999)
37. T.R. ANANTHARAMAN. Metallic glasses production, properties, and applications. *Aedermannsdorf, Switzerland: Trans Tech*, (1984)
38. H.J. GÜNTHERODT y H. BECK. Glassy metals, vol. 1 and 2. *Berlin, Germany: Springer-Verlag*, (1981, 1983)
39. R.W. Cahn. Glasses and amorphous materials, vol. 9 of Materials Science and Technology a comprehensive treatment. *Weinheim, Germany: VCH Verlagsgesellschaft*, (1991), 493-548
40. R.W. CAHN y A.L. GREER. Physical metallurgy, 4th ed, vol.II. *Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science BV*, (1996), 1723-1830
41. C.N.J. WAGNER y MS. J. BOLDRICK. *Alloys and Compounds* (1993), 295-302
42. SCHULTZ L. *Mater Sci and Engng* (1988),15-23
43. P.Y. LEE y C.C. KOCH. *Appl Phys Lett* (1987), 1578-80
44. N.Q. WU, J.M. WU, Z.Z. LI y G.X. WANG. *Mater Trans Japan Inst Metals* (1997), 255-259
45. . HUANG, K.N. ISHIHAMA y P.H. SHINGU. Metastable phase of Al-Fe system by mechanical alloying. *Materials Science Engineering A* **231**, (1997), 72-79
46. WEIHONG LIU, HAOQING WU, YONGQUAN LEI, QIDONG WANG y JING WU. Amorphization and electrochemical hydrogen storage properties of mechanically alloyed Mg-Ni. *Journal of Alloys and Compounds* **252**, (1997), 234-237
47. J. ECKERT, M. SEIDEL, L.Q. XING, I. BÖRNER y B. WEIB. Nanophase composites in easy glass forming systems. *Nanostructured Materials* **12(1-4)**, (1999), 439-442
48. S. SCUDINO, J. ECKERT, C. MICKEL y L. SCHULTZ. On the amorphous-to-quasicrystalline phase transformation in ball-milled and melt-spun $\text{Zr}_{58.5}\text{Ti}_{8.2}\text{Cu}_{14.2}\text{Ni}_{11.4}\text{Al}_{7.7}$ glassy alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids* **351(10-11)**, (2005), 856-862
49. R. BRUNING, Z. ALTOUNIAN, J.O. SROM-OLSEN y L. SHULTZ. *Mater Sci and Engng* (1988), 317-320

50. L. LIU y J. ZHANG. Formation of Zr-Ni-based amorphous alloys with wide supercooled liquid region by mechanical alloying. *Materials Research Bulletin* **36(11)**, (2001), 2073-2082
51. Vitreloy desarrollada por del California Institute of Technology (Caltech); disponible en www.its.caltech.edu/~vitreloy/development.htm
52. R. HASEGAWA. Applications of amorphous magnetic alloys in electronic devices. *Journal of Non-Crystalline Solids* **287(1-3)**, (2001), 405-412
53. S. VIOREL, C. COSMIN y U. ION. Bulk amorphous soft magnetic iron based alloy with mechanical strength and corrosion resistance. *Key Engineering Materials* **399**, (2009), 37-42
54. B.J YANG, J.H. YAO, J. ZHANG, H.W. YANG, J.Q. YANG y E. MAB. Al-rich bulk metallic glasses with plasticity and ultrahigh specific strength. *Science Direct, Scripta Materialia* **61** (2009), 423-426
55. W.H. WANG, C. DONG y C.H. SHEK. Bulk metallic glasses. *Materials Science and Engineering* **44** (2004), 45-89
56. *Liquidmetal* (2011); disponible en www.liquidmetal.com/
57. Polvo de aluminio. Eckart-Werke (2011); disponible en www.eckagranules.com/en/mepura/produkte/product-application/aluminium-powder/
58. CENIM. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. (2011); disponible en www.cenim.csic.es/
59. Polvo de titanio. Se-Jong Materials Co. Ltd (2011); disponible en www.sjmaterials.en.ecplaza.net/v2/1.asp
60. Standard specification for titanium and titanium alloy strip, sheet and plate. *ASTM B 265-10* (2010)
61. Agente controlador de proceso. *Clariant* (2012); disponible en www.clariant.com
62. M.F. CHAVES CHAVES. Manual de laboratorio. *Proyecto fin de Carrera, Departamento de Ingeniería Mecánica y de los Materiales, Universidad de Sevilla* (2000)
63. *Union Process* (2011); disponible en www.unionprocess.com/
64. F.H. ROES y J. HEBIESEN. Advances in powder metallurgy applications-a review. *Proceeding of the advanced particulate materials and processes, MPIF, Princeton, USA*, (1997), 1-23
65. D.G WHITE. State of the North American P/M industry – 2001. *Int. J. Powder Metall.*, **36** (5), (2000), 41-47
66. F.W. BILLMEYER. Textbook of Polymer Science. Tercera edición. *Editorial John Wiley & sons. Nueva York*, (1984)
67. X. WEI, X. WANG, F. HAN, H. XIE y C. WEN. Thermal stability of the Al₇₀Ni₁₀Ti₁₀Zr₅Ta₅ amorphous alloy powder fabricated by mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds* **496**, (2010), 313-316