

Trabajo Fin de Máster
Máster Universitario en Ingeniería Industrial

Influencia de la temperatura en el comportamiento
mecánico de aleaciones pulvimetalúrgicas de base Al
reforzadas con nitruros

Autor: Sergio Moreno Estévez

Tutores: Eduardo Sánchez Caballero

Fátima Ángela Ternero Fernández

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

Sevilla, 2018



Trabajo Fin de Máster
Máster Universitario en Ingeniería Industrial

Influencia de la temperatura en el comportamiento mecánico de aleaciones pulvimetalúrgicas de base Al reforzadas con nitruros

Autor:

Sergio Moreno Estévez

Tutores:

Eduardo Sánchez Caballero

Fátima Ángela Ternero Fernández

Dep. de Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2018

Trabajo Fin de Máster: Influencia de la temperatura en el comportamiento mecánico de aleaciones
pulvimetalúrgicas de base Al reforzadas con nitruros

Autor: Sergio Moreno Estévez

Tutores: Eduardo Sánchez Caballero
Fátima Ángela Ternero Fernández

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

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2018

El Secretario del Tribunal

Agradecimientos

A mi familia, por todo su apoyo incondicional durante todos estos años de andadura académica, ayudándome en todo lo que han podido siempre que lo he necesitado.

A Eduardo, por mostrarse siempre atento y haberme enseñado y ayudado todo lo posible durante la realización de este Trabajo Fin de Máster, y a Fátima, gracias a ambos por darme la oportunidad de desarrollar este proyecto.

Al equipo técnico de laboratorio, Mercedes, Miguel y Jesús, por enseñarme a desenvolverme en el laboratorio y prestarme su tiempo.

También agradecer a mis compañeros de piso Andrés, Antonio y Sergio, por hacer más llevaderos estos dos años de Máster.

Resumen

Las aleaciones metálicas ligeras son, en la actualidad, populares en industrias como la aeronáutica, aeroespacial y el transporte, entre otros motivos, por la reducción potencial en peso de los componentes a utilizar.

El principal inconveniente de estas aleaciones es la posible degradación de sus propiedades mecánicas una vez son expuestas a elevadas temperaturas. Es por ello, de especial importancia, el desarrollo de nuevos materiales ligeros que aporten resistencias similares o superiores y que, además, consigan una estabilidad y baja degradación de sus características mecánicas aún cuando son expuestos a temperaturas superiores a las que se tendrían en condiciones normales de servicio. Ante esta situación, aparece el desarrollo de materiales compuestos de matriz metálica reforzados con partículas de naturaleza cerámica que sean capaces de soportar dichas condiciones.

Este trabajo se centra, por tanto, en el estudio de la degradación de las propiedades mecánicas de materiales compuestos de matriz metálica de base aluminio (AMCs) reforzados con nitruros, una vez han sido expuestos a diversas condiciones de aumento de temperatura. Para ello se emplean y realizan diversos ensayos de tracción, dureza, estudio fractográfico de las muestras y análisis SEM de las mismas.

Palabras clave: Pulvimetalurgia, materiales compuestos de matriz metálica (MMC), efectos de temperatura, propiedades mecánicas.

Abstract

Light metal alloys are currently popular in industries such as aeronautics, aerospace and transport for the potential reduction in weight of the components that they usually use in their projects.

The main disadvantage of these alloys is the degradation of their mechanical properties once they are exposed to high temperatures. For this reason, it is significant to develop new lightweight materials that provide similar or superior resistances than usual alloys and, in addition, achieve a stability and low degradation of their mechanical properties even when they are exposed to higher temperatures than temperatures under normal conditions of service. In this view, the development of metallic matrix composite materials reinforced with ceramic particles, that are able to endure their mechanical properties when high temperatures come up, is necessary.

This work focuses, therefore, on the study of the AMCs' (aluminum-based metal matrix composites) mechanical properties degradation, reinforced with nitrides, once they have been exposed to various conditions of increased temperature. For this purpose, various tensile tests, hardness tests, fractographic study of the samples and SEM analysis are used and carried out.

Key words: Powder metallurgy, metallic matrix composite materials (MMC), temperature effects, mechanical properties.

Agradecimientos	vii
Resumen	ix
Abstract	xi
Índice	xiii
Índice de Tablas	xv
Índice de Figuras	xvii
1 Introducción	1
2 Bases Teóricas	3
2.1. <i>Aluminio y sus aleaciones</i>	3
2.1.1 Revisión histórica	3
2.1.2 Características generales del aluminio	3
2.1.3 Producción de aluminio	7
2.1.4 Aleaciones de aluminio	11
2.2. <i>Pulvimetalurgia</i>	13
2.2.1 Obtención del polvo metálico	15
2.2.2 Proceso de mezcla de los polvos metálicos	20
2.2.3 Proceso de compactación/prensado	21
2.2.4 Sinterización de los compactos	24
2.3. <i>Materiales compuestos de matriz metálica (MMCs)</i>	27
2.3.1 Materiales compuestos de matriz metálica de base aluminio (AMCs)	29
2.3.2 Síntesis de MMCs por vía pulvimetalúrgica	30
2.4. <i>Aleado mecánico</i>	31
2.4.1 Fundamentos del proceso	31
2.4.2 Factores y variables influyentes en el proceso	33
2.4.3 Aplicaciones del aleado mecánico	35
2.5. <i>Mecanismos de endurecimiento de materiales cristalinos</i>	36
2.5.1 Endurecimiento por solución sólida	37
2.5.2 Endurecimiento por afino de grano	38
2.5.3 Endurecimiento por partículas de segundas fases	39
2.6. <i>Efectos de la temperatura en el comportamiento mecánico de las aleaciones de aluminio y los AMCs</i>	41
2.6.1 Efectos de la temperatura en aleaciones de aluminio	41
2.6.2 Efectos de la temperatura en AMCs	43
3 Procedimiento experimental	47
3.1 <i>Antecedentes. Materiales y proceso de elaboración de las moliendas</i>	47
3.1.1 Aluminio	47
3.1.2 Agente controlador del proceso. Cera orgánica	48
3.1.3 Amoniaco	49
3.1.4 Molienda mecánica para la obtención del material de partida del presente trabajo	49
3.2 <i>Material de partida y designación</i>	50
3.3 <i>Mezclado de polvos</i>	51
3.4 <i>Preparación de probetas de tracción</i>	52
3.4.1 Prensado	53

3.4.2	Sinterizado de compactos	55
3.4.3	Medición y marcaje de probetas	56
3.5.	<i>Tratamiento térmico</i>	58
3.6.	<i>Ensayo de tracción</i>	59
3.6.1	Marco teórico. Objetivos del ensayo de tracción	59
3.6.2	Principio del ensayo y probetas a utilizar	60
3.6.3	Máquina de ensayos utilizada	60
3.6.4	Ensayo a temperatura ambiente y en caliente a 250°C	61
3.6.5	Cálculo de propiedades	61
3.7.	<i>Ensayo de dureza Vickers a temperatura ambiente</i>	62
3.7.1	Marco teórico y bases del ensayo de dureza Vickers	62
3.7.2	Designación de ensayo	63
3.7.3	Probetas a utilizar y superficie de ensayo	64
3.7.4	Máquina de ensayo	64
3.7.5	Parámetros y procedimiento de ensayo	65
3.8.	<i>Ensayo de dureza en caliente</i>	65
3.8.1	Máquina, procedimiento y parámetros de ensayo	65
3.9.	<i>Estudio mediante SEM de superficies de fractura</i>	66
3.9.1	Preparación de las muestras	66
3.9.2	Microscopía electrónica de barrido	67
4	Resultados	69
4.1	<i>Antecedentes</i>	69
4.1.1	Propiedades mecánicas a temperatura ambiente sin calentamiento previo	69
4.1.2	Difracción de rayos X en el material antes y después del sinterizado	70
4.2	<i>Resistencia a tracción</i>	72
4.2.1	Resistencia a tracción tras calentamiento a 400 °C durante 100 horas y enfriamiento en horno	73
4.2.2	Resistencia a tracción en caliente a 250 °C	74
4.2.3	Evaluación del efecto de la temperatura en la resistencia a tracción	75
4.2.4	Resistencia a tracción de AMCs frente a aleaciones comerciales	77
4.3	<i>Dureza</i>	79
4.3.1	Dureza tras tratamiento térmico de 400 °C durante 100 horas y enfriamiento en horno	79
4.3.2	Dureza a temperatura ambiente tras exposición a elevadas temperaturas (250 °C)	80
4.3.3	Dureza en caliente	81
4.3.4	Dureza de las moliendas a temperatura ambiente tras aumento de temperatura respecto de aleaciones comerciales en condiciones normales	82
4.4	<i>Análisis fractográfico de las superficies de fractura</i>	83
4.4.1	Análisis fractográfico: macrografías	84
4.4.2	Análisis fractográfico: microscopía electrónica de barrido	86
4.4.3	Discusión de resultados de macrografías y micrografías SEM	87
4.4.4	Análisis SEM: BSE y EDX	89
5	Conclusiones	93
	Referencias	95

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Propiedades atómicas, eléctricas y térmicas del aluminio no aleado	6
Tabla 2.2 Propiedades mecánicas y físicas del aluminio puro	6
Tabla 2.3 Principales países extractores de bauxita (Año 2017)	8
Tabla 2.4 Precios de distintos materiales según el "London Material Exchange" (2018)	9
Tabla 2.5 Series numéricas de las aleaciones principales de aluminio	11
Tabla 2.6 Ventajas y desventajas de la pulvimetalurgia	14
Tabla 2.7 Variables de las que depende el sinterizado	26
Tabla 2.8 Coste de los métodos de fabricación de MMCs según el tipo de refuerzos utilizados	29
Tabla 2.9 Diferentes aplicaciones del aleado mecánico	36
Tabla 2.10 Puntos de fusión de algunos carburos, óxidos, nitruros e intermetálicos	43
Tabla 3.1 Contenido máximo de impurezas en peso (%) en el polvo de aluminio	47
Tabla 3.2 Propiedades de la cera utilizada como ACP	48
Tabla 3.3 Algunas propiedades del NH ₃ aportadas por el fabricante	49
Tabla 3.4 Medidas generales de las probetas de tracción	53
Tabla 3.5 Datos para la realización del prensado	54
Tabla 3.6 Rampa y variables del sinterizado	56
Tabla 3.7 Propiedades a obtener en el ensayo de tracción	60
Tabla 3.8 Parámetros característicos del ensayo de dureza Vickers	63
Tabla 4.1 Moliendas de AMCs utilizadas en el estudio	69
Tabla 4.2 Valores del ensayo de dureza y de tracción de las muestras a temperatura ambiente en experiencias pasadas en laboratorio	70
Tabla 4.3 Porcentaje en peso de las fases presentes en los polvos molidos tras haber sido tratados térmicamente	72
Tabla 4.4 Resistencia a tracción (UTS) y alargamiento (A) a T _{amb} tras calentamiento a 400 °C durante 100 horas de los compactos obtenidos a partir de los polvos molidos	73
Tabla 4.5 Resistencia a tracción (UTS) y alargamiento (A) a 250 °C de los compactos obtenidos a partir del polvo molido	74
Tabla 4.6 Resistencia a tracción y alargamiento a temperatura ambiente, tras calentamiento a 400°C durante 100 horas y a 250 °C	76
Tabla 4.7 UTS de los compactos obtenidos por molienda y de aleaciones comerciales a T _{amb} y a 250 °C	78
Tabla 4.8 Valores de dureza Vickers a temperatura ambiente obtenidos tras tratamiento térmico a 400 °C durante 100 horas	80
Tabla 4.9 Valores de dureza Vickers a temperatura ambiente obtenidos tras aumento de temperatura a 250 °C	80
Tabla 4.10 Valores de dureza Vickers de algunas aleaciones comerciales	82
Tabla 4.11 Diferencias características de origen macroscópico y microscópico entre fracturas dúctiles y frágiles	88

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Características generales del aluminio no aleado	4
Figura 2.2 Mineral de bauxita	7
Figura 2.3 Mapa de los principales extractores de bauxita	8
Figura 2.4 Crecimiento anual de la producción de aluminio primario	9
Figura 2.5 Proceso Bayer y Proceso Hall-Héroult para la producción de aluminio	11
Figura 2.6 Gráfica comparativa entre aleaciones de aluminio en cuanto a su dureza, resistencia a tracción, ductilidad e impacto	12
Figura 2.7 Gráfica comparativa entre aleaciones de aluminio en cuanto a su resistencia a corrosión y resistencia a fatiga	12
Figura 2.8 Esquema general del proceso pulvimetalúrgico	13
Figura 2.9 Comparativa entre métodos de producción según la utilización de material y consumo energético	14
Figura 2.10 Diagrama de Venn con tres de las razones principales por las cuales emplear pulvimetalurgia	15
Figura 2.11 Atomizador de gas interno (izquierda) y externo (derecha)	17
Figura 2.12 Atomización por agua	18
Figura 2.13 Proceso de atomización centrífuga	18
Figura 2.14 Proceso electroquímico de producción de polvos metálicos	19
Figura 2.15 Tamaños aproximados de las partículas de polvo obtenidas mediante la aplicación de distintas técnicas	20
Figura 2.16 Mezcla de polvos. De izquierda a derecha: rotación en tambor, rotación en cono doble, mezclador de tornillo y mezclador de paletas	20
Figura 2.17 Etapas del proceso de prensado convencional de polvos	21
Figura 2.18 Efecto de la presión aplicada en las partículas de polvo	22
Figura 2.19 Curvas de compresibilidad para diferentes tipos de polvos metálicos	23
Figura 2.20 Ejemplo de prensa mecánica para la compactación de polvos	23
Figura 2.21 Procesos de sinterización a partir de un diagrama de fases	24
Figura 2.22 Sinterización en fase sólida	25
Figura 2.23 Proceso de sinterización en fase líquida	26
Figura 2.24 Reducción de la energía libre superficial por densificación y coalescencia	27
Figura 2.25 Diferentes tipos de refuerzos empleados en MMCs	28
Figura 2.26 Microestructura de un MMC con matriz de aluminio y refuerzo de SiC	30
Figura 2.27 Molino de bolas tipo attritor (vertical)	31
Figura 2.28 Deformación de partículas de polvo entre bolas en el proceso de aleado mecánico	32
Figura 2.29 Distribución de tamaños de partícula durante el aleado mecánico	32
Figura 2.30 Variables influyentes en el aleado mecánico	33

Figura 2.31 Solución sólida sustitucional y dislocación interrumpida por la misma	37
Figura 2.32 Solución sólida intersticial y dislocación interrumpida por la misma	37
Figura 2.33 Representación de límites de grano entre granos con distintas orientaciones cristalográficas	38
Figura 2.34 Esquema de la estructura de un límite de fase coherente (1) e incoherente (2)	39
Figura 2.35 Partícula cortada por el movimiento de una dislocación	40
Figura 2.36 Creación de bucles de Orowan al interactuar el movimiento de las dislocaciones con precipitados incoherentes	40
Figura 2.37 Ensayos de tracción en Al 2024 T3 realizados a diferentes temperaturas	42
Figura 2.38 Ensayos de tracción de varias aleaciones de aluminio a temperatura ambiente	42
Figura 2.39 Ensayos de tracción de varias aleaciones de aluminio a 150°C (izquierda) y 250°C (derecha)	43
Figura 2.40 Resistencia a tracción de un AMC frente a un aluminio 6061-T6 cuando aumenta la temperatura	44
Figura 2.41 Comparativa de resistencia a tracción frente a temperatura de AMCs reforzados con B ₄ C frente a otras aleaciones de aluminio	44
Figura 3.1 Distribución granulométrica del polvo de aluminio en estado de recepción	48
Figura 3.2 Esquema de molino attritor (izquierda) y tapadera modificada (derecha)	49
Figura 3.3 Pulmón de acero destinado al control de la atmósfera de molienda	50
Figura 3.4 Molino mezclador	52
Figura 3.5 Geometría de las probetas de tracción	52
Figura 3.6 Matriz para probetas de tracción (izquierda) y punzones para prensado (derecha)	53
Figura 3.7 Máquina universal de ensayos SUZPECAR MUE – 60 utilizada en el prensado	54
Figura 3.8 Prensa de control manual para extracción de los compactos de la matriz	55
Figura 3.9 Horno de sinterización empleado durante el estudio	55
Figura 3.10 Gráfica del ciclo de sinterizado seguido realizado durante el estudio	56
Figura 3.11 Calibre de precisión digital	57
Figura 3.12 Probetas de tracción marcadas	57
Figura 3.13 Durómetro universal utilizado para la medición de las marcas de las probetas	58
Figura 3.14 Horno utilizado para la realización de tratamientos térmicos	58
Figura 3.15 Gráfico de temperaturas seguido en el tratamiento térmico	59
Figura 3.16 Máquina universal de ensayos (1) y mordazas de sujeción de la probeta (2) utilizadas	60
Figura 3.17 Horno utilizado para ensayos de tracción en caliente	61
Figura 3.18 Principio de ensayo de dureza Vickers	63
Figura 3.19 Ejemplo de designación de dureza Vickers HV	63
Figura 3.20 Microdurómetro utilizado para ensayo de dureza Vickers	64
Figura 3.21 Durómetro Brinell con horno para medidas de dureza en caliente	66
Figura 3.22 Máquina de corte con sierra de disco empleada en la preparación de muestras	67
Figura 3.23 Muestras preparadas para estudio fractográfico	67
Figura 3.24 Microscopio electrónico de barrido marca FEI TENE0 utilizado en el estudio	68
Figura 4.1 Difracción de rayos X antes y después del sinterizado del polvo de aluminio aleado mecánicamente en vacío (V)	71

Figura 4.2 Difracción de rayos X de los polvos de aluminio aleados mecánicamente en vacío con flujos cortos de amoníaco (F5 y F10) y atmósfera de amoníaco confinado (C)	71
Figura 4.3 Probetas de tracción tras el ensayo	73
Figura 4.4 Resistencia a tracción (UTS) y alargamiento (A) a T_{amb} tras calentamiento a 400 °C durante 100 horas y enfriamiento en horno	74
Figura 4.5 Resistencia a tracción (UTS) y alargamiento (A) a 250 °C de los compactos obtenidos a partir de los polvos molidos	75
Figura 4.6 Resistencia a tracción (UTS) y alargamiento (A) a T_{amb} , a T_{amb} tras calentamiento a 400 °C durante 100 horas y a 250 °C	76
Figura 4.7 Gráficas del ensayo de tracción a elevadas temperaturas para las aleaciones de aluminio 7075-T6 y 2024-T3 realizadas por la National Advisory Committee for Aeronautics	77
Figura 4.8 UTS de los compactos obtenidos por molienda y el de aleaciones comerciales a T_{amb} y 250 °C	79
Figura 4.9 Evolución de la dureza con la temperatura de los compactos bajo estudio	82
Figura 4.10 Dureza Vickers de los compactos bajo distintas condiciones de temperatura y de aleaciones comerciales a temperatura ambiente	83
Figura 4.11 Macrografía tras tratamiento térmico 400 °C 100 horas y ensayo de tracción de la muestra V HT AT400-100	84
Figura 4.12 Superficie de fractura de los compactos ensayados a tracción a T_{amb} tras haber sido sometidos a un tratamiento térmico a 400 °C durante 100 horas	84
Figura 4.13 Macrografías tras aumento de temperatura (250 °C) y ensayo de tracción de las muestras: a) F10 HT AT250 y b) C HT AT250	85
Figura 4.14 Superficie de fractura de los compactos ensayados a tracción a 250 °C	85
Figura 4.15 Micrografías SEM x5000 aumentos de la superficie de fractura de los diferentes compactos tras tratamiento térmico de 400 °C 100 horas	86
Figura 4.16 Micrografías SEM x5000 aumentos tras calentamiento a 250 °C y ensayo de tracción de los distintos compactos	87
Figura 4.17 Ejemplo de fracturas frágil y dúctil desde el punto de vista macroscópico	88
Figura 4.18 Imagen SEM x10000 aumentos de la superficie de fractura del compacto fabricado con la molienda C HT tras ensayo de tracción a elevada temperatura (250 °C)	89
Figura 4.19 Imagen BSE del compacto F10 P HT AT400-100	90
Figura 4.20 Puntos escogidos para análisis por EDX de la composición de la superficie de fractura de la muestra F10 P HT AT400-100	90
Figura 4.21 Análisis por EDX de la composición en diferentes puntos de la superficie de fractura de la muestra F10 P HT AT400-100	91

1 INTRODUCCIÓN

En la actualidad, las aleaciones ligeras son atractivas para industrias como la del transporte, en las que cobra especial necesidad la reducción de peso y, por tanto, de la cantidad de combustible a consumir.

El aluminio y sus aleaciones cobran importancia en un amplio rango de aplicaciones estructurales, aportando características adecuadas para su utilización en la industria automovilística y aeronáutica. Sin embargo, estas propiedades pueden verse degradadas cuando se expone el material a temperaturas superiores a los 100°C, limitando su uso. Por esta razón resulta de gran interés mejorar las propiedades del aluminio, tanto a temperatura ambiente como a altas temperaturas.

Una de las posibles formas de mejorar el comportamiento y características del aluminio es reforzarlo con diversas partículas cerámicas, resultando en materiales conocidos como materiales compuestos de matriz metálica de base aluminio (AMCs por sus siglas en inglés). Estos AMCs tienen propiedades interesantes para la industria, tales como una excelente resistencia al desgaste y mayor resistencia específica cuando se compara con la resistencia de aleaciones convencionales de aluminio.

Sin embargo, existen problemas presentes en estos materiales compuestos de matriz de aluminio, como la inadecuada unión existente entre refuerzo-matriz o el ser susceptibles a que, a altas temperaturas, se promuevan reacciones entre refuerzos y la matriz, pudiendo afectar a las fuerzas de unión [1,2].

Recientemente se han realizado varios estudios con objeto de determinar qué tipo de refuerzos producen las mejores propiedades mecánicas [3,4]. Aunque el uso de refuerzos como la alúmina (Al_2O_3) y el carburo de silicio (SiC) ha sido predominante, han aparecido refuerzos alternativos como el nitruro de aluminio (AlN), carburo de boro (B_4C), dióxido de silicio (SiO_2), boruro de titanio (TiB_2), carburo de titanio (TiC), dióxido de titanio (TiO_2) y diboruro de circonio (ZrB_2).

Uno de los procesos más extendidos para conseguir AMCs es la pulvimetalurgia, ya que permite conseguir AMCs con buenas propiedades mecánicas, siendo a su vez más económica que otro tipo de técnicas [1].

Tras la revisión bibliográfica realizada, no se han encontrado excesivos estudios que clarifiquen el comportamiento frente a temperatura de los materiales compuestos de matriz metálica reforzados con nitruros.

Es, por tanto, objetivo del presente trabajo, estudiar, detallar y contrastar el comportamiento mecánico frente a la temperatura de este tipo de materiales, así como la degradación que sufren sus propiedades mecánicas, partiendo de AMCs de alta resistencia obtenidos por aleado mecánico de polvo de aluminio en atmósferas nitrurantes. Los materiales de partida se obtuvieron empleando molienda en vacío, molienda en vacío intercalada con flujos de amoníaco y molienda en atmósfera de amoníaco confinado [5].

Con esto, se emplearán dichos materiales para la preparación de las probetas necesarias para realizar diversos ensayos destructivos y no destructivos sobre el material, con objeto de ver la influencia de la temperatura en sus propiedades mecánicas, así como la degradación de las mismas, en concreto, a temperaturas de 250 °C y tras ser sometidos a un tratamiento térmico de 400 °C durante 100 horas y enfriamiento en horno, pudiendo realizar un análisis comparativo de los cambios que se han producido.

2 BASES TEÓRICAS

2.1. Aluminio y sus aleaciones

2.1.1 Revisión histórica

El aluminio posee una combinación de propiedades que, junto a sus aleaciones, lo convierten en un material económico y versátil, siendo utilizado actualmente en numerosas aplicaciones. Esta combinación de características hace que el aluminio se encuentre entre los materiales metálicos más utilizados en la industria, junto con otros materiales como el acero y el cobre, permitiendo la construcción de elementos resistentes y ligeros, características que son demandadas en la industria automovilística y aeronáutica. Otra propiedad que cobra importancia es su facilidad de fabricación [6].

Hay varios factores que hacen percibir al aluminio como un material en continuo desarrollo, ya que posee propiedades únicas, entre ellas, una gran conductividad eléctrica, bajo peso y reducido punto de fusión, así como una elevada vida útil y bajo costo en su reciclado, convirtiéndolo en un material ideal para ser empleado en numerosas aplicaciones, desplazando en ocasiones al cobre, hierro e incluso al acero [7].

Sin embargo, históricamente, el aluminio no tuvo un excesivo protagonismo debido a la dificultad de su obtención a partir del mineral de la bauxita. El aluminio se combina fuertemente con el oxígeno, por lo que presenta dificultad a ser reducido con carbono. Sus reducidas características mecánicas cuando no presenta elementos de aleación, así como la complejidad, y el elevado coste asociado para poder aislarlo del oxígeno hicieron que, antiguamente, el material no gozara de la importancia que tiene en la actualidad [5,7].

Es a partir de la Primera Guerra Mundial, y con la necesidad urgente de obtener un material resistente y ligero, cuando comienza el auge en la utilización del aluminio, desarrollando aleaciones que mejoraban sus propiedades mecánicas, así como la aparición de un método de extracción del aluminio con alta pureza. Este método, realmente, incluye dos procesos que se complementan y que fueron desarrollados de manera independiente y casi al mismo tiempo. El primer proceso a realizar es el proceso Bayer, desarrollado y patentado por Karl Josef Bayer en 1888, mientras que el segundo proceso es el proceso Hall-Héroult, que fue descubierto por Hall en EEUU y Héroult en Francia en el año 1886. El proceso Bayer permite la obtención de alúmina (Al_2O_3) a partir del mineral de la bauxita y, por otro lado, el proceso Hall-Héroult es el encargado de aislar el aluminio de la alúmina conseguida en el anterior método [5,8].

2.1.2 Características generales del aluminio

Como se ha hecho mención con anterioridad, el aluminio aúna una serie de características que lo hacen adecuado para su uso en multitud de sectores. Algunas de estas propiedades son las presentes en la Figura 2.1.

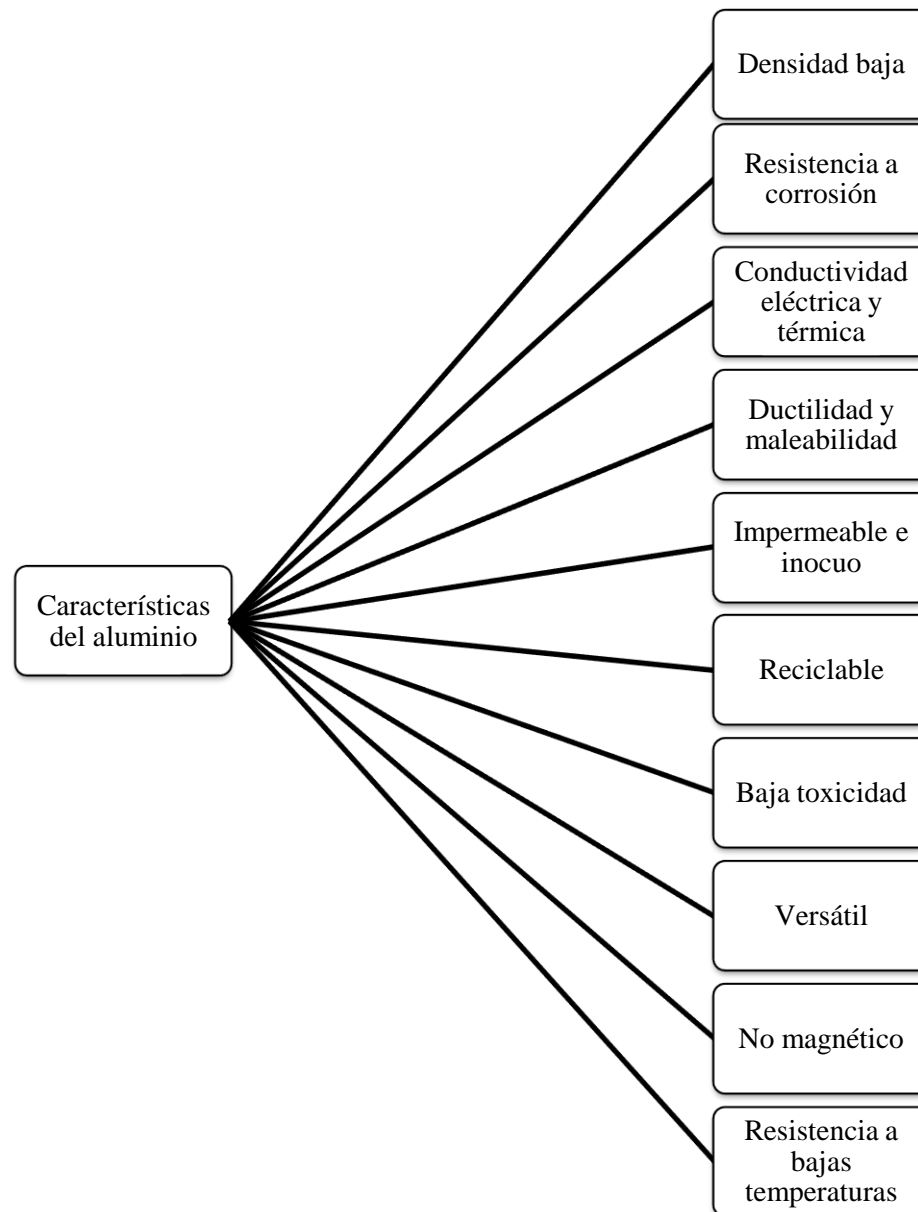


Figura 2.1 Características generales del aluminio no aleado

- **Baja densidad:** el bajo peso es una de las características más conocidas del aluminio (densidad de 2700 kg/m^3), es más ligero que el titanio (densidad de 4507 kg/m^3), de forma aproximada, es tres veces más ligero que el acero (el material más utilizado en la industria y cuya densidad es de 7850 kg/m^3), aunque su densidad es más elevada que la del magnesio (1740 kg/m^3). Otra propiedad importante es, que una vez aleado, no se produce una variación apreciable de este parámetro [9].
- **Resistencia a corrosión:** la resistencia a corrosión del aluminio es mayor que la existente en otros metales, gracias a su capacidad para generar una película de óxido que recubre su superficie. Este recubrimiento de óxido se forma cuando el aluminio entra en contacto con la atmósfera, consiguiendo que la superficie del material sea impermeable a los iones de oxígeno, lo que aumenta de manera considerable su resistencia a corrosión. Esta película de óxido se puede obtener de manera artificial mediante un proceso denominado “anodizado” [7,9].
- **Ductilidad y maleabilidad:** son dos de las propiedades más interesantes del aluminio para la industria, ya que le otorga una buena maquinabilidad y fácil conformado. Esto hace que pueda laminarse en chapas, realizar estampación, embutirse, etc, consiguiendo piezas de diversas formas y tipos sin excesiva dificultad [7].

- **Conductividad eléctrica y térmica:** la conductividad eléctrica del aluminio sin alear, a temperatura ambiente, es una de las más altas dentro de la familia de los materiales metálicos. Esto lo convierte en uno de los metales más utilizados dentro de la industria eléctrica, específicamente en zonas de distribución de energía eléctrica y líneas de alta tensión.

De igual modo, su alta conductividad térmica hace que sea un material idóneo para ser utilizado en intercambiadores de calor, radiadores, cilindros del motor de automóviles y utensilios de cocina. Aproximadamente, la conductividad térmica del aluminio puro es el doble que la del cobre [7,10].

- **Inocuo e impermeable:** el aluminio es un material ampliamente utilizado en la industria alimenticia dada su capacidad para que las sustancias no pierdan su aroma o sabor, al mismo tiempo que no los desprende [7].
- **Reciclable:** el aluminio es un material único al ser económicamente reciclable. Se puede reciclar con un coste energético menor al 5% del coste necesario para fabricar la misma cantidad de aluminio cuando no es reciclado, sin reducir o alterar sus cualidades. En la actualidad, una cuarta parte del consumo europeo de aluminio se suministra a partir de aluminio reciclado [9].
- **Reducida toxicidad:** el aluminio sin alear no es tóxico para el ser humano cuando la exposición general al mismo es media o baja, lo cual lo convierte en un material muy utilizado para la producción de utensilios de cocina o envases alimenticios. Sin embargo, si esta exposición pasa a ser elevada, sí pueden ocasionarse problemas de salud, siendo los más comunes los siguientes: problemas respiratorios (si el aluminio es inhalado), posibles daños en el sistema nervioso central, pudiendo provocar demencia, pérdidas de memoria, apatía y temblores [7].
- **Alta versatilidad:** la combinación de las características que se mencionan hacen que el aluminio se encuentre, actualmente, dentro de los metales más utilizados, pudiéndose encontrar en multitud de aplicaciones.
- **No magnético:** esta característica lo hace especialmente útil para fines militares, superando a otros materiales no magnéticos gracias a su reducido peso y bajo coste. Esta propiedad, a su vez, también resulta importante cuando el aluminio se utiliza en equipos electrónicos [10].
- **Buena resistencia a bajas temperaturas:** el aluminio, gracias a su estructura FCC, posee una buena resistencia a bajas temperaturas, lo cual lo convierte en un material susceptible a ser utilizado en aplicaciones que requieran su uso a temperaturas por debajo de los cero grados [9].

Se presentan en la Tabla 2.1 y la Tabla 2.2 las propiedades físicas y mecánicas del aluminio sin alear, así como sus propiedades atómicas, eléctricas y térmicas, en las que se puede apreciar su baja dureza (35 – 48 HV) y bajo punto de fusión, entre otras.

Tabla 2.1 Propiedades atómicas, eléctricas y térmicas del aluminio no aleado

Propiedades atómicas, eléctricas y térmicas del aluminio no aleado			
Símbolo	Al	Densidad de empaquetamiento	74%
Nº Atómico (Z)	13	Nº de coordinación	12
Estructura cristalina	Cúbica centrada en caras (FCC)	Parámetro reticular [nm]	0.4014 (25°C)
Peso atómico [uma]	26.98154	Distancia interatómica mínima [nm]	0.28635
Estructura electrónica	[Ne] 3s ² 3p ¹	Conductividad eléctrica [mΩ·mm ²]	34 – 38
Valencias indicadas	3	Resistividad eléctrica [μΩ·cm]	2.69 (20°C)
Estado de oxidación	+3	Calor latente de fusión [J/g]	388
Electronegatividad	1.5	Calor latente de evaporación [J/g]	388
Radio covalente [Å]	1.18	Conductividad térmica [W/m·K]	237
Radio iónico [Å]	0.5	Coefficiente de expansión térmica [x10 ⁻⁶ /K]	23.5
Radio atómico [Å]	1.43	Calor específico [J/kg·K]	900
Volumen atómico [m ³ ·mol ⁻¹]	9.996 · 10 ⁻⁶		

Tabla 2.2 Propiedades mecánicas y físicas del aluminio puro

Propiedades físicas y mecánicas del aluminio sin alea	
Color	Metálico con tonos azules
Densidad [g/cm ³]	2.699
Punto de fusión [°C]	660.2
Punto de ebullición [°C]	2057 – 2480
Susceptibilidad magnética [18°C · 10 ⁶]	0.63
Cambio volumétrico durante la solidificación	6.7%

Límite elástico [MPa]	110 – 170
Resistencia a tracción [MPa]	130 – 195
Módulo elástico (E) [MPa]	70.6
Elongación	40%
Dureza Vickers	35 – 48

2.1.3 Producción de aluminio

El aluminio es uno de los elementos más abundantes de la corteza terrestre (es el tercer elemento más abundante), pero no se encuentra presente de manera aislada, sino que está combinado con otros materiales de alta estabilidad (óxidos y silicatos) [11].

La bauxita es la mena más importante de aluminio y es la materia prima a través de la cual se consigue el metal. Este mineral está compuesto por óxidos de aluminio hidratados y surge a partir de la meteorización química de una amplia gama de minerales de arcilla y silicatos de aluminio. Contiene entre un 30 y 54% de alúmina, variando su composición dependiendo del lugar y la geología de cada depósito. La Figura 2.2 muestra un ejemplo de una mena de bauxita [12-13].



Figura 2.2 Mineral de bauxita

Las reservas de bauxita se encuentran estimadas entre los 55 billones y 75 billones de toneladas, encontrándose en África (32%), Oceanía (23%), Sudamérica y el Caribe (21%), Asia (18%) y otros lugares (6%). Las principales zonas productoras de bauxita son las que se indican en la Tabla 2.3 a continuación [12].

Tabla 2.3 Principales países extractores de bauxita (Año 2017)

Posición mundial	País / Región	Bauxita (miles de toneladas)
1	Australia	83000
2	China	68000
3	Guinea	45000
4	Brasil	36000
5	India	19000

La Figura 2.3 ilustra un mapa con la anterior información.



Figura 2.3 Mapa de los principales extractores de bauxita

En el siglo XIX la producción de aluminio era costosa y lo convertía en un elemento máspreciado que el oro, la plata o el platino. Esto es debido a que presenta una alta afinidad por el oxígeno, lo cual dificulta su reducción con carbono, requiriendo un alto consumo eléctrico y, por tanto, provocando que su costo fuera excesivamente elevado.

Esta tendencia cambió cuando se descubrió un proceso electrolítico mediante el cual la alúmina (óxido de aluminio) puede disolverse y depositarse como aluminio.

El aluminio puede disolver en varias soluciones, la mayoría de ellas acuosas, sin embargo, muchas de ellas no son adecuadas ya que se “romperían” antes que la propia alúmina, una vez que la corriente eléctrica pase a través de ellas. Tras diversas investigaciones se descubrió que la respuesta a esta problemática se encontraba en el uso de criolita fundida, un componente formado por fluoruro de aluminio y sodio que se encuentra en la zona de Groenlandia. En la actualidad, esta criolita fundida utilizada en la producción de aluminio se puede fabricar sintéticamente [9].

Actualmente, la producción de aluminio consta de varias fases y procesos (proceso Bayer y Hall-Hérault), que serán explicados de forma detallada en los apartados 2.1.3.1 y 2.1.3.2. Gracias a la combinación de estos procesos y la innovación tecnológica de los últimos años, se ha reducido considerablemente el precio de obtención del aluminio respecto al que tenía en siglos pasados.

La Tabla 2.4 muestra el precio de diferentes metales, con fines comparativos, y muestra cómo el costo del kg de aluminio es menor al de otros metales utilizados en la industria, ya sea de manera aislada o como elementos de aleación [14].

Tabla 2.4 Precios de distintos materiales según el "London Material Exchange" (2018)

Material	Precio (\$/kg)
Aluminio	1.966
Cobre	6.702
Zinc	3.221
Níquel	12.885
Acero al carbono	≈ 0.500

El sector de la producción de aluminio es considerado una industria joven. Tras el descubrimiento de los nuevos procesos de obtención de aluminio, la producción y el consumo anual de aluminio han aumentado en torno al 8%. Actualmente, el crecimiento de consumo esperado durante los próximos años del siglo XXI es del 4%, una ligera bajada en el crecimiento posiblemente causada por un aumento en el precio de la materia prima y la energía, así como un aumento en el precio del equipamiento necesario para la producción de aluminio [7,9].

La Figura 2.4 muestra la evolución de la producción de aluminio histórica, en millones de toneladas, distribuido en los distintos países productores hasta el año 2012.

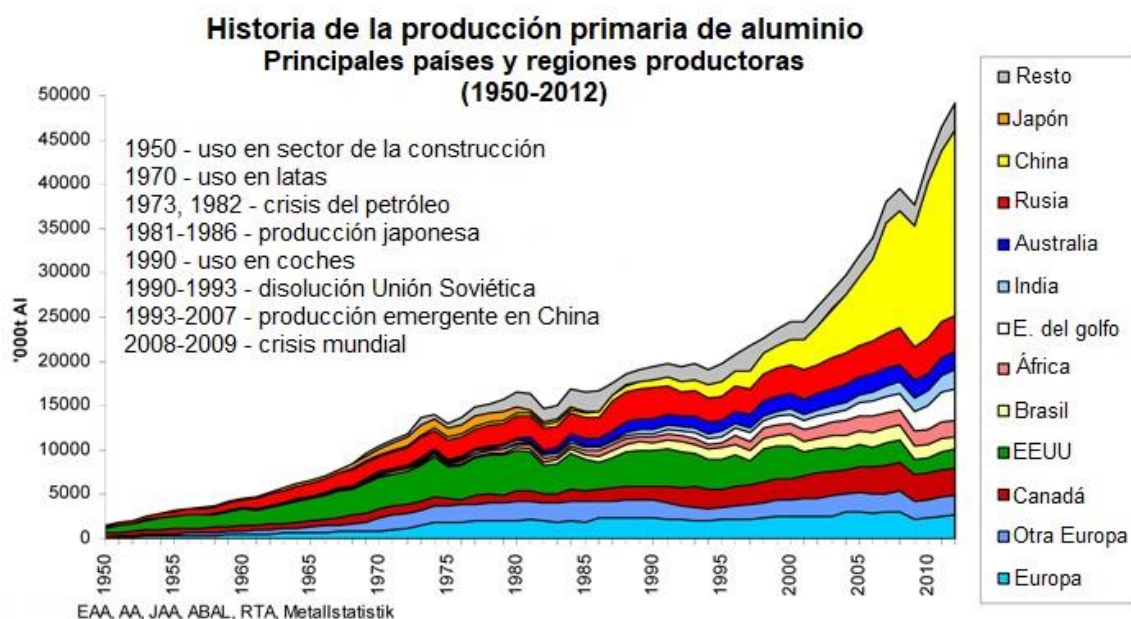
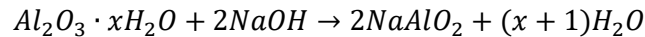


Figura 2.4 Crecimiento anual de la producción de aluminio primario

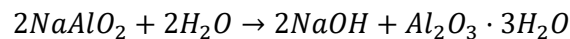
2.1.3.1 Proceso Bayer (obtención de alúmina a partir de la bauxita)

El proceso Bayer está destinado al refinamiento de la bauxita para obtener alúmina, y puede considerarse un proceso “químico” a realizar. Comienza con la molienda o trituración de la bauxita, tras lo cual se realiza un lavado de la misma en una solución de sosa cáustica a alta presión y temperatura. En esta etapa del proceso se introduce el mineral en autoclaves de acero durante períodos que varían entre las 2 y 8 horas, según la naturaleza del mineral de bauxita utilizado. La sosa cáustica es la encargada de disolver los minerales de aluminio, mientras que los demás componentes de la bauxita permanecen en estado sólido y son depositados en un decantador en el cual serán retirados. La reacción general de esta primera etapa puede resumirse con la siguiente ecuación:



En esta primera etapa, la alúmina se disuelve dejando un lodo rojo que se compone, principalmente, por sílice y óxido de hierro, que serán eliminados por filtración.

Tras esta primera etapa, discurre la segunda etapa del proceso, conocida como *descomposición*, etapa en la que la reacción anterior se invierte. Dado que conseguir la precipitación de forma espontánea es altamente difícil, es lograda mediante un enfriamiento del licor gracias a la siembra de cristales de trihidrato ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$), para conseguir la precipitación del compuesto en partículas finas. Esta descomposición transcurre en recipientes de agitación lenta. La reacción invertida sería de la forma:

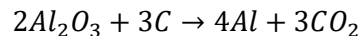


Tras ello, se trata de secar y calcinar el hidrato, para lo cual es transportado a un precipitador y un calcinador a 1100°C, de modo que se funde el mineral y se elimina el agua contenida en el mismo, consiguiendo alúmina pura en forma de polvo blanco. Aproximadamente se requieren dos toneladas de alúmina para conseguir una tonelada de aluminio puro [5,7,15].

2.1.3.2 Proceso Hall-Hérault

Tras realizar el proceso Bayer, se realiza el proceso electrolítico, con el cual se obtendrá finalmente aluminio puro mediante el uso de criolita fundida.

La base de este proceso consiste en disolver la alúmina en un baño electrolítico de criolita fundida (fluoruro aluminico sódico “ Na_3AlF_6 ”), junto con aditivos como AlF_3 , en una celda electrolítica revestida con carbono. El mecanismo de reacción electrolítico es algo incierto, aunque la reacción se puede describir como sigue:



De este modo, la criolita fundida a aproximadamente 1030°C tiene la capacidad de disolver un alto porcentaje de alúmina. La celda electrolítica que contiene a la criolita es un tanque con carbón actuando como electrodo. Grandes bloques de carbón que se sitúan encima del baño actúan como ánodo, de forma que la corriente eléctrica pasa entre estos electrodos a través de la solución, haciendo que la alúmina se separe en aluminio y oxígeno.

El aluminio fundido, al tener más densidad que la criolita fundida, se deposita en el fondo del crisol, y es drenado cada cierto tiempo cuando hay suficiente material acumulado. El oxígeno que ha quedado desprendido tras la reacción tiene afinidad por el carbono (C) presente en los electrodos, consiguiendo la formación de dióxido de carbono (CO_2), que será expulsado con posterioridad.

La conjunción de ambos procesos se convirtió en el primer método industrial aplicado para la consecución de aluminio a partir de alúmina, que a su vez se obtiene a partir de la bauxita, y es el que sigue en uso actualmente [5,7,16]. La Figura 2.5 presenta un esquema en el que se observan ambos procesos.

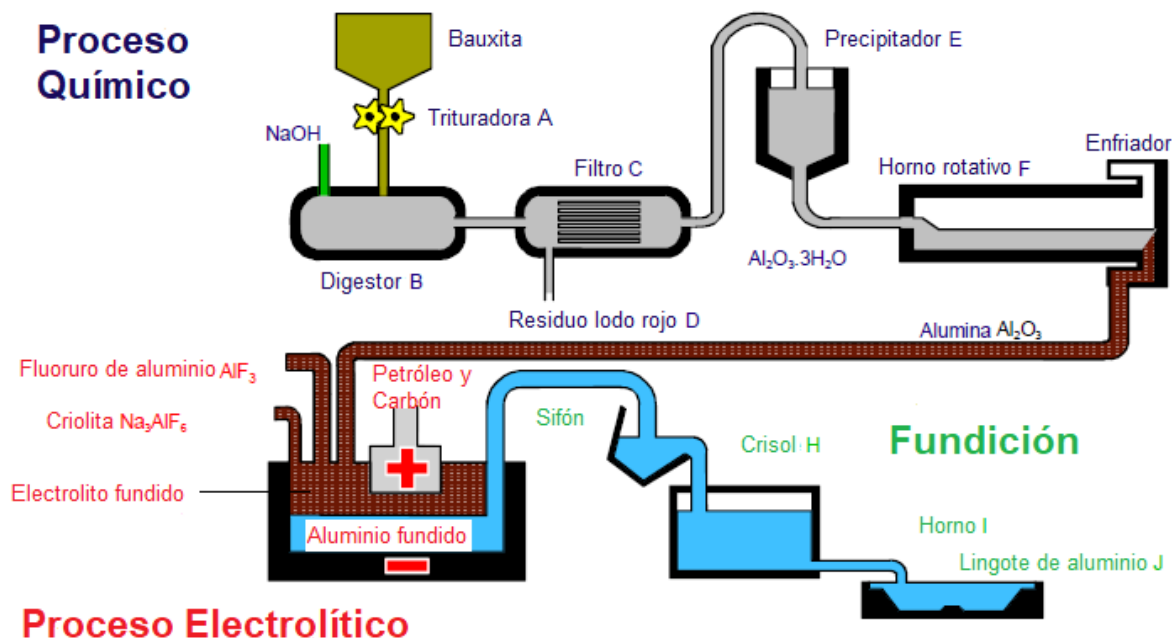


Figura 2.5 Proceso Bayer y Proceso Hall-Héroult para la producción de aluminio

2.1.4 Aleaciones de aluminio

Se pueden dividir las aleaciones de aluminio en dos categorías distintas: aleaciones de aluminio para forja y aleaciones de aluminio para moldeo. Otra diferenciación posible vendría dada según el modo de obtención de las propiedades mecánicas o según los elementos aleantes que contenga la aleación [6,10], considerando un elemento de aleación como cualquier elemento que es añadido de manera intencionada con cualquier fin distinto a la consecución de un afino de grano, y para el cual se encuentran definidos unos límites mínimos y máximos [17-19].

A pesar de existir distintas maneras de catalogar las aleaciones de aluminio, el sistema más extendido es el que emplea designación numérica. Este sistema de designación consiste en un código con cuatro números, donde el primer dígito representa el grupo de aleación según el elemento aleante principal. El segundo dígito indica la pureza o modificaciones de la aleación, mientras que los dos últimos dígitos permiten distinguir entre las distintas aleaciones. La Tabla 2.5 muestra las series numéricas de las aleaciones principales de aluminio.

Tabla 2.5 Series numéricas de las aleaciones principales de aluminio

Elemento principal de aleación	Serie numérica
Al (99.00% o mayor)	1XXX
Cu	2XXX
Mn	3XXX
Si	4XXX

Mg	5XXX
Mg, Si	6XXX
Zn	7XXX
Otras	8XXX
Serie no empleada	9XXX

La Figura 2.6 y la Figura 2.7 muestran, respectivamente, de manera comparativa, las propiedades en cuanto a ductilidad, tracción dureza e impacto, así como las resistencias a corrosión y fatiga de las diferentes series de aleaciones de aluminio, sin tener en cuenta los posibles tratamientos térmicos aplicables a cada una de ellas.

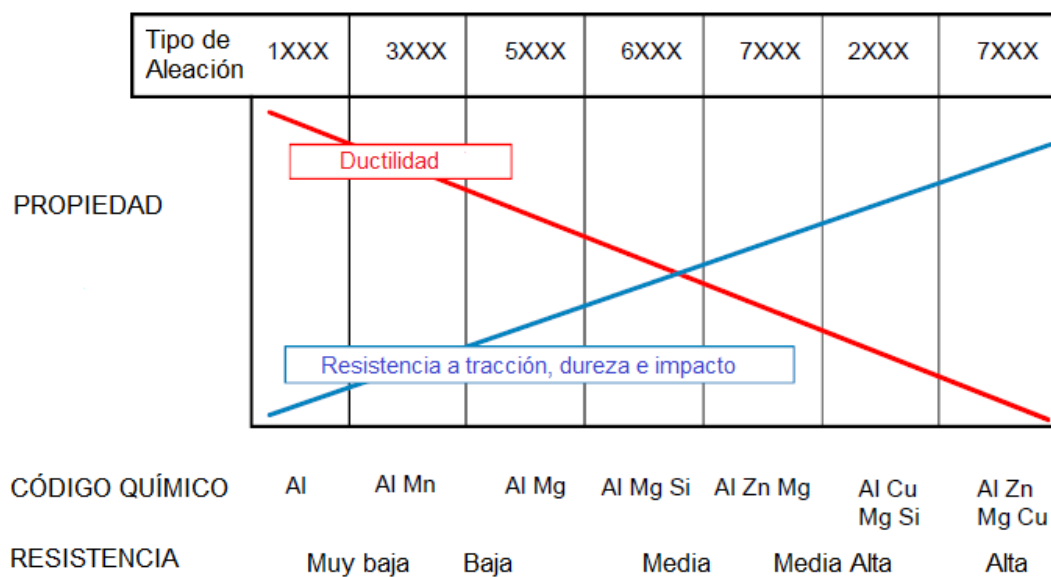


Figura 2.6 Gráfica comparativa entre aleaciones de aluminio en cuanto a su dureza, resistencia a tracción, ductilidad e impacto

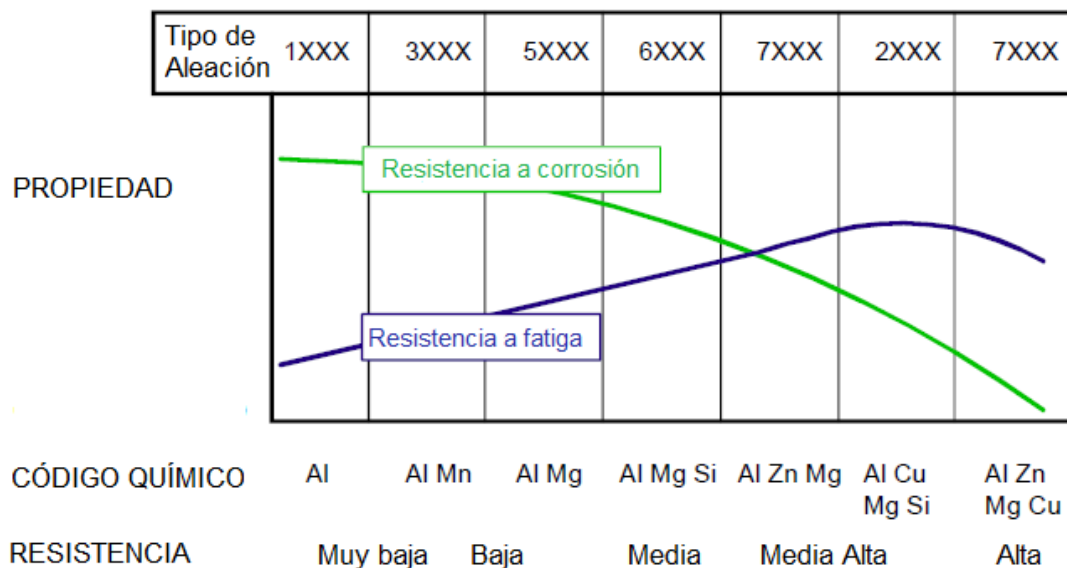


Figura 2.7 Gráfica comparativa entre aleaciones de aluminio en cuanto a su resistencia a corrosión y resistencia a fatiga

2.2. Pulvimetalurgia

La pulvimetalurgia (PM) es un método o técnica para la producción de piezas o componentes a partir de polvo metálico sin necesidad de pasar por el estado fundido, si bien es cierto que también pueden fabricarse partiendo de polvos cerámicos o poliméricos. Este polvo es definido como partículas que miden normalmente menos de 1000 μm (1mm). La mayoría de partículas utilizadas en pulvimetalurgia se encuentran en un rango entre los 5 y los 200 μm [5,20].

La pulvimetalurgia, como proceso a escala industrial, se emplea por primera vez en 1827, en un proceso de fabricación de monedas de platino a partir de sinterización y estampación de polvos de dicho metal. En los años venideros comienza a desarrollarse la técnica y, a partir de 1920, comienza a utilizarse para fabricar carburos cementados y bronce porosos autolubrificantes para la industria de la automoción.

A partir de la II Guerra Mundial se utilizó el material para elaborar materiales féreos y no féreos y, es a partir de los años sesenta, cuando se produce una mayor expansión de la técnica de procesado a nivel mundial. Actualmente la metalurgia de polvos es utilizada en una amplia gama de aplicaciones, como pueden ser la fabricación de rodamientos autolubrificantes, biotecnología y aplicaciones electrónicas [21].

El proceso metalúrgico básico consiste en la realización de una mezcla de los polvos, seguida por una compactación o prensado de los mismos en una matriz con la forma de la pieza deseada. Tras ello, se realiza un tratamiento térmico en atmósfera controlada, llamado sinterizado, de modo que se consiga la unión de las partículas de polvo mediante un proceso de difusión. Actualmente existen procesos más complejos que el comentado, con varias etapas de prensado isostático, laminación, extrusión y compactación por inyección. Un esquema de este proceso se encuentra en la Figura 2.8.

El uso de la pulvimetalurgia para la fabricación de piezas y componentes posee numerosas ventajas respecto a otros métodos de producción. Entre ellas, ofrece la posibilidad de obtener materiales con composiciones difíciles de conseguir mediante otros métodos tradicionales como la fundición. Además, permite un control preciso del material y de las propiedades finales del producto fabricado, controlando los polvos que lo constituyen y las variables del procesado, pudiéndose adecuar a las necesidades de utilización la densidad, nivel de porosidad o resistencia. También es posible alcanzar niveles estrechos de tolerancias, así como la consecución de un alto grado de repetitividad en la producción de las piezas.

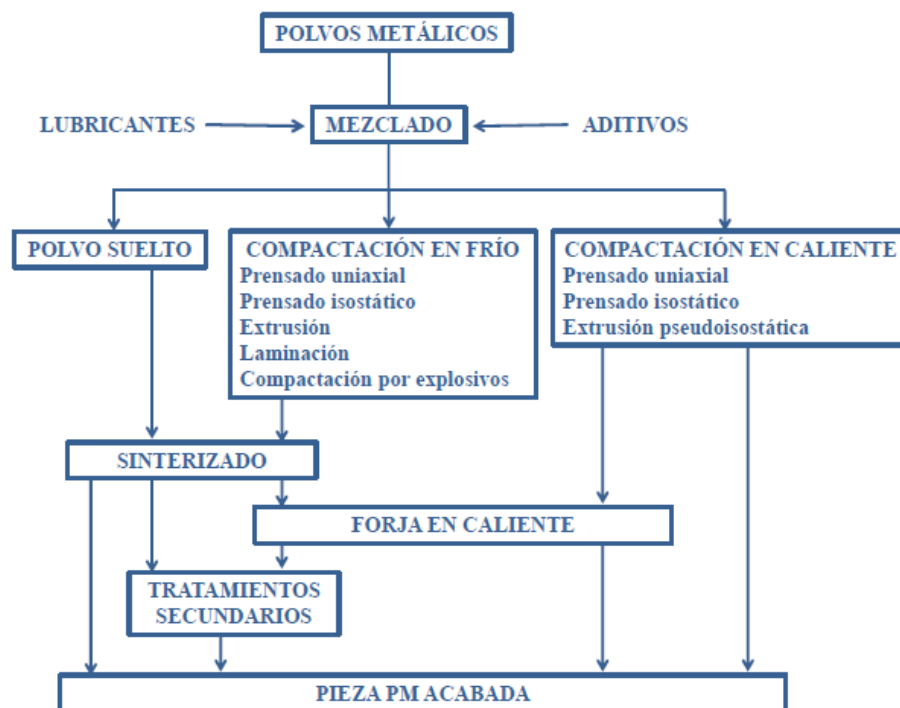


Figura 2.8 Esquema general del proceso pulvimetalúrgico

Otra de sus numerosas ventajas se encuentra en su competitividad frente a otros métodos de fabricación en cuanto a la reducción en las etapas del proceso de producción, dando lugar a compactos que no requieren de operaciones de mecanizado, lo cual abarata el coste de los productos fabricados. Esto supone hasta un 60% de ahorro energético frente a procesos de forja y mecanizado, añadiendo un gran ahorro de material en la fabricación el producto. Por ejemplo, en la fabricación de una pieza de 300g por vía pulvimetalúrgica se desaprovechan 16g, mientras que, si se realiza por métodos convencionales, se producen pérdidas de hasta 260g, es decir, casi la totalidad del material necesario para fabricar otra pieza. La Figura 2.9 muestra el aprovechamiento de material de distintos procesos de producción, así como el consumo energético requerido por cada uno de ellos [22].

Aún con todas estas ventajas, la producción de piezas por vía pulvimetalúrgica tiene un gran inconveniente, y es su baja rentabilidad cuando no se emplea en la fabricación de grandes lotes. Por esta razón, es el sector automovilístico el que más ha desarrollado esta técnica, llegando a consumir el 80% de las piezas metalúrgicas fabricadas [23].

La Tabla 2.6 muestra, tras la comparativa del aprovechamiento de material y del consumo energético correspondiente a distintos métodos de fabricación (Figura 2.9), la mayor parte de ventajas y desventajas que posee el proceso de fabricación pulvimetalúrgico a nivel industrial.

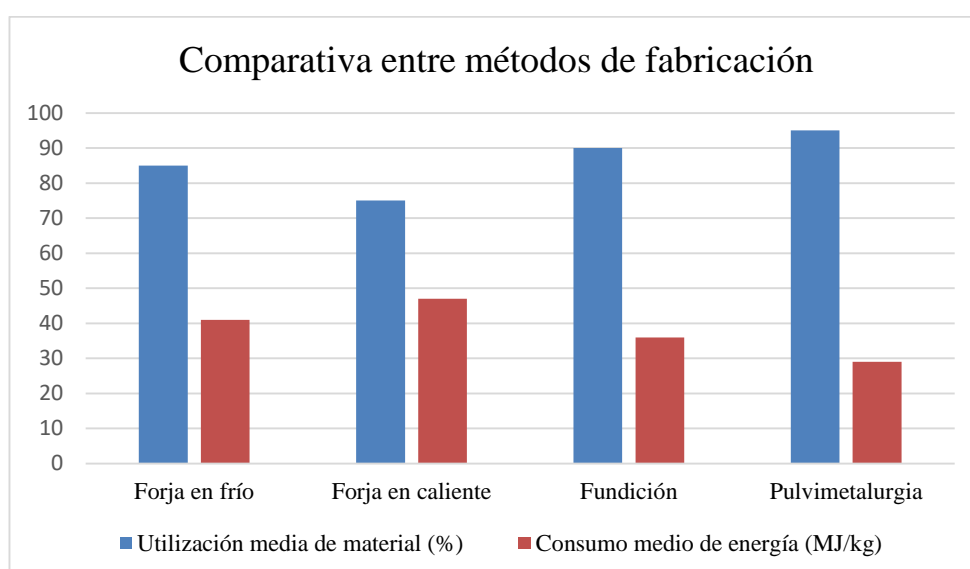


Figura 2.9 Comparativa entre métodos de producción según la utilización de material y consumo energético

Tabla 2.6 Ventajas y desventajas de la pulvimetalurgia

Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> Piezas exactas a gran escala con tolerancias estrechas Piezas homogéneas Ahorro energético y bajo costo por producción en serie Mínima pérdida de material Eliminación de etapas de mecanizado Posibilidad de empleo en materiales de fricción, corte y piezas estructurales Posibilidad de realización de tratamientos térmicos Control de propiedades como la porosidad, densidad y resistencia
-----------------	--

Desventajas	Elevado coste de las matrices de compactación Limitaciones en el diseño (sección uniforme en la dirección de la compactación, esbeltez limitada) Elevado coste para producción de piezas singulares, pérdida de rentabilidad cuando no existe fabricación en serie
--------------------	--

La Figura 2.10 muestra un diagrama de Venn con ejemplos de algunas ventajas comentadas, siendo la intersección de los tres círculos el área ideal en el que aplicar la fabricación de piezas por vía pulvimetalúrgica.



Figura 2.10 Diagrama de Venn con tres de las razones principales por las cuales emplear pulvimetalurgia

El proceso pulvimetalúrgico consta de un conjunto de etapas, consideradas independientes, que utilizan distintos equipos en cada una de ellas. Tras la obtención de polvos, el proceso se puede resumir en: mezcla, prensado/compactación y sinterizado de los polvos. Serán explicadas con mayor detalle a continuación en los siguientes apartados.

2.2.1 Obtención del polvo metálico

Las propiedades finales que tenga el material están íntimamente relacionadas con el procedimiento utilizado en la producción del polvo metálico. Algunas de las características básicas que tiene el polvo serán:

- Dimensiones y distribución de las partículas que componen el polvo
- Forma y porosidad de las partículas de polvo
- Área superficial de las partículas
- Composición química y homogeneidad de las partículas
- Densidad aparente

Los métodos de producción de polvo son variados, siendo las técnicas más significativas las siguientes:

1. Métodos químicos
2. Métodos físicos
3. Métodos mecánicos

Tal y como se indicó con anterioridad, el método escogido dependerá de la aplicación, así como de las propiedades requeridas y estructura del producto que se quiere fabricar. En general, cualquier material puede ser transformado en polvo aplicando uno o varios de estos métodos de producción. Se explican a continuación cada uno de ellos.

2.2.1.1 Producción de polvo por métodos químicos

Los métodos químicos se pueden clasificar en métodos de reducción química y métodos de descomposición de compuestos. Se detallan a continuación dichos procesos:

Proceso de reducción química

Se caracteriza por llevar a cabo una serie de reacciones químicas que reducen los compuestos metálicos y se consiguen polvos de los mismos. Para conseguirlo, este método implica la utilización de compuestos químicos, generalmente óxidos, haluros o sales metálicas que son empleados como agentes reductores. Se puede llevar a cabo desde distintos estados, algunos ejemplos son los siguientes:

- Desde estado sólido: se produce la reducción de óxido de hierro con carbono o de óxido de wolframio con hidrógeno.
- Desde estado gaseoso: se produce la reducción de tetracloruro de titanio gaseoso con magnesio fundido (mediante el proceso Kroll).
- Desde una solución acuosa: un ejemplo puede ser la precipitación de cobre a partir de una solución de sulfato de cobre con hierro.

Proceso de descomposición química de compuestos

En esta categoría de producción de polvos destacan dos metodologías:

- Descomposición de hidruros metálicos: implica primero la hidruración de materiales refractarios (Ti, Zr, Hf, V) mediante el calentamiento del metal en hidrógeno. Esto consigue hidruros con comportamiento muy frágil que pueden ser reducidos a polvos del tamaño requerido. Tras ello se elimina el hidrógeno de manera inversa a la anterior.
- Descomposición de carbonilos metálicos: se utiliza comúnmente en la producción de polvos de hierro y níquel [24,25].

2.2.1.2 Producción de polvo por métodos físicos

Dentro de estos métodos destacan la atomización y el método electroquímico:

Atomización

Los principales modos de atomización se pueden resumir en tres grupos: atomización por gas, atomización por agua y atomización centrífuga.

Se basa en que cualquier metal fundido se puede convertir en polvo mediante la pulverización de líquido, de forma que se forma una nube de pequeñas gotas que solidifican, formando dicho polvo. Es un método muy

popular y se puede aplicar a una gran variedad de metales y aleaciones, al ser el proceso independiente de las propiedades físicas y químicas asociadas al material sólido.

Básicamente el proceso consiste en hacer pasar un líquido a través de un pequeño orificio situado en el fondo de un crisol, y tras ello, pulverizar un chorro de gas o líquido al fundido.

Existen varios procesos de atomización que se destacan a continuación:

- Atomización por gas: En esta técnica uno o varios chorros de gas, a elevada velocidad, se usan para congelar el metal fundido y romperlo, convirtiéndolo en polvo. Los gases más empleados suelen ser el nitrógeno, argón o aire. A su vez, el atomizador puede ser de dos tipos: de mezclado interno o de mezclado externo. En la geometría de mezclado interno, el gas fluye por la boquilla de expansión, succiona el metal fundido y lo deposita en un recipiente aparte. Por otro lado, en el mezclado externo, el metal fundido baja por gravedad a través de la boquilla del atomizador, tras lo cual se intercepta con los chorros de gas. Tras ello, se consiguen los polvos metálicos que se depositan en una cámara inferior [24-26].

El método de atomización por mezclado interno (izquierda) y externo (derecha) se presentan en la Figura 2.11 a continuación:

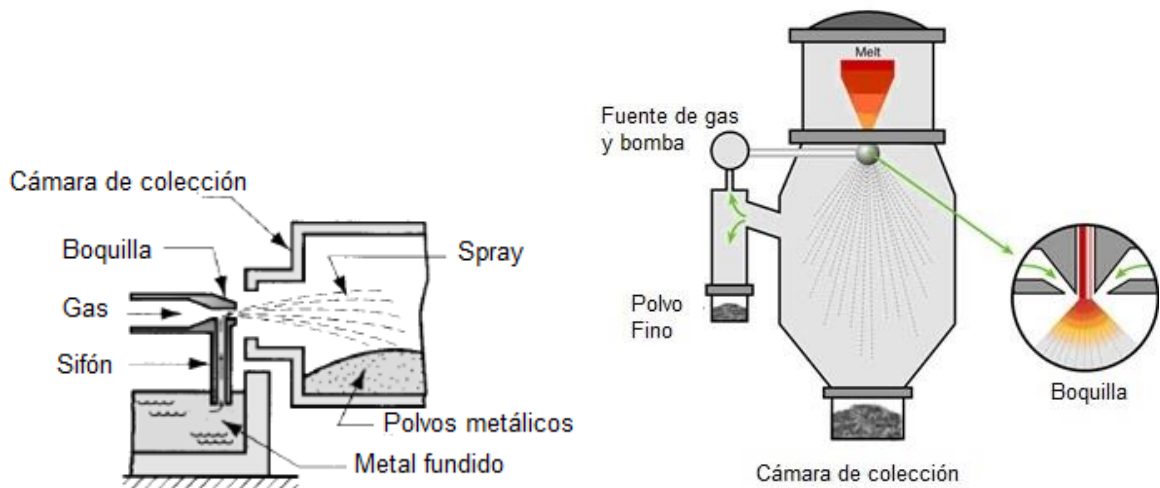


Figura 2.11 Atomizador de gas interno (izquierda) y externo (derecha)

- Atomización por agua: este método consiste en forzar el paso de un chorro de agua a alta presión a través de una boquilla, de forma que se consigue una fase dispersa de gotas que impactan con el metal fundido (Figura 2.12). Se realiza de forma similar a la atomización con aire, pero el enfriamiento es más rápido. Este método requiere altos consumos energéticos para conseguir el agua a alta presión.

Una de las problemáticas de este método es la formación de óxidos, por lo cual no es recomendada para conseguir polvos de metales altamente reactivos como puede ser el titanio. Actualmente, para paliar esta desventaja, se emplean aceites sintéticos que, en contraposición del agua, no forman óxidos. Los polvos que se obtienen suelen ser de geometrías irregulares y tienen superficies rugosas y oxidadas [24-26]. La Figura 2.12 muestra cómo se realiza este proceso.

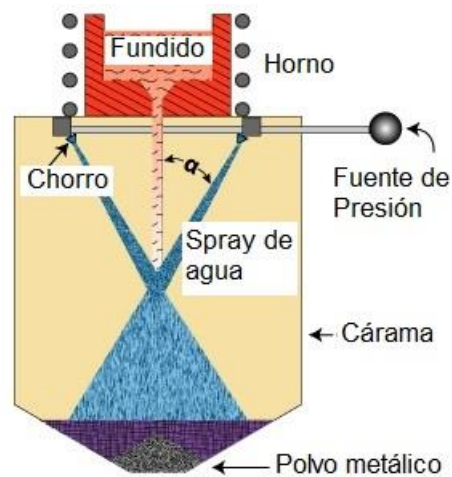


Figura 2.12 Atomización por agua

- Atomización centrífuga: este método consiste depositar el metal fundido en un contenedor que gira a elevada velocidad. De este modo, se consigue eyectar el metal fundido en todas las direcciones, solidificándose antes de golpear las paredes del contenedor, de manera que se obtiene un polvo de superficie esférica y con menos porosidad que en los anteriores métodos [24-26]. La Figura 2.13 muestra este proceso.

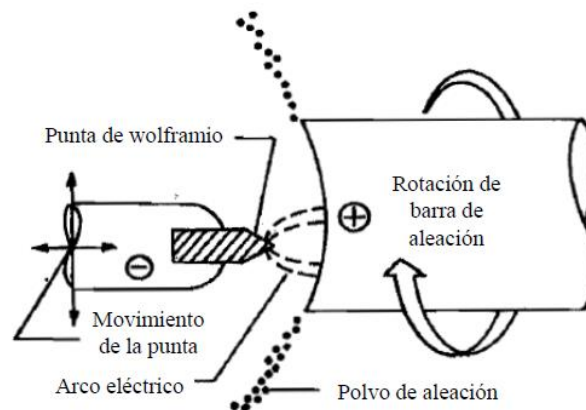


Figura 2.13 Proceso de atomización centrífuga

Proceso electroquímico

Es ampliamente utilizado en la obtención de polvos de hierro, cobre y níquel. Consiste en la preparación de una celda electrolítica en la cual el metal a pulverizar actúa como ánodo. Tras aplicar un voltaje, el metal comienza a disolverse, provocando que los iones metálicos en solución electrolítica se depositen en el cátodo en forma de escamas. Tras ello, el depósito es retirado para realizar unas etapas de lavado y secado, consiguiéndose el polvo metálico.

Este proceso consigue polvo de alta pureza y con muy buenas propiedades para ser procesado. La desventaja del método radica en su alto costo comparado con otras técnicas, ya que requiere el control y manipulación de numerosas variables presentes en el proceso [24-26]. La Figura 2.14 presenta un esquema del proceso seguido.

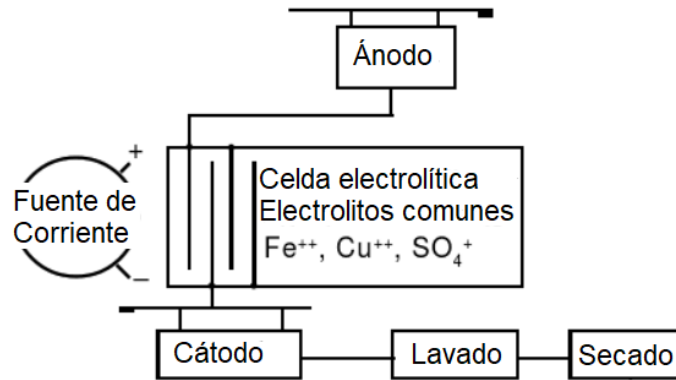


Figura 2.14 Proceso electroquímico de producción de polvos metálicos

2.2.1.3 Producción de polvo metálico por métodos mecánicos

La fabricación de los polvos se consigue mediante la utilización, de manera individual o conjunta, de técnicas de corte, rozamiento, impacto o compresión. Este tipo de métodos no suelen ser utilizados como métodos primarios para la obtención de polvo metálico, salvo para los casos que se mencionan a continuación:

- Materiales reactivos como el berilio e hidruros metálicos.
- Materiales que se fracturan con facilidad, así como materiales duros y frágiles como aleaciones metálicas y cerámicos.
- Conseguir polvos de metales como el aluminio y el hierro que suelen ser requeridos en forma de escamas.

Se describen a continuación las técnicas más utilizadas:

Obtención de polvos mediante corte del material

Utiliza fuerzas de cizalladura para generar el polvo. Es un método barato y produce grandes cantidades de polvo, pero no es posible controlar su tamaño, forma o estructura, por lo que se suele utilizar como material de partida para los demás procesos de fabricación de carácter mecánico.

Obtención de polvos mediante impacto (molienda)

Se genera el polvo mediante sucesivos impactos del material. Se utiliza un molino cilíndrico relleno de bolas o barras del material que se desea obtener, de manera que, mediante el giro del molino, se produce la colisión de las bolas y se rompe el material, obteniendo el polvo metálico. Este método suele ser utilizado en materiales frágiles.

Obtención de polvos mediante rozamiento entre materiales

Se procede a conseguir el rozamiento del material del que se desean conseguir los polvos con otro material más duro [2,24].

La Figura 2.15 muestra, de forma aproximada, las dimensiones de los polvos obtenidos mediante la aplicación de algunos de los mecanismos, técnicas y procesos que se han explicado en el punto 2.2.1 para la obtención de polvos metálicos.

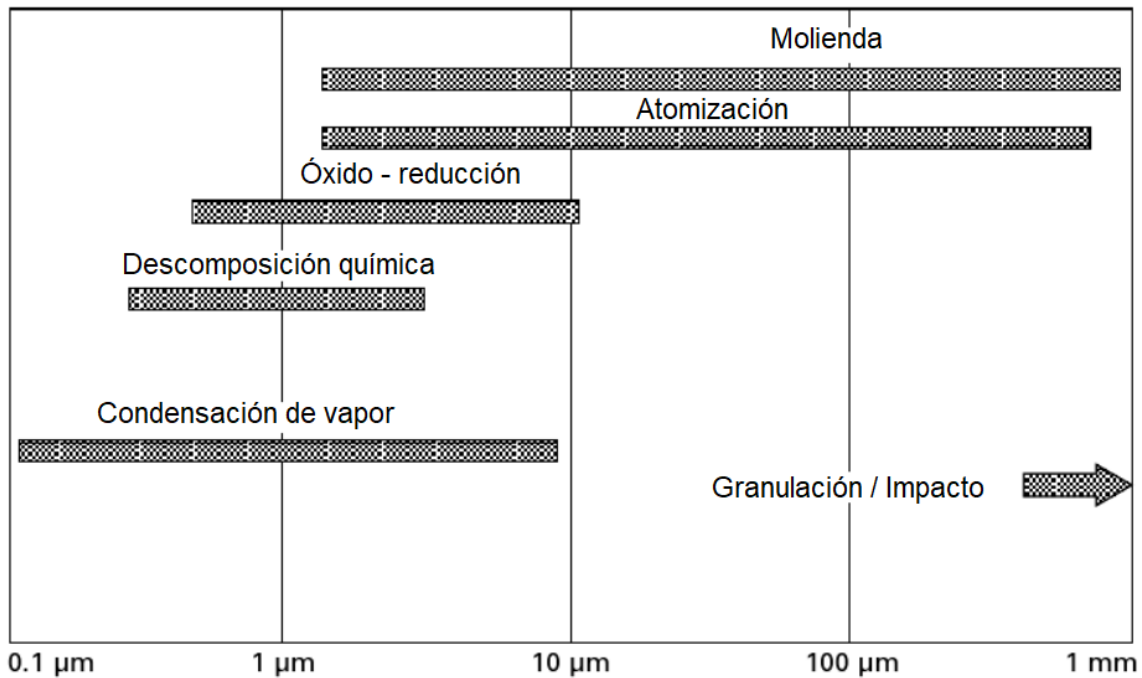


Figura 2.15 Tamaños aproximados de las partículas de polvo obtenidas mediante la aplicación de distintas técnicas

2.2.2 Proceso de mezcla de los polvos metálicos

Tras la obtención de los polvos metálicos, esta es la primera etapa del proceso. Consiste en realizar la mezcla del polvo junto a aditivos como lubricantes y aglutinantes, a fin de conseguir un conjunto lo más homogéneo posible, para evitar problemas de segregación y aglomeración que pudieran aparecer, debido al distinto tamaño, distribución y morfología de los polvos de partida. En ocasiones los aditivos pueden actuar como lubricantes a la vez que como elementos aleantes añadidos, como es el caso de la incorporación de grafito en polvos de hierro [26].

Una ventaja de este proceso de mezcla en el ámbito de la metalurgia es la oportunidad de combinar varios metales en aleaciones que sería imposible producir por otros métodos. Este proceso se realiza generalmente por medios mecánicos, algunos de los cuales se presentan en la Figura 2.16.

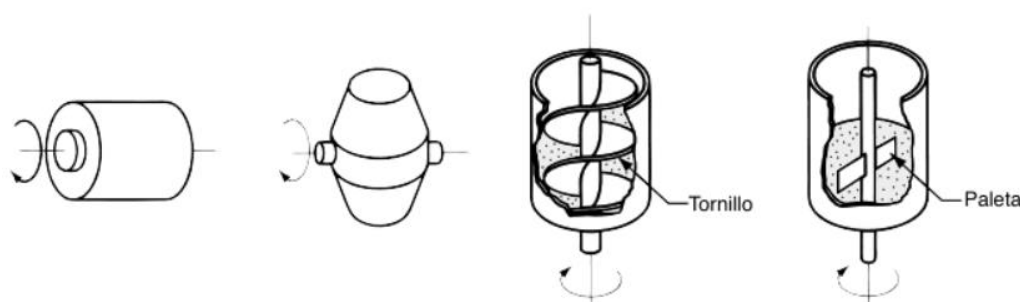


Figura 2.16 Mezcla de polvos. De izquierda a derecha: rotación en tambor, rotación en cono doble, mezclador de tornillo y mezclador de paletas

Los tipos de aditivos utilizados se explican a continuación:

Lubricantes: son utilizados para reducir la fricción entre partículas y en las paredes de la matriz durante el proceso de compactación. Pueden ser líquidos o sólidos [5,25].

Aglutinantes: son requeridos para obtener una resistencia adecuada en las piezas que son prensadas, pero no son sinterizadas.

Defloculantes: son necesarios para inhibir la aglomeración de los polvos y mejorar las características de flujo durante el procesamiento de los mismos [25].

2.2.3 Proceso de compactación/prensado

Durante este proceso se aplica una alta presión a los polvos y tiene varias funciones principales que se citan a continuación [24]:

- Consolidar el polvo dentro de la matriz de compactación.
- Conseguir la forma requerida, dentro de lo posible, teniendo en cuenta los posibles cambios dimensionales que suceden tras el sinterizado.
- Conseguir un nivel adecuado de porosidad.
- Conseguir una pieza “en verde” con el grado de resistencia adecuado para trabajar con ella antes de ser sinterizada.

Por estas razones, este proceso tiene gran influencia en las propiedades finales que adopte la pieza. El método más común de compactación es el prensado uniaxial, en el cual se utilizan punzones que aprietan el polvo contenido en una matriz, y puede ser realizado en frío o caliente, dependiendo de la aplicación requerida.

Este proceso consta de varias etapas, ilustradas en la Figura 2.17, y son las siguientes:

- Llenado de la matriz de compactación.
- Presión del polvo con los punzones aplicando la presión adecuada.
- Retirada de la pieza “en verde” terminada.

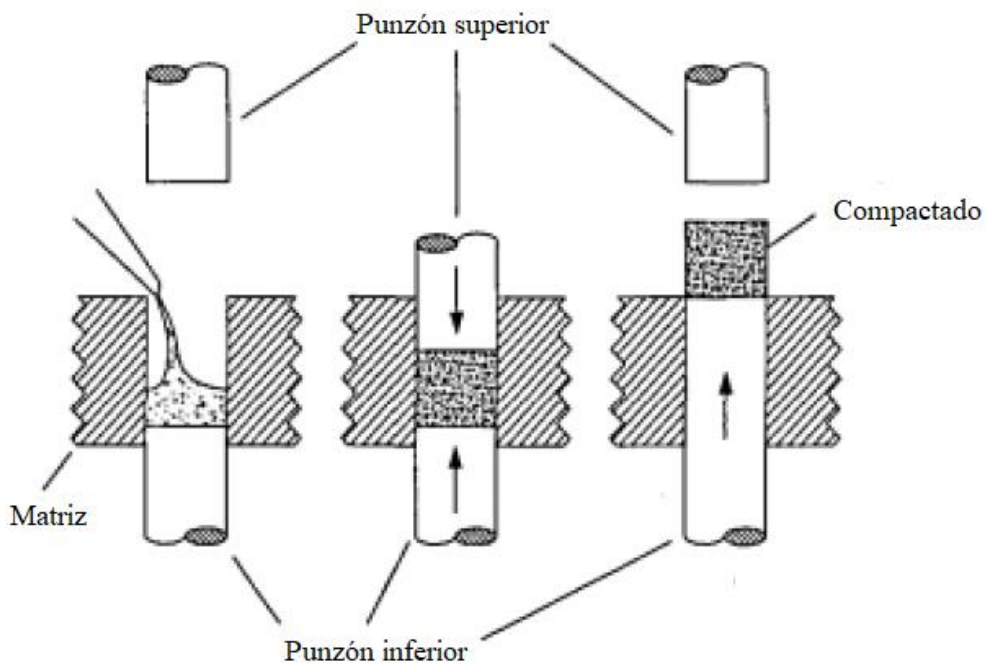


Figura 2.17 Etapas del proceso de prensado convencional de polvos

La presión a aplicar durante el proceso es una variable importante en el mismo, ya que es necesario que sea lo más homogénea posible, de modo que se distribuya uniformemente en el material. La consecución de la uniformidad de la presión dependerá, en gran medida, del método de prensado o compactación utilizado [24].

La presión aplicada en la compactación provoca, de manera inicial, un reempaquetamiento de los polvos, reduciendo el espacio y tamaño de los poros, a la vez que aumenta el número de puntos de contacto entre las partículas de polvo. Una vez la presión aumenta, se produce una pequeña deformación plástica del polvo, ocasionando que partículas adicionales entren en contacto, a la vez que se consigue una reducción de volumen de los poros. La Figura 2.18 muestra el efecto de la presión aplicada durante la compactación.

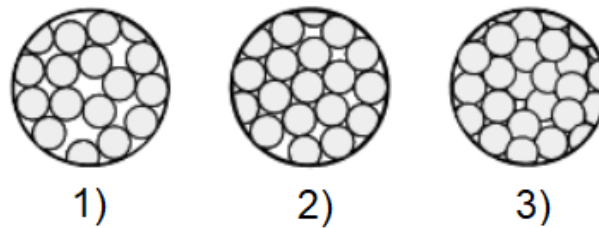


Figura 2.18 Efecto de la presión aplicada en las partículas de polvo

De este modo, siguiendo lo representado en la figura 2.18 sucedería lo siguiente, en consonancia a lo explicado con anterioridad:

1. Polvos en situación inicial tras el llenado de la matriz.
2. Inicio de la presión, aumentando el número de puntos de contacto entre partículas de polvo.
3. Deformación plástica de las partículas, aumentando el contacto de las mismas.

Durante la realización del proceso, sin embargo, aparecen complicaciones. Una de estas complicaciones reside en que, en todo proceso de prensado, existen fuerzas de rozamiento entre los punzones y las paredes de la matriz, entre los polvos de la matriz y entre las partículas de polvo de manera individual. Esto provoca que la presión no sea homogénea ni pueda ser distribuida de manera uniforme en el material. A fin de evitar esto, se pueden utilizar distintas variantes en la aplicación de la presión, a la vez que se utilizan lubricantes como la cera sintética en las paredes de la matriz, de manera que se disminuya el rozamiento.

A raíz de este proceso, es necesario indicar que la densidad de los polvos aumentará de manera asintótica conforme aumente la presión aplicada a los mismos, creciendo rápidamente en el inicio y haciéndolo después de forma más lenta. Esto impide que aumente la densidad por encima de un valor concreto, de modo que grandes aumentos de presión no conseguirán altos incrementos de densidad.

Por tanto, antes de realizar el prensado de los polvos, se considera necesario realizar la curva de compresibilidad del material, a fin de determinar la presión necesaria para alcanzar el valor de densidad requerido para la pieza a conseguir. Un ejemplo de estas curvas, para distintos materiales, se presentan en la Figura 2.19 [24,25].

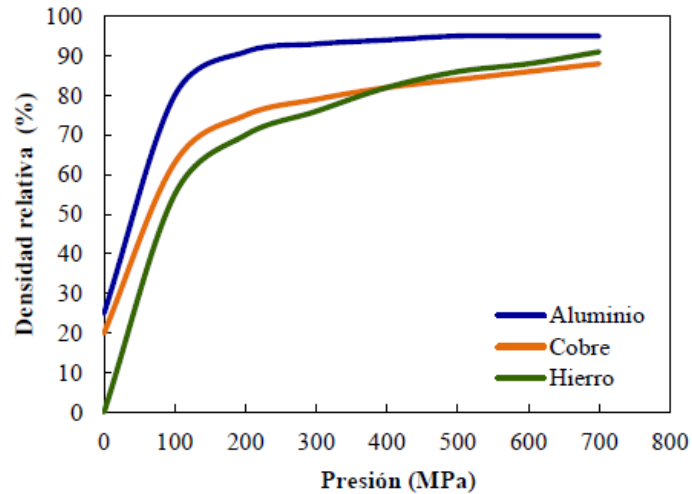


Figura 2.19 Curvas de compresibilidad para diferentes tipos de polvos metálicos

Sin embargo, aun teniendo la presión requerida en función de la densidad a alcanzar, el proceso de prensado se consigue mediante el empleo de prensas mecánicas o hidráulicas. Un ejemplo de prensa mecánica se presenta en la Figura 2.20.

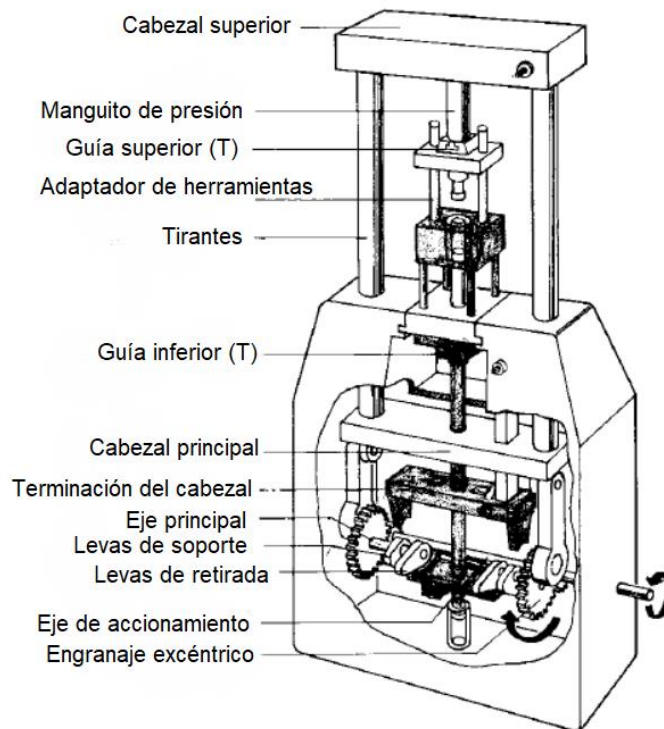


Figura 2.20 Ejemplo de prensa mecánica para la compactación de polvos

La presión ejercida por las prensas es aportada, generalmente, en unidades como las toneladas, kN o MN, de modo que hay que convertir las unidades de presión a este otro tipo de unidades. La fuerza requerida en el prensado dependerá del área proyectada de la pieza, multiplicada por la presión necesaria. Esto puede ser expresado mediante la siguiente ecuación [25]:

$$F_{aplicada} = A_{proyectada} \cdot P_{compactación}$$

2.2.4 Sinterización de los compactos

Tras la etapa de compactación se obtiene un compacto frágil con resistencia suficiente para su manipulación, pero no posee las propiedades mecánicas necesarias para su uso ingenieril. Es por ello por lo que, tras la compactación, se debe aplicar el proceso de sinterizado.

La sinterización es un tratamiento térmico necesario para unir el compacto de forma continua y cohesionada mediante la aplicación de energía térmica, actuando de manera similar a un proceso de microsoldadura de partículas. Controlando las variables del tratamiento es posible adecuar aspectos importantes como el tamaño de grano, densidad, tamaño y distribución de segundas fases en la pieza, aportando la resistencia mecánica adecuada para su uso [27].

Existen dos procesos o métodos principales de sinterización, dependiendo de la temperatura alcanzada. La Figura 2.21 presenta los diferentes métodos de sinterización. Los dos principales se detallan a continuación:

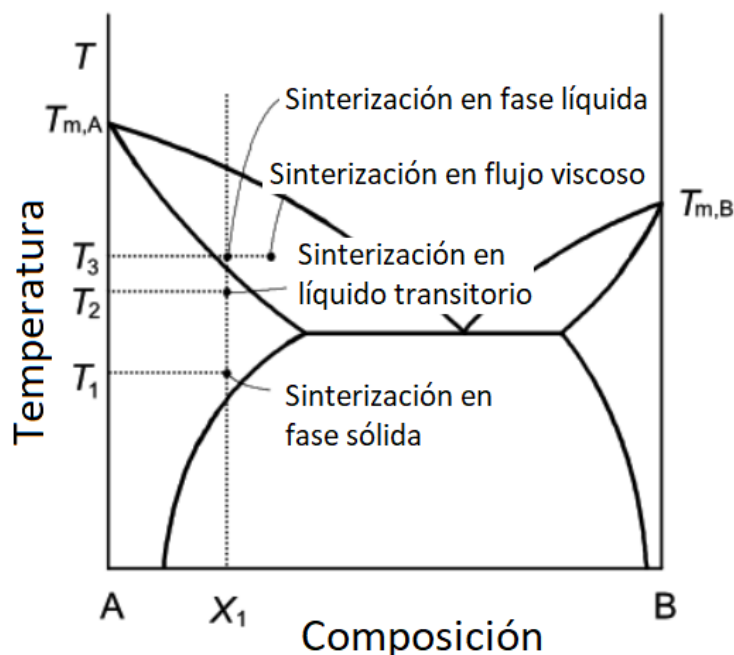


Figura 2.21 Procesos de sinterización a partir de un diagrama de fases

2.2.4.1 Sinterización en estado sólido

La sinterización en estado sólido ocurre cuando el polvo compactado es densificado en estado sólido a la temperatura de sinterización (encontrándose entre $0.7 - 0.9 T_F$), es decir, cuando ésta es menor a la temperatura de fusión del elemento o constituyente principal. En la figura 2.21 se aprecia que para una mezcla de polvos de composición A-B, el tratamiento de sinterizado a temperatura T_1 con composición X_1 se encuentra en estado sólido.

Las etapas que ocurren durante la sinterización en estado sólido son las siguientes:

- Etapa inicial: en esta etapa se forman cuellos de unión entre partículas de polvo, que crecerán cuando pase el tiempo.
- Etapa intermedia: durante esta etapa ocurre la densificación y crecimiento de grano. Las uniones entre partículas crecen y tienen un tamaño suficiente como para perder su identidad individual, consiguiendo formar una red de poros que están abiertos a la superficie.
- Etapa final: en esta etapa la porosidad se cierra formando una geometría esférica. Comparado con los anteriores, es un proceso lento, en la cual los procesos de coalescencia impiden la densificación.

Cuando se consigue un 90% de la densidad teórica a alcanzar, la porosidad se cierra y es cuando se tiende a dicha geometría esférica.

Este proceso se ilustra en la Figura 2.22 [25,27].

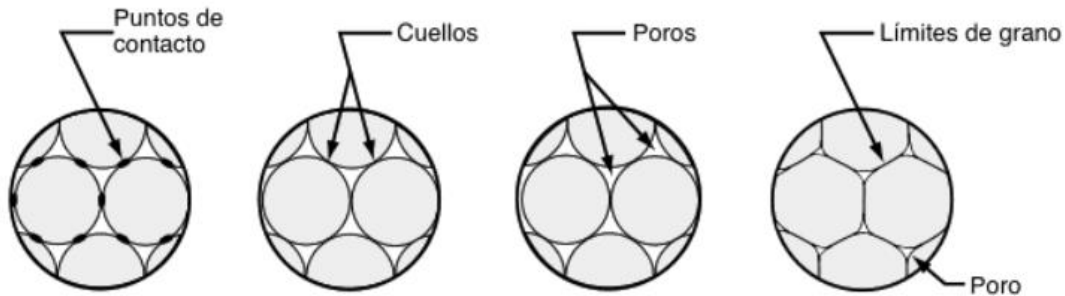


Figura 2.22 Sinterización en fase sólida

2.2.4.2 Sinterización en fase líquida

En este caso la temperatura de sinterización es suficientemente elevada como para provocar la fusión de alguno de los constituyentes del compacto. Es lo que ocurre al observar la Figura 2.21, en la que se aprecia que la temperatura a la que ocurre este proceso es superior a la temperatura en fase sólida anterior, para una misma composición X_1 .

En este caso, existen dos modos de obtener la fase líquida:

- Utilizar una mezcla de polvos con composición química diferente. Este modo es más usual y la fase líquida suele ser formada por la fusión de un componente o la formación de un eutéctico.
- Utilizar una mezcla prealeada, de modo que se caliente hasta una temperatura que se encuentre entre la temperatura de liquidus y solidus.

De manera similar a la sinterización en fase sólida, esta tiene varias etapas que se detallan a continuación:

- a) Etapa inicial: se produce el calentamiento, pero antes de la formación de la fase líquida, la sinterización es producida en estado sólido.
- b) Etapa de reordenamiento: durante esta etapa aparece la fase líquida encargada de acelerar los procesos de densificación gracias a la acción de fuerzas capilares. Esto disminuye la porosidad (disminuyendo la energía superficial) y el compacto actúa como un sólido viscoso, al incrementar la viscosidad del sistema. Paulatinamente, el incremento en la viscosidad provoca que la velocidad de densificación disminuya con el tiempo. La cantidad de densificación que se obtiene depende de la cantidad de líquido, del tamaño de las partículas y de la solubilidad del sólido en el líquido.
- c) Etapa de solución-reprecipitación: en esta etapa se produce el crecimiento de las partículas, al estar dominada por fenómenos de solubilidad y difusividad. Esto provoca una disminución de la solubilidad del sólido en la fase líquida.
- d) Etapa final: se produce la densificación lenta del material en estado sólido. Esta etapa es breve ya que, si se extiende en el tiempo, las propiedades del compacto pueden verse reducidas.

La Figura 2.23 ilustra el proceso de sinterización en fase líquida [25,27].

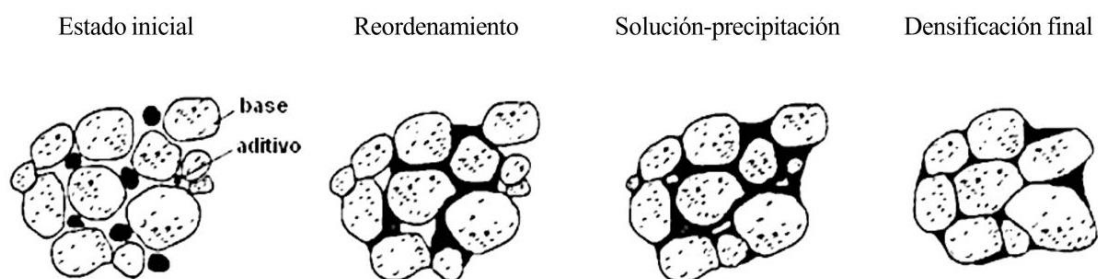


Figura 2.23 Proceso de sinterización en fase líquida

La sinterización en fase líquida, por norma general, permite un mayor control de la microestructura así como una reducción en el costo del proceso, cuando es comparada con la sinterización en fase sólida.

Además de los procesos previamente comentados, existen otros tipos de sinterización, como puede ser la sinterización en líquido transitorio, que surge como combinación de sinterización en fase líquida y sólida, y la sinterización en flujo viscoso, que se produce cuando la fracción volumétrica de líquido es alta, lo que permite la densificación del compacto sin necesidad de una alteración en la morfología de los granos del mismo [5].

2.2.4.3 Variables en el proceso de sinterizado

Las variables más importantes que determinan la sinterizabilidad y microestructura de las piezas se pueden resumir en dos grandes categorías: variables de material y variables de proceso. La Tabla 2.7 muestra algunas de ellas [28].

Tabla 2.7 Variables de las que depende el sinterizado

Variables de material	Polvos: forma, tamaño, distribución, aglomeración, grado de mezcla, porosidad, etc. Química: composición, impurezas, homogeneidad, etc.
Variables de proceso	Temperatura, tiempo, presión, tipo de atmósfera, enfriamiento, etc.

2.2.4.4 Fuerza motriz y fenomenología básica del sinterizado

Durante el sinterizado se produce un reforzamiento entre las partículas, a la vez que cambia su geometría y disminuye la porosidad, de manera que se trata de reducir la energía del sistema. La fuerza motriz del proceso de sinterización, por tanto, es la eliminación de la energía libre superficial.

Durante el sinterizado, se redondean las partículas a la vez que se produce una unión de las mismas, lo cual disminuye la energía libre superficial, ya que esta se ve reducida cuanto más redondeada sea una partícula (al tener menor superficie). De igual modo, al unirse, el área superficial disminuye (formando partículas más grandes) y por tanto también lo hace la energía libre superficial. El fenómeno mediante el cual se reduce el área superficial, tras el redondeo y la fusión de varias partículas, se denomina coalescencia o engrosamiento. Si los procesos de engrosamiento son dominantes, los poros y granos se hacen más grandes con el tiempo.

Además de este fenómeno, puede ocurrir que las partículas de polvo se unan, disminuyendo el espacio entre las mismas y produzcan límites de grano (densificación), siendo estos límites de menor tamaño que el área superficial de las partículas en libertad, reduciendo por consiguiente la energía del sistema. Si el proceso de densificación es dominante, los poros disminuyen su tamaño, desaparecen con el tiempo y el material se contrae.

Por tanto, el cambio en la energía libre superficial viene dado por los fenómenos de engrosamiento y densificación, lo cual constituye el fenómeno básico de sinterización en su conjunto [28]. La Figura 2.24 muestra lo explicado con anterioridad.

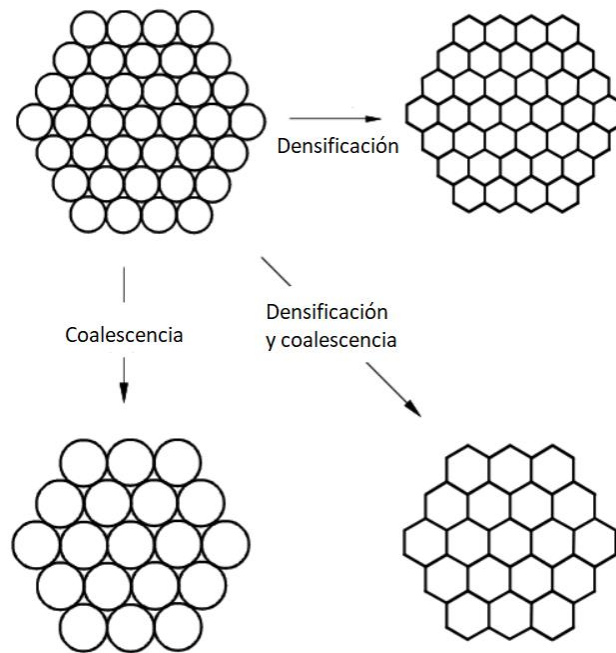


Figura 2.24 Reducción de la energía libre superficial por densificación y coalescencia

2.3. Materiales compuestos de matriz metálica (MMCs)

Los materiales compuestos de matriz metálica (MMCs por sus siglas en inglés: *Metal-Matrix Composites*), son, como su nombre indica, materiales compuestos con, al menos, dos partes o materiales constituyentes, de los cuales uno de ellos es un metal. De este modo, el material metálico es reforzado mediante una fase no metálica, consiguiendo la formación de un nuevo material con características distintas [29].

Este tipo de materiales representan en la actualidad un gran desarrollo en aplicaciones industriales modernas gracias a sus propiedades. De forma general, los MMCs poseen densidad baja, alta resistencia y rigidez a elevadas temperaturas, baja expansión térmica, alta conductividad térmica y una buena resistencia a fatiga y desgaste. Es por estas propiedades por las cuales los materiales compuestos de matriz metálica resultan particularmente atractivos para su uso como reemplazo de materiales convencionales en aplicaciones ingenieriles.

De este modo, los MMCs contemplan una amplia variedad de materiales distintos, que pueden ser clasificados según se expone a continuación:

- Clasificación según su material base: aluminio, titanio, cobre, magnesio, etc.
- Clasificación según la fase o tipo de refuerzo: el refuerzo puede ser en forma de fibras, partículas o whiskers. Se ilustra un ejemplo de cada uno de estos refuerzos en la Figura 2.25.
- Clasificación según el proceso de fabricación: fabricación por vía pulvimetalúrgica, unión por difusión o métodos de pulverización.

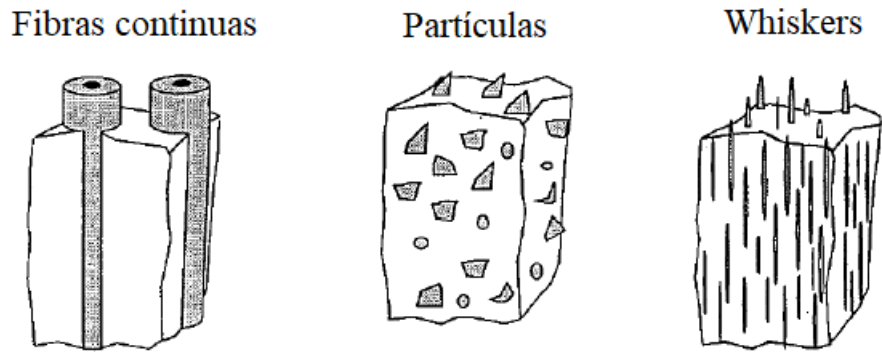


Figura 2.25 Diferentes tipos de refuerzos empleados en MMCs

De manera general, la funcionalidad de la matriz metálica en los MMCs es la siguiente:

- Proteger las fibras o partículas del aire, humedad y otras condiciones ambientales.
- Conseguir la unión de los elementos del refuerzo, de modo que se puedan unir las fibras entre ellas, pero a su vez, que tengan espacio suficiente para evitar transmitir grietas a través del compuesto.
- Repartir y transmitir las cargas de los elementos reforzantes.
- Si se requiere, que la matriz tenga resistencia a corrosión o buena resistencia mecánica en caliente, aunque estas propiedades son particulares de la aplicación en la cual se vaya a utilizar el material.

En el caso de los refuerzos, sus funcionalidades son las que se exponen a continuación:

- Soportar las tensiones existentes en el refuerzo.
- Aumentar las propiedades mecánicas de la matriz, así como su resistencia al desgaste o su dureza.
- Paliar la reducción de estas propiedades al aumentar la temperatura.
- Retardar o impedir la propagación de grietas a través del compuesto [30].


Algunas de las aplicaciones más habituales de este tipo de materiales se encuentran en el sector aeronáutico, automoción, aeroespacial o incluso deportivo [31].

En el comienzo de la utilización de este tipo de materiales, el refuerzo utilizado era en forma de fibras continuas, de manera exclusiva, pues ofrecen buenas propiedades como una alta resistencia. Sin embargo, uno de los problemas de este tipo de materiales es que el método de procesamiento de los mismos resulta caro, limitando su uso, de manera más amplia, a nivel industrial. Otro de sus problemas es que los materiales que utilizan refuerzos de fibras continuas no permiten que se les realicen procesos de modelado secundario, por lo cual deben permanecer con la misma forma que han sido fabricados [32].

Por otro lado, la producción de MMCs con refuerzos distintos a las fibras resulta más económica y se adecua de mejor manera a las técnicas de producción convencionales. Sin embargo, este tipo de MMCs no poseen el nivel de características conseguido con los refuerzos mediante fibras, aunque se pueden mejorar su resistencia al desgaste y su estabilidad térmica, así como conseguir una gran isotropía en el material [30,33].

La Tabla 2.8 presenta ejemplos de distintos procesos y costos asociados a la fabricación de MMCs con distintos tipos de refuerzos.

Tabla 2.8 Coste de los métodos de fabricación de MMCs según el tipo de refuerzos utilizados

Proceso	Tipo de refuerzo	Coste
Unión por difusión	Monofilamentos o fibras continuas	
Pulvimetalurgia	Whiskers	
Métodos spray	Fibras cortas	
Procesos en estado líquido	Partículas	

Aunque la fabricación de materiales compuestos es más cara y compleja frente a la producción de aleaciones y metales convencionales, existen varios motivos que justifican su elaboración y utilización. Algunos de ellos se mencionan a continuación:

- Los composites son materiales de diseño con una mejoría en las características mecánicas conseguidas tras su fabricación, cuando son comparados con las aleaciones mecánicas convencionales.
- La producción de MMCs es la única vía por la cual conseguir la introducción de una fracción volumétrica significativa de óxidos, carburos o nitruros en algunos metales.
- Los cerámicos poseen, generalmente, mejor resistencia y mejores características en forma de fibras o partículas de tamaño reducido. Al incorporar estas partículas en un material metálico, se consigue un nuevo material más tenaz, resistente y mejor conductor de calor.

Por otro lado, dado que algunas aleaciones ligeras como el aluminio, el magnesio o el cobre poseen en estado líquido una baja solubilidad con el carbono (en el caso del aluminio también tiene baja solubilidad con óxidos y nitruros), la mejor manera de conseguir reforzar el material con fases refractarias, como por ejemplo alúmina (Al_2O_3) o SiC, es la síntesis de MMCs, que permite la incorporación de dichas fases en la matriz metálica.

2.3.1 Materiales compuestos de matriz metálica de base aluminio (AMCs)

La mayor parte de MMCs utilizados en investigación y el desarrollo de diversas aplicaciones industriales son de base aluminio y sus aleaciones. Esto es debido a que el aluminio es un material ligero, lo cual es crucial para las aplicaciones actuales de los MMCs, además de ser un material barato en comparación con el magnesio o el titanio. Por otro lado, también posee buena resistencia (aleaciones), ductilidad y resistencia a corrosión [30]. Poseen especial interés las aleaciones de aluminio que tienen capacidad de ser endurecidas por precipitación, consiguiendo mejores propiedades mecánicas, como por ejemplo las aleaciones de Al-Cu-Mg y Al-Zn-Mg-Cu [34,35].

Dentro de los refuerzos más utilizados, destacan el refuerzo mediante partículas cerámicas, siendo partículas de carburo de silicio (SiC) y alúmina (Al_2O_3) las más utilizadas en los AMCs. Mediante el carburo de silicio se consigue aumentar el módulo de Young, mejorar la resistencia al desgaste y aumentar la resistencia a tracción. La alúmina, por su parte, es más estable e inerte que el carburo de silicio, por lo que mejora el comportamiento a corrosión y mejora la resistencia a altas temperaturas [30].

A pesar de las propiedades que ofrecen los refuerzos cerámicos, también son utilizados intermetálicos como partículas reforzantes, siendo los más utilizados los sistemas Cu-Al y Fe-Al, así como el sistema Ni-Al. Algunos de estos intermetálicos mejoran la resistencia a corrosión, al desgaste y aumentan las características mecánicas del material, pero presentan, de manera general, una gran reactividad con la matriz, lo cual reduce el endurecimiento por envejecimiento de las aleaciones utilizadas [36]. La Figura 2.26 muestra la microestructura de un AMCs con refuerzo de SiC.

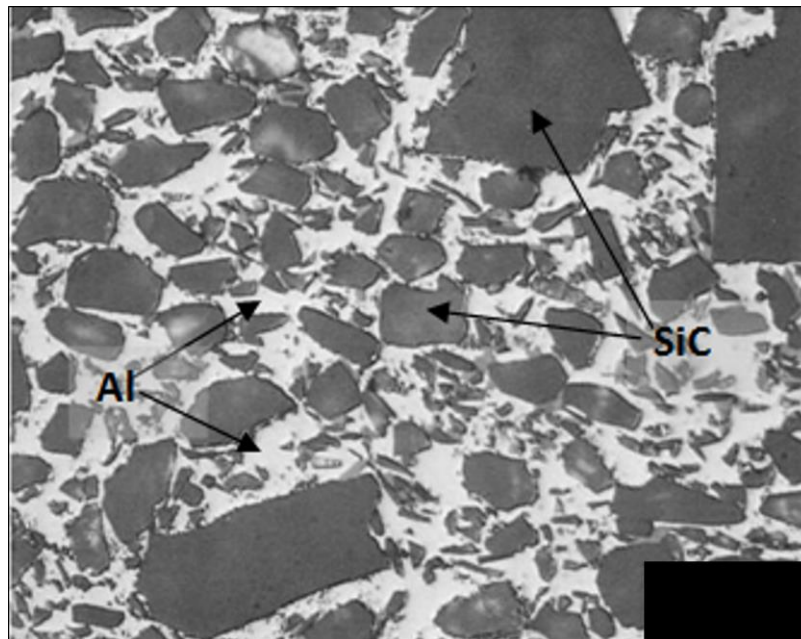


Figura 2.26 Microestructura de un MMC con matriz de aluminio y refuerzo de SiC

2.3.2 Síntesis de MMCs por vía pulvimetalúrgica

Dado que el presente trabajo utiliza aleaciones pulvimetalúrgicas de base Al, se estima conveniente detallar la síntesis de MMCs por esta vía.

La síntesis de MMCs por vía pulvimetalúrgica implica, de manera general, los siguientes procesos:

1. Mezcla de polvos de aleación junto con las partículas del refuerzo a utilizar.
2. Compactación.
3. Sinterización en estado sólido.

Este proceso implica utilizar temperaturas más reducidas que en otros métodos de elaboración alternativos, consiguiendo que, al realizar el procesado en estado sólido, se disminuya la reactividad entre la matriz y el refuerzo. Esto supone una ventaja al poder utilizar como matriz cualquier tipo de aleación, además de permitir la utilización de cualquier tipo de refuerzo.

Por otro lado, el procesado por vía pulvimetalúrgica implica la utilización de partículas o whiskers como reforzantes, siendo por tanto más sencillo y económico que otras variantes de fabricación. Además, permite la inclusión de un alto contenido en refuerzo y una mayor uniformidad en la distribución de este, consiguiendo mejores propiedades [37-39].

El proceso pulvimetalúrgico, por contra, tiene la desventaja de que algunos metales utilizados en polvo pueden reaccionar con el oxígeno durante el proceso, generando una pequeña flama. Esto, unido a que, dependiendo del material (como por ejemplo el magnesio), los polvos de este pueden poseer carácter explosivo, se deberá manejar el proceso con precaución y en ambientes controlados. Además, el método de fabricación es algo limitado en cuanto a las posibles geometrías que se pueden obtener [37].

De manera general, los MMCs que se pueden obtener por vía pulvimetalúrgica suelen tener buenas propiedades mecánicas, que pueden ser mejoradas tras aplicar algún tratamiento térmico concreto, al poder modificarse la solución y condiciones de envejecimiento mediante el reforzante. El refuerzo con partículas cerámicas, aun así, presenta una mejora en la respuesta del material frente a la temperatura cuando se compara con la respuesta que tiene la aleación de aluminio básica de la cual se parte.

2.4. Aleado mecánico

En la actualidad, existe un gran interés en el estudio del modo de obtener nuevos materiales metálicos con tamaño de grano nanométrico (materiales nanométricos con tamaños de grano entre 10 y 100 nm), gracias a las numerosas e interesantes propiedades que se pueden conseguir al procesar este tipo de materiales, tales como mejoras en la resistencia del material, mayor dureza y tenacidad, entre otras [40].

El aleado mecánico es un método de procesamiento de polvo en estado sólido que posibilita la obtención de un material homogéneo a partir de una mezcla de polvos elementales. Con este proceso se pueden conseguir polvos compuestos con una estructura controlada y fina.

El proceso fue desarrollado por John Benjamin a mediados de los años 60, en el laboratorio de investigación de INCO (International Nickel Company), mientras intentaban desarrollar una superaleación de base níquel para aplicaciones en turbinas de gas.

El aleado de los polvos se realiza con un molino de bolas de alta energía, con los polvos generalmente en seco, aunque también pueden realizarse en húmedo o en combinaciones de ambos [41].

Existen diversas razones por las cuales es una de las técnicas más empleadas actualmente, algunas de ellas son detalladas a continuación:

- Favorece la dispersión de partículas de segundas fases (óxidos)
- Consigue extender los límites de solubilidad en estado sólido
- Permite la formación de nuevas fases cristalinas
- Permite desarrollar fases amorfas
- Favorece la consecución de un refinamiento del tamaño de grano hasta conseguir dimensiones nanométricas
- Favorece los fenómenos de difusión

Un ejemplo de molino de bolas (de tipo attritor) aparece en la Figura 2.27.

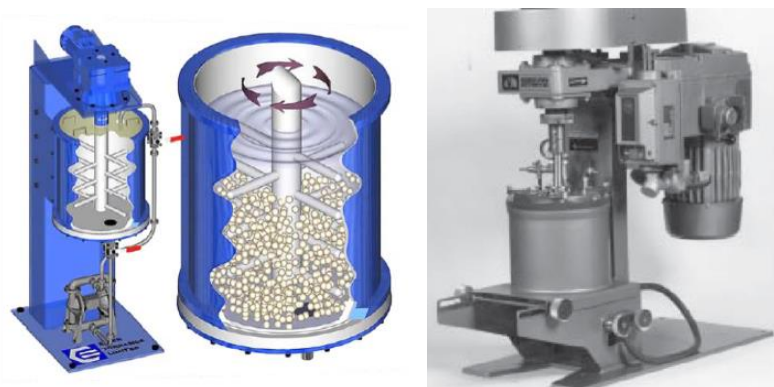


Figura 2.27 Molino de bolas tipo attritor (vertical)

2.4.1 Fundamentos del proceso

El aleado mecánico se define generalmente como un proceso de alta energía en el que dos o más polvos elementales son mezclados, deformados en frío, soldados, fragmentados y resoldados en un proceso continuo y repetitivo, consiguiendo polvos con microestructuras muy finas. Las elevadas energías de colisión entre las bolas empleadas como medio de molienda consiguen la deformación plástica de las partículas de polvo que se encuentran entre ellas, como se ilustra en la Figura 2.28.

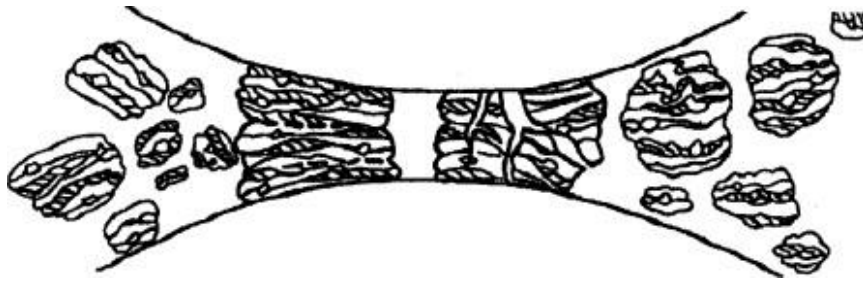


Figura 2.28 Deformación de partículas de polvo entre bolas en el proceso de aleado mecánico

Durante el proceso, cuando sucede el impacto de las bolas, el polvo, que es blando todavía, absorbe la energía generada en el mismo, deformándose plásticamente y adquiriendo forma de escamas o lascas, creando nuevas superficies con gran tendencia a la oxidación, por lo cual el proceso debe realizarse en vacío o en atmósferas de gases inertes.

Tras ello, el golpeo repetitivo de las bolas provoca que las partículas de polvo se suelden unas con otras, de manera que aumentan su tamaño. Conforme avanza el proceso, debido a la energía que es introducida en forma de deformación plástica, las partículas de polvo se endurecen por deformación y fragilizan, de modo que las partículas más grandes tienen una alta tendencia de contener grietas y romperse al ser golpeadas por las bolas, reduciendo su tamaño. De esta manera, las etapas en las que predominan los procesos de soldadura y aquellas en las que predomina la fractura se van sucediendo y alternando de manera continua, consiguiendo la reducción del tamaño de las partículas con el tiempo, hasta llegar a un estado en el cual se alcanza un equilibrio entre ambas etapas, y las partículas de polvo alcanzan su tamaño final, que será estacionario al no poder seguir reduciéndose. La evolución del tamaño de las partículas durante el proceso se representa en la Figura 2.29.

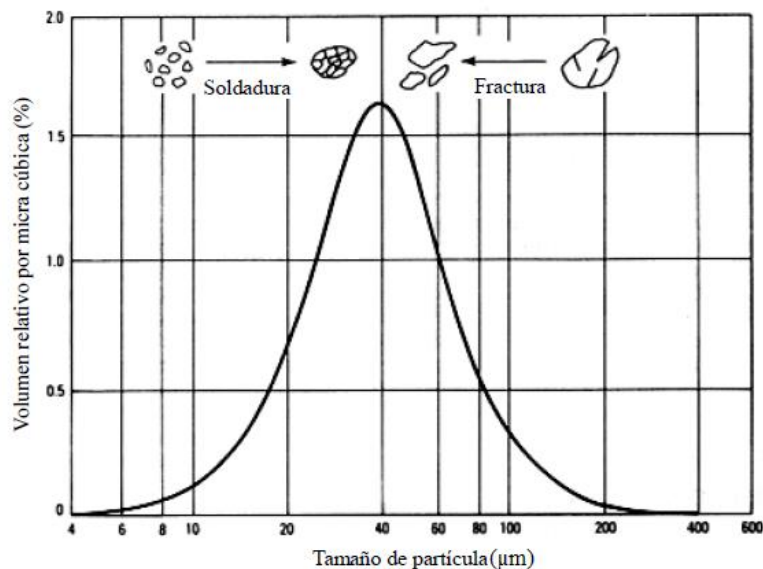


Figura 2.29 Distribución de tamaños de partícula durante el aleado mecánico

Aunque pueden existir pequeños cambios en el tamaño de las partículas al alcanzar el estado de equilibrio, una vez conseguido este, todas las partículas de polvo contienen la misma proporción de la mezcla del material de partida, así como un nivel de dureza estable. Dadas las condiciones del proceso y la relativa facilidad y rapidez mediante el cual es reducido el tamaño de las partículas, el aleado mecánico es altamente utilizado para conseguir la síntesis de materiales de tamaño nanométrico [41,42].

2.4.2 Factores y variables influyentes en el proceso

El aleado mecánico es afectado por un gran número de variables, que afectan tanto al proceso como a las propiedades finales del polvo conseguido. La Figura 2.30 presenta estas variables.



Figura 2.30 Variables influyentes en el aleado mecánico

A su vez, hay que considerar que las variables influyentes no son independientes entre sí, por lo que hay que conocerlas para entender cómo afectan y adaptar el proceso para conseguir el producto final deseado. Se explican a continuación algunas de las variables más importantes:

Materiales de partida

Existe una amplia variedad de polvos que pueden ser utilizados en el proceso, que pueden ser resumidas en las siguientes combinaciones posibles en cuanto al tipo de polvo:

1. Combinación dúctil-dúctil: es la situación ideal para conseguir un aleado de los materiales a nivel atómico, consiguiendo formar soluciones sólidas, intermetálicos o fases amorfas. En un principio las partículas tienen forma irregular, tras lo cual, en la primera etapa del proceso, las partículas (que son dúctiles) se deforman para pasar a tener forma de escamas. Estas escamas se unirán unas a otras mediante el proceso de soldadura, aumentando su tamaño y consiguiendo estructura laminar. En consonancia con lo explicado con anterioridad en el proceso, la posterior y continua deformación de las partículas hace que se endurezcan por deformación en frío y fragilicen, de manera que se rompen y se vuelven más pequeñas. El proceso repetitivo consigue, al final, obtener partículas con estructura de láminas de convolución, la distancia de difusión disminuye, y aumenta la densidad de defectos, lo cual provoca que suceda el aleado. Finalmente se consigue el estado de equilibrio consiguiendo las propiedades de dureza y tamaño final de las partículas, punto en el cual se ha conseguido el aleado a nivel atómico.

2. Combinación dúctil-frágil: en esta combinación se requiere de al menos un 15% de componente dúctil para que suceda el aleado. Al comienzo del proceso, las partículas dúctiles son aplastadas y deformadas, consiguiendo forma de láminas o escamas, mientras que las partículas frágiles se fracturan y fragmentan. Durante el proceso, los fragmentos frágiles se incrustan en las partículas dúctiles, distribuyéndose en los espacios interlaminares. Tras ello, las partículas dúctiles son endurecidas por la deformación, y la estructura laminar se transforma en una de convolución, con reducido tamaño de grano y espacio interlaminar, de manera que la composición de cada partícula evoluciona hacia la de la mezcla de polvos inicial.

Para conseguir un aleado mecánico de combinación dúctil-frágil, las partículas frágiles deben fragmentarse para conseguir distancias de difusión cortas, a la vez de tener una solubilidad sólida suficiente en las partículas dúctiles para que suceda el aleado, ya que, en un principio, son las partículas dúctiles las que provocan principalmente el aleado.

3. Combinación frágil-frágil: al no existir partículas dúctiles, puede razonarse que el aleado de esta combinación de partículas no sucederá, al pensar que no se producirá soldadura entre partículas. Sin embargo, cuando estas partículas frágiles se fracturan y reducen su tamaño, llega un punto en el cual su tamaño no se reduce más y adquieren un comportamiento dúctil (este fenómeno se conoce como límite de trituración). Las partículas más duras serán fragmentadas y embebidas en el polvo de comportamiento más blando [5].

Tipos de molinos

De manera general, el tipo de molino es el que establece la energía mecánica que se transfiere a las partículas de polvo en cada impacto, lo cual determina el tiempo de procesado necesario para realizar la molienda. A mayor velocidad de rotación, mayor energía será transmitida al polvo y menor tiempo será necesario para realizar el aleado. Otros parámetros importantes son la cantidad de material que pueden contener y el control de las variables en las condiciones de molienda. Algunos tipos de los molinos existentes se detallan a continuación:

- Molino de bolas: pueden ser horizontales o verticales. Las bolas de acero y el polvo se introducen en la vasija del molino, además de una serie de palas en caso de que el molino sea vertical, que provocarán las colisiones entre las bolas, bolas y polvo y bolas y pared de la vasija. Dentro de este tipo se encuentra el molino de bolas vertical tipo attritor que se mostró con anterioridad en la Figura 2.27.
- Molinos vibratorios: la carga contenida en el molino se agita enérgicamente en las tres dimensiones del espacio, consiguiendo altas fuerzas de impacto en las bolas. Suelen usarse en laboratorio para procesar pequeñas cantidades de polvo.
- Molinos planetarios: la carga de bolas y polvo se introducen en unos contenedores dispuestos en una plataforma giratoria. La base gira en un sentido y los contenedores rotan en sentido contrario, de modo que se consigue el impacto de las bolas.

Recipiente y medio de molienda

A modo de evitar la contaminación o alteraciones químicas del polvo, es necesario adecuar el acabado de la pared interna de la vasija, así como el material de la vasija y las bolas utilizadas. Otro de los parámetros a tener en cuenta es el tamaño de las bolas, pues determinará las propiedades finales del polvo tras la molienda, ya que, adecuando el tamaño de las bolas, se pueden conseguir una mayor energía de impacto y aleatoriedad en el movimiento de las mismas.

Parámetros de molienda

Se encuentran entre estos parámetros la relación de carga, carga total del molino, velocidad del molino y tiempo de molienda entre otros.

La relación de carga es la relación existente entre la masa de las bolas y el polvo que se introduce en la vasija del molino. Suele ser representado por las siglas BPR (Ball Powder Ratio), y con este parámetro se controlan el tamaño medio de las partículas de polvo y el tiempo de molienda.

Por otro lado, con una mayor velocidad de giro se obtienen mayores energías de impacto en la molienda, pero es un parámetro limitado por el tipo de molino o la temperatura alcanzada. El tiempo de molienda, a su vez, depende de este parámetro, así como de la relación de carga y temperatura.

Agente controlador del proceso

Se añade a la mezcla de polvos antes de la molienda y actúa como lubricante. El ACP consigue que no haya aglomeración de las partículas, así como puede evitar que exista un exceso de soldadura en frío cuando las partículas tienen una elevada ductilidad. Estos ACPs son absorbidos en la superficie de las partículas.

Temperatura

La temperatura es un parámetro importante que puede influir en la estructura final de las partículas, al conseguir activar procesos de difusión para la formación de fases durante el proceso del aleado mecánico. Esta temperatura depende de manera directamente proporcional de la energía cinética de las bolas.

Atmósfera de molienda

Como se ha mencionado con anterioridad, los polvos pueden verse contaminados u oxidados durante el proceso de molienda. Por tanto, con objeto de evitar estas situaciones indeseables, durante la molienda como durante la manipulación de los polvos antes y después de ser molidos, el proceso se realiza en vacío o en una atmósfera de gases inertes.

En ocasiones, algunos de estos gases son empleados para que reaccionen con el material, de modo que formen hidruros, nitruros u otros [5,41,42].

2.4.3 Aplicaciones del aleado mecánico

En la actualidad, el aleado mecánico es usado para desarrollar materiales metálicos y nuevas aleaciones con intermetálicos, fases metaestables y cerámicas imposibles de conseguir mediante procedimientos convencionales, así como materiales poliméricos, cerámicos y materiales compuestos entre otros.

Esto lo convierte en una técnica versátil capaz de conseguir, dentro del ámbito de la pulvimetalurgia, materiales a partir de polvos metálicos con propiedades suficientemente buenas para ser utilizados en un amplio rango de aplicaciones.

Dentro del ámbito industrial, las aplicaciones son numerosas, destacando la síntesis y procesado de materiales avanzados, catalizadores o nanocomposites. Sin embargo, los sectores que más emplean esta técnica, son la industria aeronáutica y aeroespacial, el sector de la automoción y el sector de tratamiento de vidrios.

Como se ha mencionado con anterioridad, el aleado mecánico permite la sinterización de aleaciones que no se pueden conseguir mediante métodos de fusión y colada. Un ejemplo es el de dos metales con diferente punto de fusión. Dado que el aleado mecánico sucede con los materiales utilizados en estado sólido, las temperaturas de fusión o incluso ebullición de los materiales que son aleados no determinan el proceso [5,41]. Varias de las aplicaciones posibles del aleado mecánico se presentan en la Tabla 2.9.

Tabla 2.9 Diferentes aplicaciones del aleado mecánico

Posibles aplicaciones del aleado mecánico (MA)	Biomateriales (prótesis dentales)
	Superconductores
	Composites
	Materiales tribológicos (buen comportamiento al desgaste)
	Materiales superplásticos
	Materiales magnéticos (duros y blandos)
	Consecución de fases metaestables (soluciones sobresaturadas, sólidos amorfos y nanocristalinos)
	Materiales para almacenamiento de hidrógeno
	Materiales corrosivos
	Metales y aleaciones ligeras
	Materiales de base hierro
	Superaleaciones de base níquel
	Síntesis mecanoquímica de materiales

Dentro de las posibles aplicaciones, el presente trabajo se basa en material obtenido a partir de reacciones de mecosíntesis por aleado mecánico en un sistema sólido – gas (Al-NH₃), además de reacciones sólido – sólido debidas a la cera orgánica que se emplea como agente controlador del proceso, dando lugar a la formación de carburos.

La mayor parte de las reacciones en la síntesis mecánica consisten en la reducción de óxidos metálicos con materiales más reactivos, pudiendo conseguir el metal puro a partir del óxido. Sin embargo, la mecosíntesis también es empleada para sintetizar segundas fases como carburos, óxidos y nitruros, que al ser de naturaleza nanocristalina, consiguen una mejora en las propiedades mecánicas del material.

La reacción hace que la fase de producto se forme sobre la superficie de los reactivos, formándose una capa y aumentando el espesor con el tiempo de reacción. Esta reacción debe darse a alta temperatura, para que se permita la difusión de los átomos de reactivos a través de la fase de producto. Sin embargo, mediante el aleado mecánico, se puede aumentar la cinética de reacción y reducir la temperatura a la que sucede la misma. De manera general, durante el aleado mecánico, el tamaño de las partículas disminuye, aumentando el área superficial de las partículas de reactivo y ofreciendo superficies nuevas que entran en contacto continuamente durante el proceso.

2.5. Mecanismos de endurecimiento de materiales cristalinos

El endurecimiento o refuerzo de materiales cristalinos se consigue mediante la oposición al movimiento de dislocaciones, mediante la introducción de obstáculos que la impidan. Así pues, por ejemplo, la deformación en frío de materiales genera dislocaciones, aumentando la densidad de las mismas, de forma que dificulta su movimiento.

Otro método de endurecimiento puede ser debido a distorsiones generadas por átomos de impurezas en la estructura del cristal, formando soluciones sólidas que provocando el refuerzo del material, como también

ocurriría mediante la distorsión de la red con partículas de segundas fases. Así mismo, un aumento de los límites de grano, gracias al afino de los mismos, también genera dificultad en el movimiento de las dislocaciones.

A continuación, se detallarán los distintos mecanismos mencionados con anterioridad.

2.5.1 Endurecimiento por solución sólida

Este mecanismo de endurecimiento aparece como resultado de la interacción entre los átomos de soluto que han sido introducidos en el material y las dislocaciones en movimiento. Estos átomos pueden ser de sustitución o intersticiales y se encuentran en el material en solución sólida.

Cuando los átomos son sustitucionales, reemplazan a los átomos de la red cristalina. Dado que, generalmente, los átomos de soluto son de tamaños diferentes a los átomos de disolvente, se interrumpe la regularidad de ordenamiento de la red, ocasionando que las dislocaciones tengan dificultad de moverse al encontrarse con dicha interrupción. Por tanto, se requerirá de un mayor nivel de tensión o temperatura para permitir que la dislocación se pueda desplazar. La Figura 2.31 representa un ejemplo de lo explicado con anterioridad.

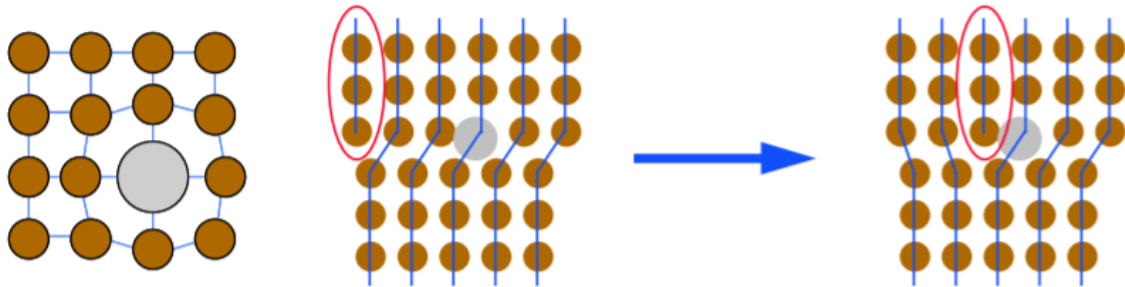


Figura 2.31 Solución sólida sustitucional y dislocación interrumpida por la misma

Los átomos de sustitución pueden ser de tamaño menor o mayor a los átomos de disolvente, creando una deformación reticular en la red que genera un campo de tensiones. Si el tamaño es menor, la red se contrae de forma local alrededor del átomo de soluto. En el caso de que sea de mayor tamaño, la red se expande. El campo de tensiones que se genera puede interactuar con el de la dislocación, provocando una energía de interacción entre ambos. Esta energía puede ser positiva o negativa dependiendo del tamaño y posición del átomo de soluto en la red y planos de deslizamiento. Si la energía es negativa, la dislocación es atraída por el átomo, mientras que, si la energía de interacción es positiva, la dislocación será repelida.

En el caso de la solución sólida intersticial, como puede el caso del carbono en hierro, los átomos de soluto son de menor tamaño que los átomos de disolvente, de modo que pueden encajarse en los espacios intersticiales existentes entre los átomos de la red cristalina. Como ocurre en el anterior caso, esto hace que, para conseguir el movimiento de las dislocaciones, se requiera mayor tensión o temperatura, endureciendo el material. Un ejemplo se encuentra representado en la Figura 2.32.

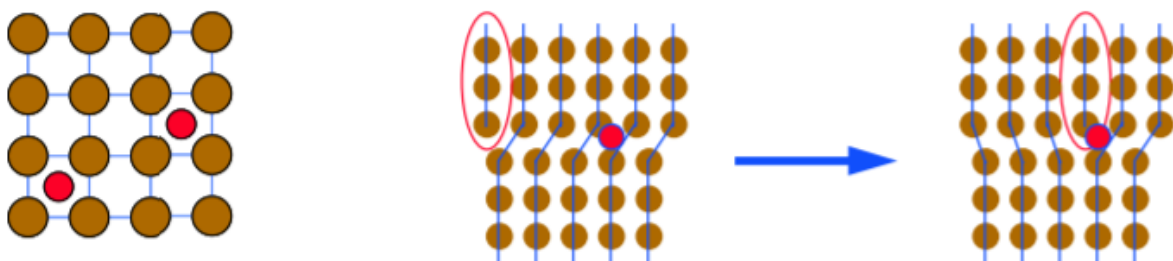


Figura 2.32 Solución sólida intersticial y dislocación interrumpida por la misma

De manera general, la distorsión generada aumenta con la concentración de átomos de soluto y, por tanto, aumenta también el endurecimiento. Sin embargo, este endurecimiento está limitado por el límite de solubilidad de la solución sólida. Con el aleado mecánico se pueden obtener soluciones sólidas sobresaturadas, mejorando el efecto del refuerzo [23,43].

2.5.2 Endurecimiento por afino de grano

El tamaño o diámetro medio de los granos de un metal policristalino afecta a sus propiedades mecánicas. Los límites de grano son regiones con gran desajuste atómico, por lo que funcionan como barreras efectivas para frenar la capacidad de deslizamiento de las dislocaciones por el material. Este tipo de defectos son superficiales, por lo que ofrecen un refuerzo superior al que pueden ofrecer defectos puntuales o lineales.

De manera general, los granos contiguos tienen orientaciones cristalográficas diferentes, tal y como puede apreciarse en la Figura 2.33.

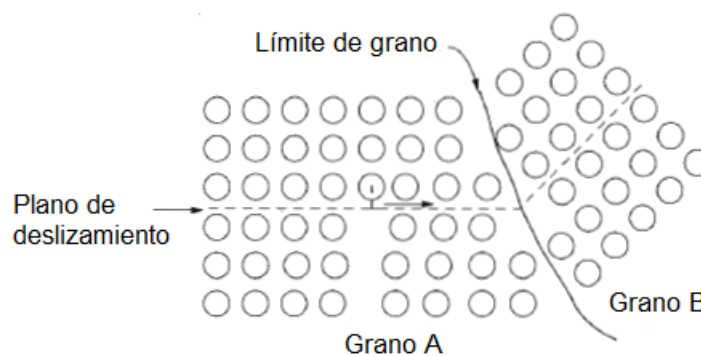


Figura 2.33 Representación de límites de grano entre granos con distintas orientaciones cristalográficas

Tomando como referencia la figura 2.33, el movimiento de las dislocaciones debe ocurrir a través del límite de grano común entre el grano A y el grano B. Por tanto, dicho límite de grano actúa como una barrera al movimiento por las siguientes razones:

- Al tener los granos orientaciones diferentes, una dislocación que pase al grano B tiene que cambiar la dirección del movimiento, haciéndose este más difícil cuanto mayor diferencia en la orientación existe.
- El desorden atómico en el límite de grano provoca una discontinuidad de los planos de deslizamiento entre granos.

Por tanto, un material con grano fino (menor tamaño de grano) es más duro y resistente que un material con granos más gruesos. Esto es debido a que el material con granos pequeños tiene mayor área total de límite de grano, pudiendo impedir de manera más efectiva el movimiento de las dislocaciones.

Por otro lado, dado que las dislocaciones no pueden saltar los límites de grano, estas se irán apilando, aumentando la concentración de tensiones con las dislocaciones apiladas. A mayor tamaño de grano, mayor número de apilamientos habrá, consiguiendo que la concentración de tensiones sea lo suficientemente alta como para activar las dislocaciones en el grano contiguo. A menor tamaño de grano, menor número de apilamientos y la concentración de tensiones es menor.

En muchos materiales, el límite elástico varía con el tamaño de grano, estableciéndose una relación mediante la ecuación de Hall-Petch:

$$\sigma_{ys} = \sigma_0 + k_y d^{-\frac{1}{2}}$$

Siendo d el valor del diámetro medio del grano, σ_0 es una constante del material que representa la tensión necesaria para desplazar una dislocación a través de un plano de deslizamiento y k_y es una constante del material que representa el endurecimiento característico del mismo.

De este modo, siguiendo la ecuación, si los granos son más pequeños habrá que aplicar una tensión externa mayor para que las dislocaciones puedan seguir moviéndose a través del grano contiguo.

A pesar de ello, se ha constatado que por debajo de un cierto tamaño de grano el endurecimiento deja de ser efectivo, pues comienza un nuevo mecanismo de fluencia en el que interviene el deslizamiento de los granos [44,45].

2.5.3 Endurecimiento por partículas de segundas fases

Las partículas de segundas fases son consideradas agregados de átomos con tamaños que se encuentran en el orden de $0.1\mu\text{m}$ o menores. A fin de conseguir un endurecimiento y refuerzo óptimo del material, es conveniente obtener partículas de segundas fases con alta densidad y pequeño tamaño, en lugar de una menor densidad con partículas de mayor tamaño. Esto es debido a que una menor densidad de partículas está directamente relacionada con mayores distancias entre las mismas, lo cual supone que no endurezca de igual manera el material. Cuando la densidad de partículas es alta, la distancia entre ellas es pequeña, de modo que las partículas actuarán como obstáculos frente al movimiento de las dislocaciones, a menos que se incrementen las tensiones, percibiéndose el conjunto como un endurecimiento o refuerzo del material.

El endurecimiento que puede ser proporcionado por estas partículas dependerá de varios factores, algunos de ellos se enuncian a continuación:

- Tamaño de partículas y fracción en volumen (definen el espacio entre partículas).
- Forma geométrica.
- Naturaleza del enlace entre partícula y matriz.

Otro de los aspectos que determinan este tipo de endurecimiento es la naturaleza de la interficie que forman las segundas fases con la matriz. En este caso, los precipitados pueden ser coherentes, semicoherentes o incoherentes. La Figura 2.34 representa un esquema de la estructura de límites de fase coherentes e incoherentes. Se explican tras ella los distintos casos.

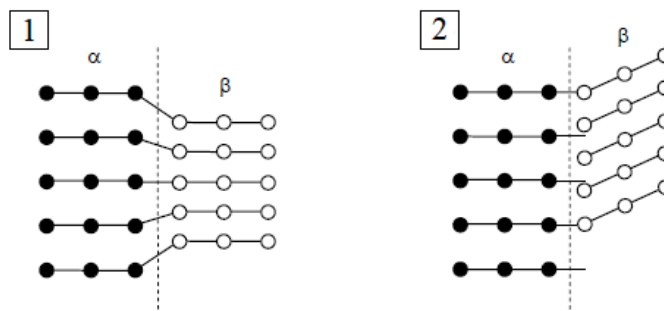


Figura 2.34 Esquema de la estructura de un límite de fase coherente (1) e incoherente (2)

- Coherentes: los planos atómicos, así como el ordenamiento de la red de la matriz continúan a través del precipitado. El resultado es que se forman pequeñas distorsiones elásticas a consecuencia de la diferencia entre el parámetro de red de la matriz y el precipitado. Los límites de fases coherentes permiten que las dislocaciones pasen a través de ellos, rompiendo o cortando la partícula. Esto ocurre cuando se consigue vencer el efecto de barrera que introducen por la distorsión elástica que origina la partícula. La Figura 2.35 presenta este proceso.

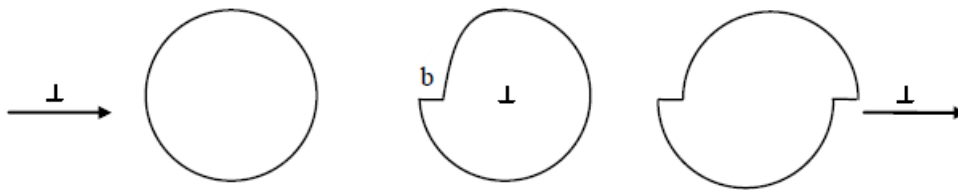


Figura 2.35 Partícula cortada por el movimiento de una dislocación

- Incoherentes: en este caso la estructura cristalina de las distintas fases es distinta, de modo que quedan separadas por una interficie en la que no se aprecia continuidad de planos, por lo que el precipitado es incoherente con la matriz. Estos introducen obstáculos para el movimiento de las dislocaciones, impidiendo que los atraviesen, por lo que deben rodearlos. Este fenómeno o mecanismo es conocido como formación de bucles de Orowan, creando anillos alrededor de las partículas, consiguiendo que sea requerido un incremento en la tensión necesaria para conseguir el movimiento de las dislocaciones, lo que supone un aumento del endurecimiento del material. La Figura 2.36 muestra un ejemplo de lo explicado con anterioridad.

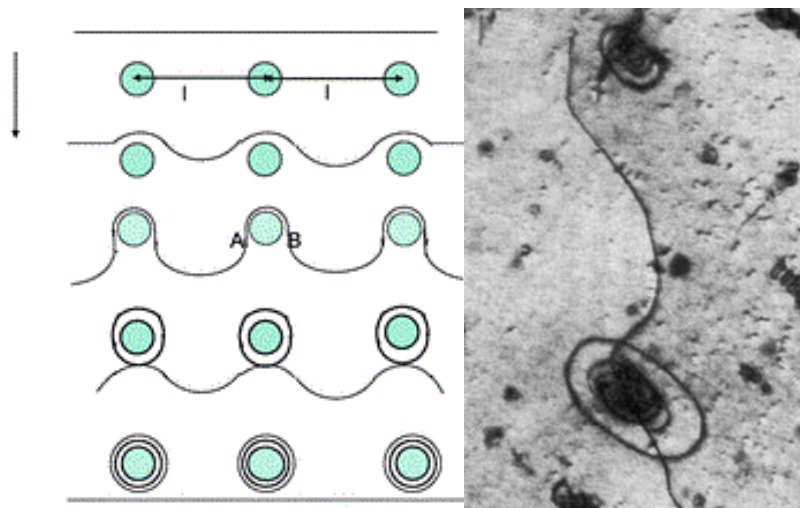


Figura 2.36 Creación de bucles de Orowan al interactuar el movimiento de las dislocaciones con precipitados incoherentes

El modo en el que las segundas fases aparecen en el material será el factor determinante que indique el tipo de endurecimiento, de manera que existen los siguientes:

- Endurecimiento por envejecimiento: En este caso, la naturaleza de las partículas se debe a precipitados de soluciones sólidas sobresaturadas. Este mecanismo, por tanto, es también conocido como endurecimiento por precipitación. Para que ocurra el envejecimiento, la segunda fase debe ser más soluble a elevada temperatura y menos soluble conforme baja la temperatura. Generalmente en este endurecimiento hay coherencia entre las redes de precipitado y la matriz.

Se requiere de un tratamiento térmico para reforzar el material, que de manera general incluye las siguientes etapas: tratamiento de solubilidad a elevada temperatura, enfriamiento rápido hasta temperatura ambiente (de modo que se obtenga la solución sobresaturada) y el propio tratamiento de envejecimiento controlado (natural o artificial) para favorecer la formación de precipitados.

- Endurecimiento por dispersión: Este caso sucede cuando las partículas se forman a partir de una segunda fase dispersa finamente en el material. Para conseguirlo, la solubilidad ha de ser baja incluso a elevadas temperaturas, por lo que existe un alto número de sistemas que pueden ser endurecidos por dispersión, ya sea mezclando o aleando mecánicamente polvos metálicos con partículas de segunda

fase (óxidos, carburos, nitruros) para ser procesados por vía pulvimetalúrgica. Al existir menor solubilidad de la segunda fase en la matriz, las partículas presentan mayor resistencia a crecer o sobreenvjecer cuando se comparan a las partículas de segunda fase de endurecimiento por envejecimiento.

En este caso, las partículas de segunda fase suelen ser incoherentes con la matriz, de forma que se generan los bucles de Orowan desarrollados con anterioridad [5,23,46].

El material utilizado en el presente trabajo ha sido tratado para propiciar la dispersión de carburos, óxidos, nitruros y carbonitruros para evitar el crecimiento de grano durante el sinterizado, así como servir de refuerzo.

2.6. Efectos de la temperatura en el comportamiento mecánico de las aleaciones de aluminio y los AMCs

Las propiedades mecánicas de los materiales sometidos a elevadas temperaturas, por lo general, suelen decrecer considerablemente. En el caso de las aleaciones de aluminio, sus resistencias mecánicas se ven comprometidas mucho antes de alcanzar la temperatura de fusión, en concreto, decrecen cuando se encuentran expuestas a temperaturas comprendidas entre los 150 y 200°C, incrementándose este cambio en las propiedades cuando aumenta el tiempo de exposición, o la temperatura a la que se encuentran sometidas.

Como resultado, la mayoría de aleaciones de aluminio no son recomendadas para usos en los que las temperaturas de servicio se encuentren por encima de los 200°C [47]. Es por ello por lo que es de especial interés crear aleaciones o desarrollar materiales compuestos como los AMCs que mejoren dicha respuesta ante la temperatura, dadas las características refractarias de algunos de los refuerzos utilizados en su consecución.

Para exponer de manera razonada lo mencionado con anterioridad, se hará uso de varios estudios realizados en aleaciones de aluminio y materiales compuestos de matriz metálica de base aluminio, a fin de a su vez, comparar lo que ocurre entre ambos casos.

2.6.1 Efectos de la temperatura en aleaciones de aluminio

En este apartado se recogen varios estudios realizados para evaluar el cambio de las propiedades mecánicas de aleaciones de aluminio a partir de la realización de ensayos de tracción a elevadas temperaturas, entre otros.

De este modo, algunos de los ensayos como los realizados por S. Mronzinski y A. Lipski, en el laboratorio de investigación de materiales y estructuras de Polonia [48], tratan de evaluar qué ocurre con las características mecánicas de la aleación de aluminio 2024 T3 cuando su temperatura en servicio aumenta paulatinamente.

Dichos ensayos fueron evaluados a temperaturas comprendidas entre los 25 y 200°C, mantenidas al menos durante 10 minutos, con objeto de apreciar, en cada caso, lo sucedido con las propiedades de la aleación. La Figura 2.37 muestra el resultado de los ensayos.

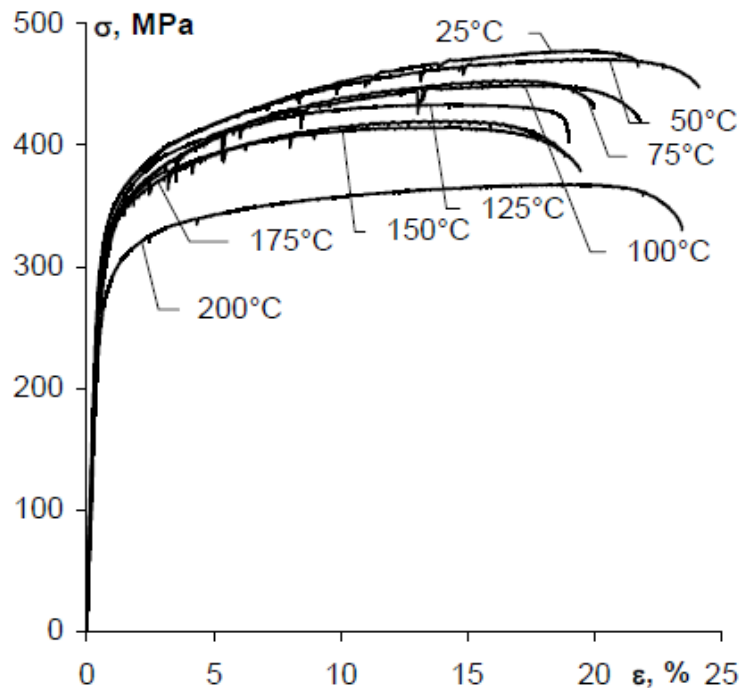


Figura 2.37 Ensayos de tracción en Al 2024 T3 realizados a diferentes temperaturas

Como se puede apreciar, el límite elástico del material se ve reducido cuando sucede un aumento de la temperatura. Para temperaturas comprendidas entre los 25 y 125°C, la resistencia a tracción disminuye alrededor del 10%. Es al alcanzar los 200°C cuando sucede un descenso más brusco de la misma, llegando a disminuir más de un 30% cuando se compara con la resistencia obtenida en la probeta evaluada en condiciones normales de temperatura (25 °C) [48].

Otros ensayos, realizados por R. Molina, P. Amalberto y M. Rosso [49], en Italia, tratan de caracterizar las propiedades mecánicas de aleaciones de aluminio, como la Al-Cu y la Al-Mg, cuando su temperatura en servicio aumenta. En estos ensayos, las probetas de ensayo se preconditionaron durante 500 horas a las condiciones del test, con objeto de reproducir el comportamiento en servicio de aleaciones sobre-envejecidas debido a las posibles altas temperaturas. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente, 150°C y 250°C, y los resultados que obtuvieron son los recogidos a continuación en la Figura 2.38 y la Figura 2.39.

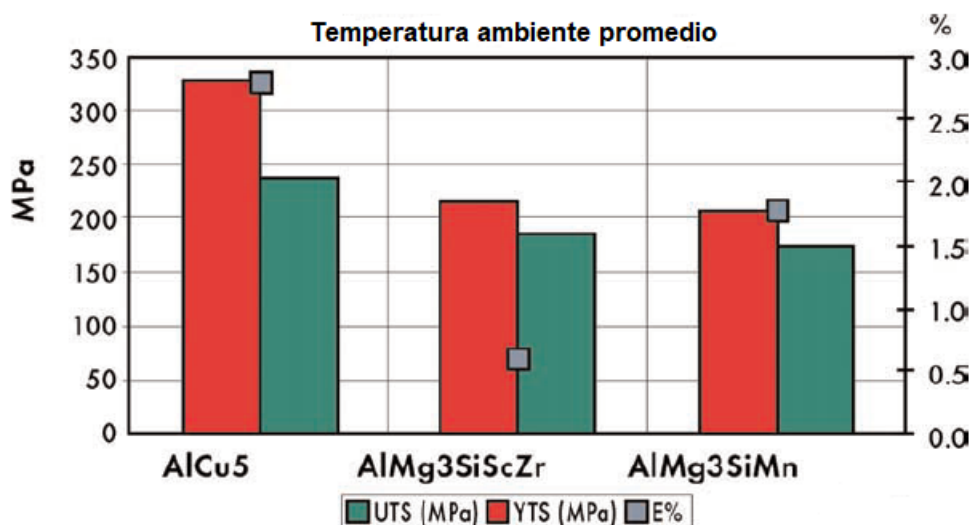


Figura 2.38 Ensayos de tracción de varias aleaciones de aluminio a temperatura ambiente

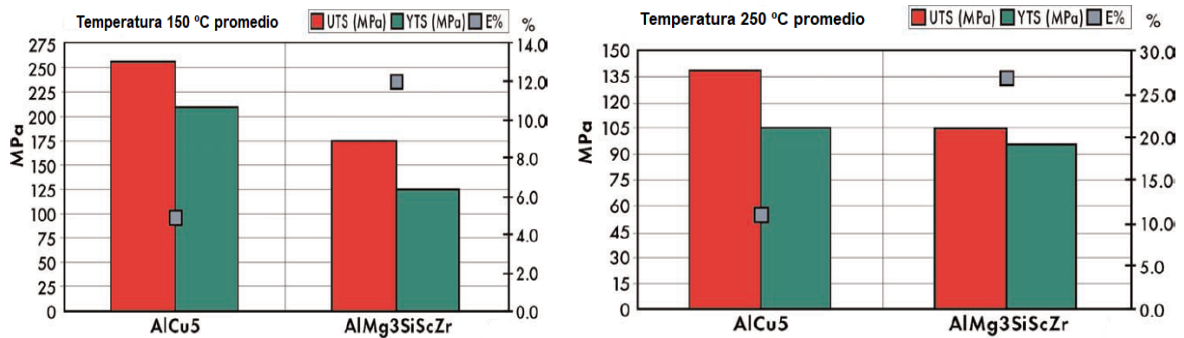


Figura 2.39 Ensayos de tracción de varias aleaciones de aluminio a 150°C (izquierda) y 250°C (derecha)

Se puede apreciar, de manera directa, como las propiedades mecánicas de resistencia a tracción de las aleaciones estudiadas en estos ensayos disminuye considerablemente cuando aumenta la temperatura. En el caso de la aleación AlCu5, pasa de tener alrededor de 330MPa de resistencia a tracción a temperatura ambiente a tener 140MPa de resistencia a tracción a temperatura promedio de 250°C, lo cual supone un descenso considerable en esta propiedad. La elongación, por el contrario, aumenta de manera considerable [49].

2.6.2 Efectos de la temperatura en AMCs

En general, los materiales compuestos de matriz metálica de base aluminio, reforzados por ejemplo mediante adición de carburos o nitruros, suelen tener mayor estabilidad respecto a las aleaciones convencionales de aluminio cuando son sometidos a elevadas temperaturas. Esto puede deberse al mayor carácter refractario de los refuerzos en comparación con intermetálicos, entre otras características. Se exponen a continuación, en la Tabla 2.10, alguno de los puntos de fusión de refuerzos característicos en los AMCs, como el SiC, Al₂O₃, así como el AlN. También se representan los puntos de fusión de algunos intermetálicos como el CuAl₂ y el NiAl para ver claramente las diferencias [50].

Tabla 2.10 Puntos de fusión de algunos carburos, óxidos, nitruros e intermetálicos

Refuerzo	Punto de fusión (°C)
SiC	2200 – 2750
B ₄ C	2350 – 2450
TiC	3067 – 3250
Al ₂ O ₃	2045 – 2050
AlN	2300 – 2375
CuAl ₂	600
NiAl	1638

Así pues, teniendo en cuenta algunos estudios realizados con este tipo de materiales, se pueden apreciar algunas de las diferencias en cuanto al comportamiento a elevadas temperaturas de los mismos frente a aleaciones convencionales.

Durante el estudio realizado por R. B. Bhagat y M. B. House con AMC's reforzados mediante whiskers de carburo de silicio, obtuvieron los siguientes resultados, recogidos en la Figura 2.40, comparados con un aluminio 6061-T6 [51].

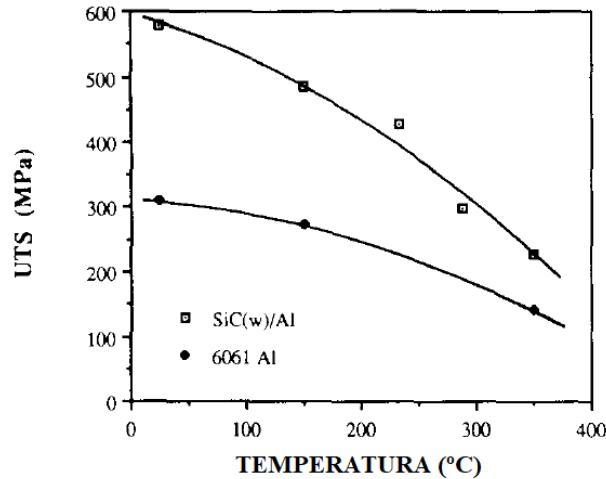


Figura 2.40 Resistencia a tracción de un AMC frente a un aluminio 6061-T6 cuando aumenta la temperatura

En base a los resultados que obtuvieron, se aprecia un descenso considerable de la resistencia a tracción en ambos materiales. Sin embargo, puede considerarse que el aluminio reforzado con SiC tiene una mayor resistencia a tracción a altas temperaturas comprendidas entre los 200 y 300°C que la aleación, lo cual supone un aumento considerable de la posibilidad de trabajar en un rango de temperaturas más elevado que las aleaciones convencionales.

Otro de los estudios realizados por J. Oñoro, M. D. Salvador y L. E.G. Cambronero [52], comparan las propiedades mecánicas de AMC's con refuerzos de carburos de boro. En este caso los resultados que obtuvieron fueron los siguientes, presentados en la Figura 2.41.

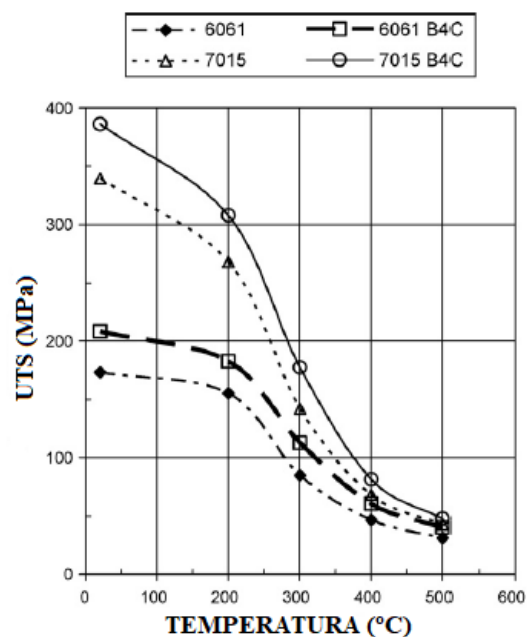


Figura 2.41 Comparativa de resistencia a tracción frente a temperatura de AMC's reforzados con B₄C frente a otras aleaciones de aluminio

En este caso se aprecia que las partículas de B_4C incrementan la resistencia a tracción de los dos AMCs cuando se comparan con las aleaciones convencionales. Este incremento se reduce a altas temperaturas, aunque sigue siendo significativo, por lo cual se consigue un aumento general de dichas características cuando el material ha de trabajar en un rango de temperaturas elevadas [52].

Por tanto, es necesario e interesante evaluar el efecto que produce la temperatura en AMCs reforzados por dispersión de nitruros formados in situ por reacción de polvo de aluminio con gas de amoníaco (NH_3) durante un proceso de aleado mecánico, lo cual será el objetivo principal del presente trabajo.

3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la realización del presente trabajo se partirá de moliendas de polvo de aluminio previamente elaboradas con unas condiciones determinadas que se especificarán en el apartado 3.2. Estos polvos de partida fueron estudiados en un trabajo previo y en experiencias anteriores en laboratorio [2,5], donde se consolidaron y se estudiaron sus propiedades mecánicas a temperatura ambiente. Dado el buen comportamiento que se obtuvo en estas condiciones (cuyos resultados más relevantes se encuentran en el apartado 4.1), en el presente trabajo se estudiará cómo influye la temperatura en sus propiedades mecánicas. Aunque éste es el material de partida, se estima oportuno detallar brevemente los materiales que fueron utilizados para su obtención, así como las condiciones para conseguirlo, para entender más en profundidad el contexto de los materiales de estudio.

3.1 Antecedentes. Materiales y proceso de elaboración de las moliendas

Se explican a continuación los antecedentes para la consecución del material de partida utilizado en el estudio.

3.1.1 Aluminio

El polvo de aluminio de partida (Al ER) fue proporcionado por la empresa ECKA GRANULES. Su denominación comercial es ECKA AS 61 y se obtiene a partir de la atomización de aluminio fundido mediante aire comprimido. Dispone de los certificados ISO 9001 e ISO 14001, de manera que el fabricante asegura una pureza del 99.7%, una densidad absoluta de 2.69 g/cm^3 y un tamaño de partícula inferior a $125 \mu\text{m}$. La Tabla 3.1 muestra el porcentaje en peso de impurezas que puede existir en el material.

Tabla 3.1 Contenido máximo de impurezas en peso (%) en el polvo de aluminio

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

De acuerdo a la especificación del fabricante, como se mencionó con anterioridad, el tamaño de partícula será inferior a $125 \mu\text{m}$. El tamaño medio de las partículas será de $80.5 \mu\text{m}$ según se muestra en la Figura 3.1 que muestra la distribución granulométrica del polvo en estado de recepción.

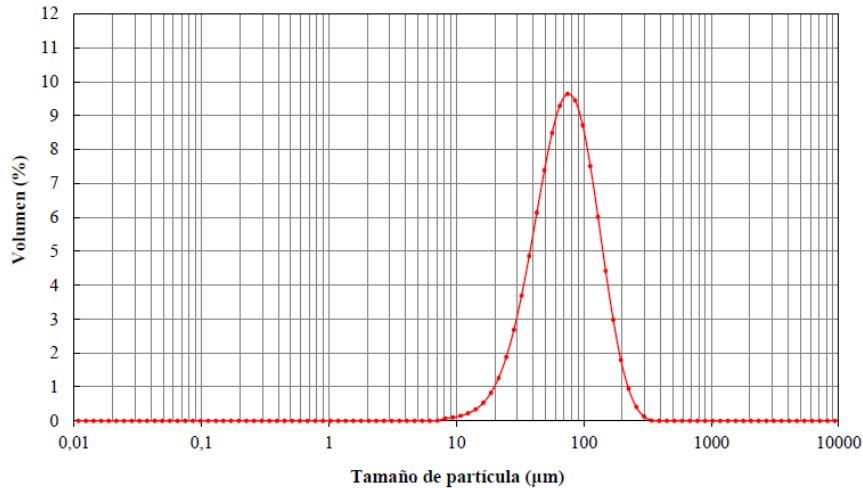


Figura 3.1 Distribución granulométrica del polvo de aluminio en estado de recepción

3.1.2 Agente controlador del proceso. Cera orgánica

Como agente controlador del proceso (ACP) se emplea una cera orgánica micropolvo (etilén-bis-estearamida) proporcionada por CLARIANT, cuyas propiedades se encuentran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Propiedades de la cera utilizada como ACP

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

La utilización de esta cera como ACP permitió prevenir la soldadura excesiva de las partículas de polvo, de manera que se establece un equilibrio entre los procesos de fractura y soldadura en el aleado mecánico.

Esta cera orgánica también será utilizada en el presente trabajo para lubricar las paredes interiores de las matrices que se emplean durante la fabricación de los compactos. El lubricante que se utilizará será una suspensión preparada con un 10% de cera orgánica y un 90% de acetona, siendo su empleo necesario para evitar la fricción entre punzones y la matriz.

Durante el proceso de sinterizado, esta cera se quema y elimina por debajo de los 500°C, sin ser depositada en las paredes del horno u otros conductos del mismo.

3.1.3 Amoniac

El gas nitrurante que se utilizó, para ser incorporado a la red de aluminio mediante una atmósfera nitrurante, es amoniac (NH_3), proporcionado por la empresa AIR LIQUIDE. Tiene una distinción de calidad n°36 que garantiza una pureza mayor del 99.96% cuya principal impureza será la humedad que está presente en 200 ppm. La Tabla 3.3 presenta los aspectos característicos del NH_3 que proporciona el fabricante.

Tabla 3.3 Algunas propiedades del NH_3 aportadas por el fabricante

Propiedades	Valores
Peso molecular	17 g/mol
T de fusión	-77°C
T de ebullición	-33°C
T crítica	132°C
Densidad relativa del gas	0.6 (aire = 1)
Densidad relativa del líquido	0.7 (agua = 1)
Color	Incoloro
Tóxico TLV	25 ppm
Corrosivo	Sí
Límite de inflamabilidad en aire (%)	15 – 27

3.1.4 Molienda mecánica para la obtención del material de partida del presente trabajo

El medio para el procesado del material en forma de polvo es el aleado mecánico. Para conseguirlo fue utilizado un molino vertical de tipo attritor de bolas, fabricado por la empresa UNION PROCESS. La tapadera del molino fue modificada para permitir la entrada y salida de gases.

La carga de polvo y bolas que se introdujo en el molino fue de 72 g y 3600 g respectivamente, con una relación de carga 50:1 y una velocidad de 500 rpm. Como agente controlador del proceso se utiliza un 3% en peso de la cera detallada en el apartado 3.1.2. La Figura 3.2 muestra un esquema del montaje del molino y la tapadera utilizadas para llevar a cabo las moliendas.

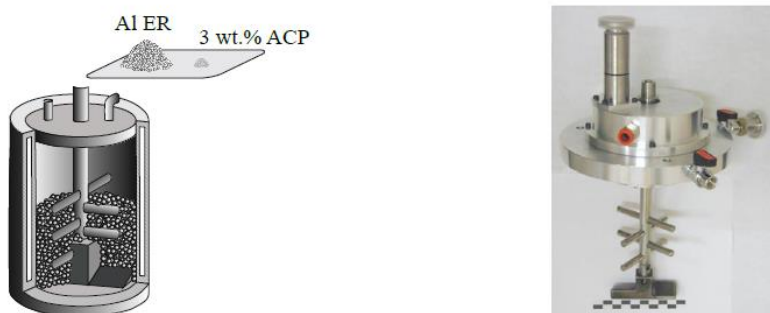


Figura 3.2 Esquema de molino attritor (izquierda) y tapadera modificada (derecha)

Como medio de molienda se han empleado bolas de 4.61 mm de diámetro fabricadas en acero al cromo-níquel.

Para controlar la atmósfera de molienda se dispone de un sistema de control de gases y de un pulmón de acero (Figura 3.3). Para conseguir la preparación se realiza vacío en la vasija (5 Pa), tras lo cual se llena con el gas contenido en el pulmón. El llenado y vaciado de la vasija se realiza, al menos, tres veces para asegurar la composición de la mezcla de gases deseada, minimizando la existencia de oxígeno en la atmósfera que se quiere conseguir. Por otro lado, se confiere una sobrepresión de 0.3 bar en el interior de la vasija para evitar la entrada de gas del exterior.

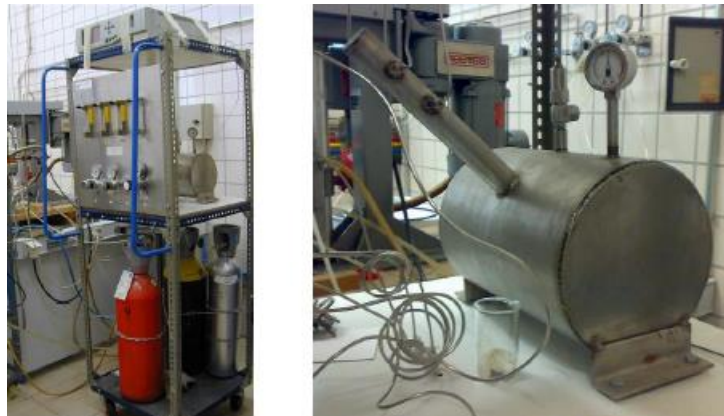


Figura 3.3 Pulmón de acero destinado al control de la atmósfera de molienda

Tras realizar las respectivas moliendas para la obtención de los 4 tipos diferentes de polvos que se estudiarán, conseguidos variando las condiciones y atmósfera de molienda (apartado 3.2), se deja reposar el polvo varios días a fin de promover una oxidación natural, de manera que se genere una capa de alúmina para conferir resistencia a la corrosión. Tras ello el polvo se guarda en un desecador de vidrio para evitar que esté en contacto con la humedad del ambiente y a partir de este momento se encuentra listo para ser utilizado como material de partida en los estudios que se detallan en el presente trabajo fin de máster.

3.2 Material de partida y designación

Las moliendas se designan mediante una notación simple. Tal y como se indicó con anterioridad, las moliendas fueron realizadas con una carga de 72 g, de los cuales 69.84 g corresponden a Al y 2.16 g son de cera orgánica utilizada como ACP (3%). La estructura que sigue la designación es la mostrada a continuación:

LN P HT AT

De este modo, cada apartado corresponde a:

- **LN:** designa el proceso seguido para la obtención de las moliendas, indicando, según la letra, el procedimiento y condiciones de molienda. La velocidad de giro del molino es de 500 rpm (revoluciones por minuto) y es común para todas las moliendas. La designación tiene estructura Letra+Número (opcional) de modo que:
 - **Letra:** especifica las condiciones de molienda. Así pues, la letra V se refiere a la molienda en atmósfera de vacío, la letra F se refiere a la molienda en atmósfera de vacío incorporando flujos cortos de amoniaco y la letra C se refiere a la molienda en atmósfera confinada de amoniaco.

- **Número:** para el caso de la molienda en atmósfera de vacío incorporando flujos cortos de amoníaco (F) se añade un número a su nomenclatura. El 5 se refiere a la incorporación de flujos cortos de amoníaco durante 5 minutos, mientras el 10 se refiere a la incorporación de flujos cortos de amoníaco durante 10 minutos de tiempo durante la molienda.
- **P:** designa la presión de compactación del polvo que se utilizará. P hará referencia a la presión de 850 MPa utilizada en el prensado de este estudio.
- **HT:** Indica que el material ha sido sometido a un tratamiento de sinterizado durante 1 hora a 650°C.
- **AT:** Indica que el material se ha sometido a un aumento de temperatura, con estructura X-Y donde:
 - **X:** representa la temperatura a la que es sometido el material.
 - **Y:** representa, en caso de que lo hubiera, el tiempo de mantenimiento de la temperatura.

De este modo, sin contar con la presión de compactación y el sinterizado, los polvos de material de partida obtenidos en las moliendas responden a la siguiente designación, realizados bajo las condiciones que se exponen a continuación de los mismos:

- **V:** material obtenido a partir de una molienda en vacío del polvo de aluminio.
- **F5:** material obtenido a partir de molienda en vacío intercalando un flujo de amoníaco de 1 cm³/s y 5 minutos de duración, tras 2 horas de molienda en vacío. Tras el flujo incorporado se continúa moliendo en vacío hasta que es completado el tiempo de 5 horas.
- **F10:** material obtenido a partir de molienda en vacío intercalando un flujo de amoníaco de 1 cm³/s y 10 minutos de duración, tras 2 horas de molienda en vacío. Tras el flujo incorporado se continúa moliendo en vacío hasta que es completado el tiempo de 5 horas.
- **C:** material obtenido a partir de molienda en atmósfera de amoníaco confinado con una sobrepresión en el pulmón de acero de 0.3 bar.

3.3. Mezclado de polvos

Dado que las muestras de polvo poseen una distribución granulométrica tipo gaussiana, y con objeto de conseguir muestras de polvo representativas y lo más homogéneas posibles, de todos los tamaños de partícula, se procede a la realización de un mezclado de los polvos en un molino mezclador TURBULA TYPE T2 C, representado en la Figura 3.4.



Figura 3.4 Molino mezclador

Se realizará la mezcla durante un tiempo entre 10 y 15 minutos, suficiente para conseguir la homogeneidad del polvo, de modo que las probetas realizadas mediante el mismo sean características y no difieran en exceso en sus propiedades.

3.4. Preparación de probetas de tracción

Durante la realización del presente Trabajo Fin de Máster se prepararán, al menos, 12 probetas de tracción de cada tipo de polvo para su posterior estudio. Se prepararán los compactos de tracción de acuerdo a las normas MPIF 10 [53], ASTM A370 [54] y UNE-EN ISO 2740:2010 [55]. La masa de polvos utilizada para la obtención de las mismas es de 4g, mediante la cual se conseguirán probetas con la geometría y dimensiones representadas en la Figura 3.5 y la Tabla 3.4.

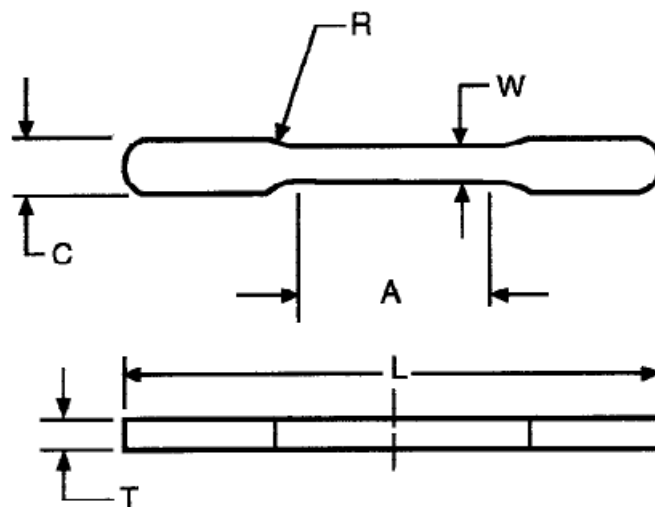


Figura 3.5 Geometría de las probetas de tracción

Tabla 3.4 Medidas generales de las probetas de tracción

Símbolo	Medidas (mm)
L – Longitud total	66
A – Longitud de la sección reducida	32
W – Ancho de la sección reducida	4
C – Ancho de la sección de la cabeza	6
R – Radio de curvatura	15
T – Espesor de la probeta	5 – 6.5

3.4.1 Prensado

Para la fabricación de los compactos y el prensado de los mismos se ha utilizado una matriz con núcleo de acero 12419 zunchado y un exterior de de acero 16561 (F – 127) normalizado. Los punzones empleados, necesarios para el prensado, serán de acero con la geometría necesaria para su encaje en la matriz, sin producir rozamientos ni posibilidad de gripado, siempre y cuando sean lubricados de manera correcta. La matriz y los punzones utilizados durante la realización de las probetas se presentan en la Figura 3.6.

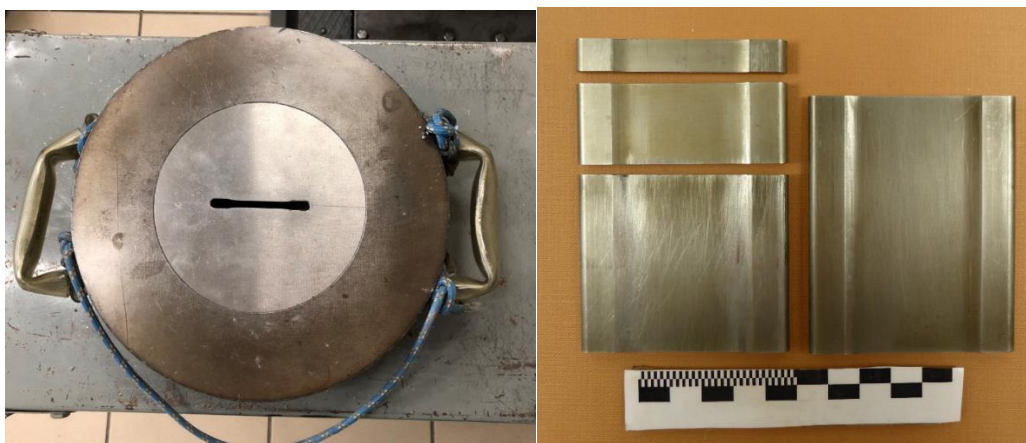


Figura 3.6 Matriz para probetas de tracción (izquierda) y punzones para prensado (derecha)

Con objeto de reducir la fricción entre la zona de contacto de los punzones (superficie) y la pared interna de la matriz, se emplea un lubricante preparado, tal y como se explicó con anterioridad, a partir de suspensión de acetona y cera orgánica EBS, que se aplicará sobre las paredes internas de la matriz. El lubricante constará de 1g de cera por cada 10 de acetona, permitiendo depositar capas uniformes y de masa unitaria aproximada de 3.5 $\mu\text{m}/\text{mm}$ en las paredes internas de la matriz.

Los pasos para la preparación y llenado de la matriz se explican a continuación:

1. Pesaje de las muestras en una balanza de precisión (centésimas de gramo)
2. Lubricación de la pared interna de la matriz a partir de la suspensión preparada
3. Colocación de punzón inferior
4. Llenado de la matriz con el polvo mediante el cual se preparará la probeta
5. Colocación de punzones superiores

Una vez la matriz ha sido lubricada y llenada con el polvo, se procederá a la compactación del mismo. El prensado se realiza en una máquina universal de ensayos, modelo SUZPECAR MUE – 60 con control automático, que se presenta en la Figura 3.7.



Figura 3.7 Máquina universal de ensayos SUZPECAR MUE – 60 utilizada en el prensado

Las variables necesarias para el prensado (velocidad de carga, presión y tiempo de mantenimiento) se toman a partir de estudios realizados con anterioridad y experiencias anteriores en el laboratorio, en los cuales se realizaron las pruebas de granulometría y curvas de compresibilidad de los compactos, entre otras [5]. De este modo las variables necesarias para la consecución de las probetas de tracción son las presentadas en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5 Datos para la realización del prensado

Variable	Valor
Velocidad de carga	1078 N/s
Presión de compactación	850 MPa
Tiempo de mantenimiento	2 minutos

Tras el prensado de los polvos, se procede a la extracción de las probetas preparadas. Para ello se empleará la prensa con control manual MALICET ET BLIN U – 30 presentada en la Figura 3.8. La extracción será gradual y lenta para evitar daños en los compactos, así como evitar la rotura de los mismos.



Figura 3.8 Prensa de control manual para extracción de los compactos de la matriz

3.4.2 Sinterizado de compactos

Tras el prensado, se realiza el sinterizado de los compactos. Este proceso se realiza en un horno de tubo horizontal de la marca LINBERG de modelo 54553 – H con 12 kW de potencia. Las resistencias son de carburo de silicio (SiC) y posee un controlador de temperaturas programable de la marca EUROTHERM.

El tubo del horno está fabricado mediante un acero AISI 304 y consta de refrigeración por agua en sus extremos, para evitar el sobrecalentamiento del mismo.

A su vez, el sinterizado se realiza en vacío, a una presión de 5 Pa, conseguido mediante una bomba rotativa de la marca TELSTAR que se conecta a uno de los extremos del tubo del horno. La Figura 3.9 presenta el horno de sinterización utilizado para la realización del proceso.

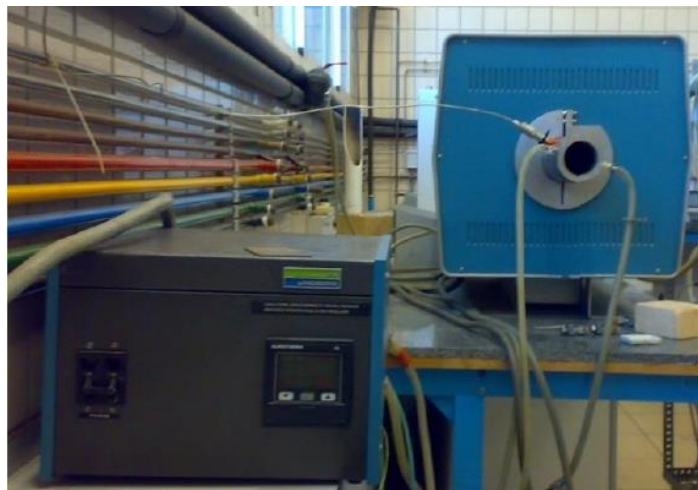


Figura 3.9 Horno de sinterización empleado durante el estudio

Para realizar el sinterizado se emplea una rampa de calentamiento cuyas variables se presentan en la Tabla 3.6, así como la Figura 3.10 muestra un gráfico explicativo del ciclo de temperatura seguido durante la sinterización.

Tabla 3.6 Rampa y variables del sinterizado

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

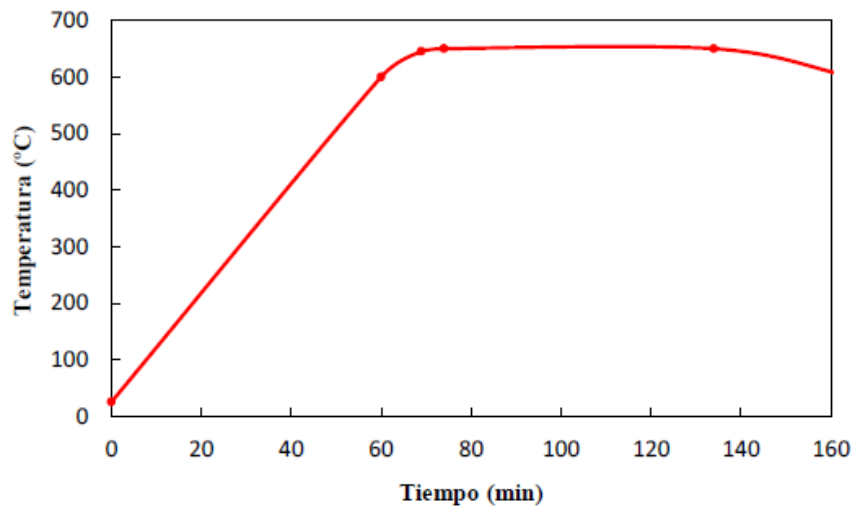


Figura 3.10 Gráfica del ciclo de sinterizado seguido realizado durante el estudio

Una vez termina el ciclo de sinterizado se dejarán reposar las probetas dentro del horno hasta conseguir un enfriamiento de las mismas, tras lo cual se extraerán del interior del mismo.

3.4.3 Medición y marcaje de probetas

Una vez se obtienen las probetas sinterizadas, se procede a la medición y marcaje de las mismas. Para ello, antes se realiza un pulido de las probetas con papel de lija de carburo de silicio de nº 1000, a fin de conseguir una superficie lo suficientemente plana, lisa y especular para conseguir el marcaje de las mismas.

Una vez realizado el pulido, se realizan mediciones del ancho de la sección reducida y el espesor de las probetas, a fin de obtener la media necesaria para posteriormente obtener los parámetros del ensayo de tracción. De este modo se requieren:

- 8 medidas del ancho de la sección reducida, repartidas de forma aleatoria en toda su longitud
- 8 medidas del espesor de la sección reducida repartidas de forma aleatoria en toda su longitud

Estas mediciones son realizadas mediante el uso de un calibre digital con precisión de centésimas de mm, similar al presentado en la Figura 3.11.



Figura 3.11 Calibre de precisión digital

Tras medir las dimensiones características necesarias, se procede al marcaje de las probetas con el fin de poder obtener el alargamiento tras rotura una vez se haya realizado el ensayo de tracción (las probetas que son sometidas a un tratamiento térmico se marcarán tras el mismo).

El marcaje consistirá en la realización de líneas en los extremos de la sección reducida, separadas 25 mm entre sí, tal y como indica la norma UNE-EN ISO 2740:2010 [55]. Se marcarán dos veces, en cada uno de los extremos, diferenciándolos mediante un símbolo “●” y una “X”, a fin de poder conocer el alargamiento sin importar el punto en el que suceda la ruptura de la probeta. Las probetas, una vez marcadas, se presentan en la Figura 3.12.



Figura 3.12 Probetas de tracción marcadas

La distancia entre marcas será medida antes y después de la realización del ensayo de tracción (Apartado 3.6), a fin de obtener el alargamiento previamente mencionado. Para ello se aprovechará el dispositivo óptico incorporado en una máquina universal de ensayos de dureza de la marca EMCO, modelo M4U-025, al cual se ha añadido una mesa de precisión que permita realizar los desplazamientos de la pieza de modo que pueda ser medida la separación entre marcas mediante los micrómetros de precisión centesimal que posee la misma. Dicho proyector de perfiles se encuentra representado en la Figura 3.13.



Figura 3.13 Durómetro universal utilizado para la medición de las marcas de las probetas

3.5. Tratamiento térmico

A fin de obtener resultados e información sobre la degradación del comportamiento mecánico del material cuando éste es sometido a elevadas temperaturas, se realizan varias prácticas para someter al material a estas situaciones. De este modo, se estudian varios casos distintos tras la consolidación (prensado – sinterizado) de los polvos:

- Ensayos de tracción a 250 °C
- Ensayos de tracción a temperatura ambiente tras haber sido sometidas a un tratamiento térmico de calentamiento a 400 °C durante 100 horas y enfriamiento posterior en el interior del horno.
- Ensayos de dureza a temperatura ambiente y dureza en caliente tras tratamiento térmico de calentamiento a 400 °C durante 100 horas y enfriamiento posterior en el interior del horno.

De esta manera, el equipo utilizado para la realización del tratamiento es un horno de mufla marca HERAEUS, modelo M-110 como el que se muestra en la Figura 3.14.



Figura 3.14 Horno utilizado para la realización de tratamientos térmicos

Para la consecución del tratamiento se han realizado los siguientes pasos:

- Precalentamiento del horno a 400°C durante 2 horas
- Introducción de las probetas una vez el horno ha alcanzado la temperatura de 400°C
- Mantenimiento de la temperatura durante 100 horas
- Enfriamiento lento en horno

La Figura 3.15 muestra una gráfica con el procedimiento seguido.

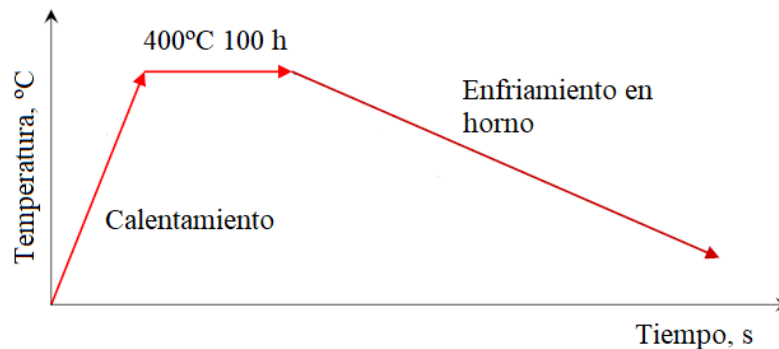


Figura 3.15 Gráfico de temperaturas seguido en el tratamiento térmico

3.6. Ensayo de tracción

Para la realización de este ensayo se toma como referencia la norma UNE-EN ISO 6892-1 [56] tal y como indica la norma UNE-EN ISO 2740:2010 [55] para las probetas a utilizar.

3.6.1 Marco teórico. Objetivos del ensayo de tracción

En el momento de aplicar una carga externa a un sólido se produce en este una deformación, provocando que el material se deforme como consecuencia de ello. El ensayo de tracción es empleado en numerosos ámbitos de la ingeniería y sus resultados son influyentes a la hora de seleccionar materiales que cumplan las propiedades mecánicas que requiera una aplicación, así como para la comprobación y caracterización de las propiedades de materiales en desarrollo.

El objetivo del ensayo, por tanto, es concretar y evaluar las características mecánicas y plasticidad del material a ensayar cuando éste es sometido a fuerzas uniaxiales de tracción en un régimen de cargas estático. Para la realización de este tipo de ensayos son requeridas máquinas universales de ensayo, que poseen las características necesarias para:

- Ejercer la suficiente carga que provoque la deformación y fractura de la probeta.
- Controlar la velocidad de aplicación de carga.
- Medir y controlar las deformaciones que son producidas durante el ensayo. Para ello emplean la ayuda de extensómetros.

De este modo, se podrán obtener, entre otras, varias propiedades importantes para la caracterización del material. En el presente estudio se requieren varias de estas propiedades, las cuales aparecen presentadas en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7 Propiedades a obtener en el ensayo de tracción

Símbolo	Unidad	Designación
A	%	Alargamiento porcentual tras rotura
F_m	N	Carga máxima de tracción
F_u	N	Carga máxima de rotura
E	MPa	Módulo de elasticidad
R_m	MPa	Resistencia a tracción
R_y	MPa	Límite elástico

3.6.2 Principio del ensayo y probetas a utilizar

El ensayo consiste en someter una probeta, previamente elaborada, a un esfuerzo de tracción, generalmente hasta la ruptura, a fin de determinar una o varias de las características que se encuentran en la Tabla 3.7.

Las probetas a utilizar serán aquellas preparadas según las indicaciones del apartado 3.4 del presente trabajo. Estas probetas se ajustan a las prescripciones técnicas recogidas bajo las normas internacionales mencionadas que corresponden al material a utilizar.

3.6.3 Máquina de ensayos utilizada

Para la realización del ensayo de tracción se ha empleado una máquina universal de ensayos marca INSTRON modelo 5505 que posee una célula de carga de 100 kN, así como un extensómetro de 25 mm.

La sujeción de las probetas a ensayar se realiza mediante unas mordazas con la forma y características necesarias para ser ajustadas a las medidas de las probetas. La máquina universal de ensayos y las mordazas utilizadas se presentan en la Figura 3.16.

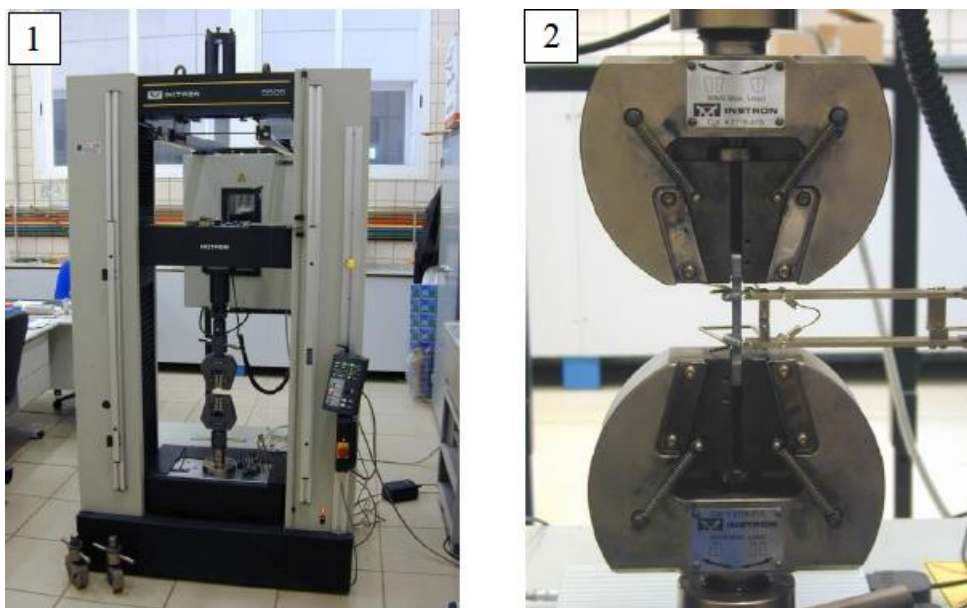


Figura 3.16 Máquina universal de ensayos (1) y mordazas de sujeción de la probeta (2) utilizadas

El ensayo ha sido controlado por carga, marcando y fijando la velocidad a 100 N/s. El análisis de resultados, así como las gráficas obtenidas durante el ensayo, son proporcionadas a partir de un ordenador que posee el software específico suministrado por el fabricante de la máquina de ensayos.

3.6.4 Ensayo a temperatura ambiente y en caliente a 250°C

El ensayo de las muestras sometidas a tratamiento térmico, consistente en un calentamiento a 400°C durante 100 horas, se realiza a temperatura ambiente una vez las probetas han sido enfriadas.

Por otro lado, se pretende ensayar el material a elevadas temperaturas (250°C) con objeto de ver la respuesta y degradación de las propiedades que suceden en estas condiciones. Estas probetas son ensayadas sin la realización de ningún tratamiento térmico, en estado base tras ser fabricadas.

Para conseguir el incremento de temperatura y el mantenimiento de la misma durante la realización del ensayo, se requiere el uso de un útil especial que se incorpora en la máquina universal de ensayos. Este útil consiste en un horno que será colocado en posición de ensayo y dentro del cual se situarán las probetas. La Figura 3.17 muestra el horno utilizado durante el ensayo.



Figura 3.17 Horno utilizado para ensayos de tracción en caliente

3.6.5 Cálculo de propiedades

Una vez obtenidos las gráficas y resultados del ensayo de tracción, será necesario trabajar con los datos conseguidos, así como con las probetas rotas, para el cálculo de las propiedades requeridas en el presente estudio. De este modo, se describe a continuación el proceso para obtenerlas.

- **Alargamiento porcentual tras rotura:** con el cálculo del alargamiento porcentual tras rotura se podrá obtener la deformación remanente tras rotura. Para conseguirlo, se medirá la distancia entre marcas antes y después de la rotura y se aplicará la siguiente ecuación:

$$A[\%] = \frac{L_f - L_o}{L_o} \times 100$$

Donde L_f es la distancia de separación de las marcas tras el ensayo y L_o representa la distancia de separación entre marcas antes de realizar el ensayo. Cabe comentar que estas medidas servirán de respaldo a las obtenidas por software, ya que, mediante el extensómetro de 25 mm incorporado en el equipo, la máquina y el software registra las deformaciones de la probeta por unidad de tiempo durante la realización del ensayo.

- **Resistencia a tracción:** a partir de la curva obtenida durante el ensayo se puede calcular la resistencia a tracción del material, así como su límite elástico y módulo de Young. En caso de la resistencia a tracción, que será de especial interés en el presente trabajo, puede ser calculada mediante la siguiente ecuación:

$$R [MPa] = \frac{(9.81 \cdot F) [N]}{w \cdot t [mm^2]}$$

Donde F representa el valor de la carga de rotura, y w y t representan los valores de las dimensiones de la sección de la probeta a ensayar, las cuales fueron medidas con anterioridad.

De nuevo, al igual que con el alargamiento, el software proporcionado por el fabricante presenta los resultados de la resistencia a tracción, por lo cual estos datos obtenidos mediante cálculo servirán de respaldo a los obtenidos por la máquina durante el ensayo.

3.7. Ensayo de dureza Vickers a temperatura ambiente

Para la realización de este ensayo se toma como referencia la norma UNE-EN ISO 6507-1 [57].

3.7.1 Marco teórico y bases del ensayo de dureza Vickers

La dureza es una medida de la deformación plástica localizada en el material, es decir, es la resistencia del material a ser rayado o penetrado por otro con el cual se compara.

Los datos obtenidos durante el ensayo de dureza son válidos para el control de calidad de los materiales y su selección cualitativa, al ser útiles para la correlación de manera empírica con la resistencia a rotura y la tensión máxima de fluencia en algunos materiales.

Existen varios tipos de dureza, los cuales se pueden resumir en ensayos de huella estática y ensayos dinámicos de dureza. En el presente trabajo se utilizarán ensayos de huella estática, en concreto, ensayos de dureza Vickers. Este tipo de ensayos se basan en aplicar una compresión que provoquen la aparición de una huella plástica en la superficie del material, la cual tendrá una magnitud y geometría variable según el tipo de penetrador y carga empleados. La relación entre la fuerza total empleada y el área de la huella producida proporciona la medida de dureza.

Ensayo de dureza Vickers

Concretando, el ensayo de dureza Vickers consiste en realizar una presión en la superficie de una probeta con una carga F , que será aplicada a partir de un penetrador de diamante con geometría piramidal recta de base cuadrada, con un ángulo de 136° entre las caras opuestas del vértice. Una vez se ha aplicado la fuerza y tras ser retirada, se medirá la longitud d de la diagonal de la huella que se haya dejado. Los parámetros característicos del ensayo, así como un esquema del mismo, se presentan en la Tabla 3.8 y la Figura 3.18 respectivamente.

Tabla 3.8 Parámetros característicos del ensayo de dureza Vickers

Símbolo	Representación
α	Ángulo entre caras opuestas al vértice del penetrador (136°)
F	Carga de ensayo (N)
d	Media aritmética entre dos diagonales de huella d_1 y d_2
HV	$Dureza\ Vickers = Constante \cdot \frac{Fuerza\ de\ ensayo}{Superficie\ de\ la\ huella} \approx 0.1891 \frac{F}{d^2}$

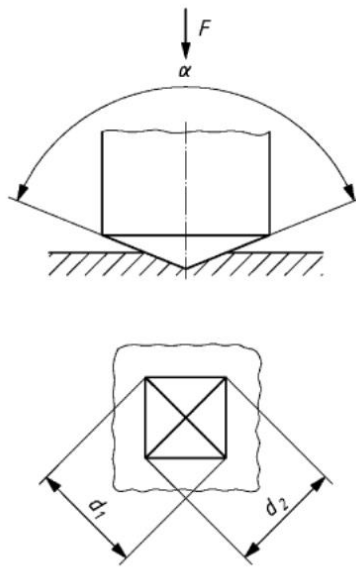


Figura 3.18 Principio de ensayo de dureza Vickers

3.7.2 Designación de ensayo

Atendiendo a la norma UNE-EN ISO 6507-1 [57], referente al ensayo de dureza Vickers, se designará el ensayo mediante la simbología presentada en la Figura 3.19.

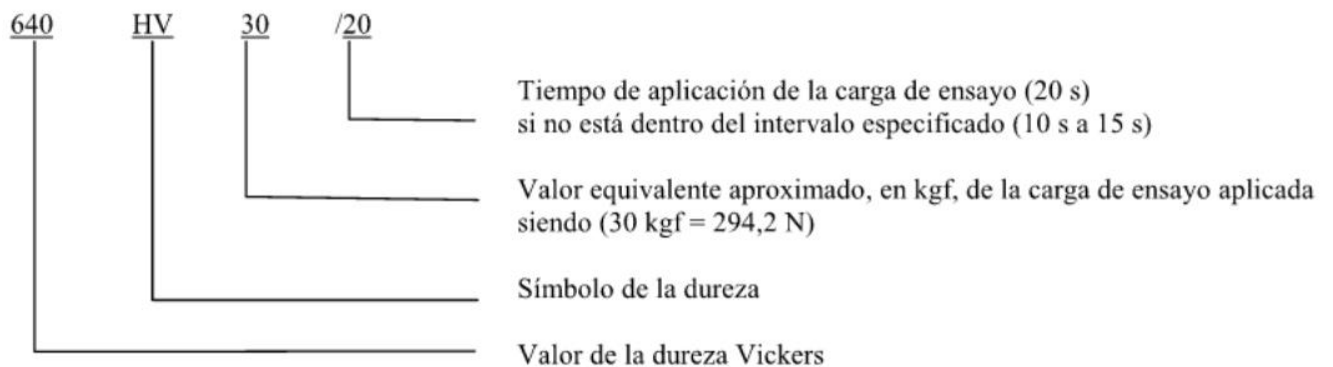


Figura 3.19 Ejemplo de designación de dureza Vickers HV

3.7.3 Probetas a utilizar y superficie de ensayo

Para la realización del ensayo de dureza Vickers en el presente trabajo se estima oportuno reutilizar las probetas de tracción una vez rotas.

Las superficies de las probetas sobre las que se realizan las indentaciones son pulidas previamente con un papel de lija de carburo de silicio n°1000, de modo que se la superficie quede lisa y uniforme, libre de óxidos, materias extrañas o lubricantes, consiguiendo un acabado superficial óptimo para determinar de manera precisa el diámetro la huella d .

Se tomarán medidas en aquellas probetas, y zonas de las mismas, que puedan dar unos resultados característicos sin haber sufrido deformación plástica durante el ensayo de tracción. Las probetas poseen un espesor mayor a una vez y media la longitud de la diagonal de la huella, tal y como es recomendado por la norma, de modo que no se produce una deformación visible en la parte posterior de la probeta una vez ha sido realizado el ensayo.

3.7.4 Máquina de ensayo

El ensayo ha sido realizado en un microdurómetro marca SHIMADZU modelo HMV-G21. El microdurómetro va conectado a un ordenador en el que se encuentra instalado el software proporcionado por el fabricante (HMV-WIN, versión 1.05), el cual permite seleccionar y medir el diámetro de huella para la obtención de la dureza Vickers.

La Figura 3.20 ilustra el durómetro utilizado en el ensayo.



Figura 3.20 Microdurómetro utilizado para ensayo de dureza Vickers

3.7.5 Parámetros y procedimiento de ensayo

Dado que, como se ha explicado con anterioridad, las probetas a utilizar en el ensayo de dureza son las utilizadas en el ensayo de tracción, se estima oportuno realizar 9 medidas de dureza, por cada tipo de muestra y ensayo, distribuidas en distintas probetas (3 medidas en 3 probetas distintas), a fin de obtener unos valores característicos medios de la dureza del material. La distancia entre huellas consecutivas medidas será de al menos 2.5 o 3 veces la diagonal de la huella, según se indica en la norma UNE-EN ISO 6507-1 [57].

La probeta será colocada en un soporte rígido y limpio, tras lo cual se colocará el penetrador en contacto con la superficie de la probeta a ensayar, la cual será de geometría plana.

El ensayo será realizado a temperatura ambiente en todas las probetas de ensayo. La carga aplicada F es de 9.807 N lo cual representará un ensayo de dureza HV 1, es decir, ensayo de dureza Vickers a baja fuerza según la norma [57]. El tiempo de aplicación de la carga será de 10 segundos, tras lo cual dejará de ser aplicada y se procederá a la medida de la huella.

La medida de la huella se realiza mediante el software específico proporcionado por el fabricante, el cual aportará los valores de dureza y longitudes de las diagonales de las huellas.

3.8. Ensayo de dureza en caliente

A fin de conocer la degradación de las propiedades mecánicas del material, se llevan a cabo ensayos de dureza en caliente. Para realizarlos, las probetas fueron sometidas al tratamiento térmico especificado en el Apartado 3.5, en el cual se calentaron a una temperatura de 400 °C durante 100 horas. Tras el calentamiento térmico se medirá la dureza en las siguientes condiciones:

- Temperatura ambiente
- 100 °C
- 200 °C
- 300 °C
- 400 °C

Para ello se seguirán las pautas de la norma UNE-EN ISO 6506-1 [58], en las cuales la dureza viene dada como sigue:

$$\text{Dureza Brinell} = \text{Constante} \cdot \frac{\text{Fuerza de ensayo}}{\text{Superficie de la huella}} \approx 0.102 \frac{2F}{\pi \cdot D^2 \cdot \left(1 - \sqrt{1 - \frac{d^2}{D^2}}\right)}$$

Donde “ D ” es el diámetro de la bola del indentador en mm, “ F ” es la fuerza de ensayo en N y “ d ” es la media del diámetro de la indentación en mm.

3.8.1 Máquina, procedimiento y parámetros de ensayo

Para la realización del ensayo de dureza en caliente se empleó un durómetro Brinell con punta esférica de carburo de wolframio de 2.5 mm de diámetro. La carga aplicada en las probetas es de 306.25 N para los casos de aumento de temperatura a 300 y 400 °C, y de 612.5 N para el resto de casos (100 y 200 °C). Esto, junto con el indentador utilizado, da medidas de dureza Brinell HB5 y HB10 respectivamente.

Para la elevación de la temperatura se emplea un horno que se acoplará en la base de la máquina de ensayo, y dentro del cual serán situadas las probetas. Todo lo anterior se representa en la Figura 3.21.



Figura 3.21 Durómetro Brinell con horno para medidas de dureza en caliente

Una vez realizadas las indentaciones, se medirá la huella de las mismas utilizando el dispositivo óptico del durómetro universal empleado para la medición del alargamiento de las probetas de tracción, representado en la Figura 3.13. Dicha medida de dureza Brinell será convertionada a valores de dureza Vickers, según la norma UNE-EN ISO 18265 [59].

3.9. Estudio mediante SEM de superficies de fractura

Se utilizará la microscopía electrónica de barrido con objeto de realizar un estudio fractográfico de las superficies de fractura de las probetas ensayadas a tracción. A continuación, se explica cómo se realiza la preparación de las muestras, así como las técnicas y equipos utilizados.

3.9.1 Preparación de las muestras

A fin de obtener unos resultados óptimos en el estudio fractográfico, se prepararán muestras de las superficies de fractura a partir de las probetas cuyos resultados en el ensayo de tracción se consideren más característicos para cada tipo de polvo.

Tras la selección de las probetas que serán utilizadas para la preparación de las muestras, se procede al proceso de corte, en el cual se tratará de conseguir una longitud menor o igual a 7 mm. Para ello se emplea una máquina de corte de sierra de disco de la marca STRUERS modelo DISCOTOM-2 como la representada en la Figura 3.22.



Figura 3.22 Máquina de corte con sierra de disco empleada en la preparación de muestras

Una vez cortadas, las muestras serán colocadas en los portamuestras para su posterior estudio en el microscopio electrónico de barrido. La Figura 3.23 representa las muestras montadas y preparadas.

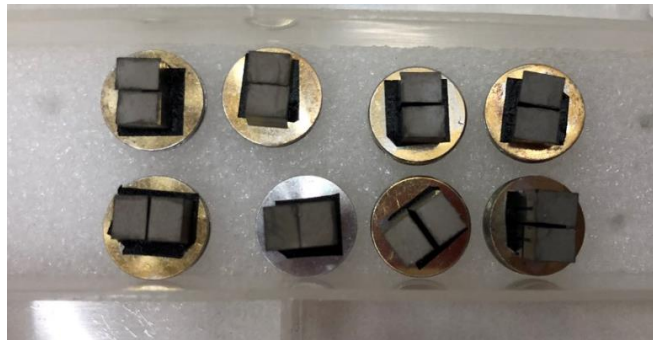


Figura 3.23 Muestras preparadas para estudio fractográfico

No se requiere una preparación más elaborada de las probetas pues se aprovechará la buena conductividad eléctrica del aluminio y su colocación en los portamuestras que actuarán como soportes conductores para el estudio.

3.9.2 Microscopía electrónica de barrido

Breve marco teórico

La microscopía electrónica de barrido se basa en la microscopía óptica, sustituyendo un haz de luz por un haz de electrones, de modo que se consiguen resoluciones superiores al compararlos con las obtenidas en instrumentos ópticos, así como una gran profundidad de campo.

Su funcionamiento se basa en hacer incidir un barrido de electrones sobre la muestra de estudio. Esta muestra debe ser conductora, por lo que, en caso de que no lo sea, debe ser preparada mediante una técnica denominada “sputtering” o pulverización catódica, en la cual se recubre con una fina capa de carbono u oro, convirtiendo la superficie en conductora.

Cuando el haz de electrones alcanza la superficie se generan electrones retrodispersados y secundarios, así como rayos X (radiación electromagnética) entre otros datos menos significativos. El microscopio detectará y recogerá la energía transformándola en imágenes y datos, de modo que:

- Detección de electrones secundarios (SE): permitirá la formación de imágenes de alta resolución. Se obtiene gracias a la interacción inelástica del haz de electrones primarios y la muestra, teniendo menos energía que los electrones retrodispersados.
- Detección de electrones retrodispersados (BSE): formación de imágenes a menor resolución, pero con mayor contraste para la observación de la topografía superficial. Se obtiene a partir de la interacción elástica de los electrones con los átomos, de manera que dichos electrones cambian su trayectoria.
- Detector de energía dispersiva (EDX): detección de rayos X generados con la interacción de los átomos de material con el haz de electrones, pudiendo realizar un análisis espectrográfico que aporte la composición de la muestra [60].

Equipo utilizado

El microscopio electrónico de barrido (SEM) que se utiliza para el estudio fractográfico de las superficies de fractura de las probetas de tracción es un microscopio de la marca FEI, modelo TENEO, que se encuentra en el Servicio de Microscopía del CITIUS de la Universidad de Sevilla. La Figura 3.24 presenta el microscopio utilizado.

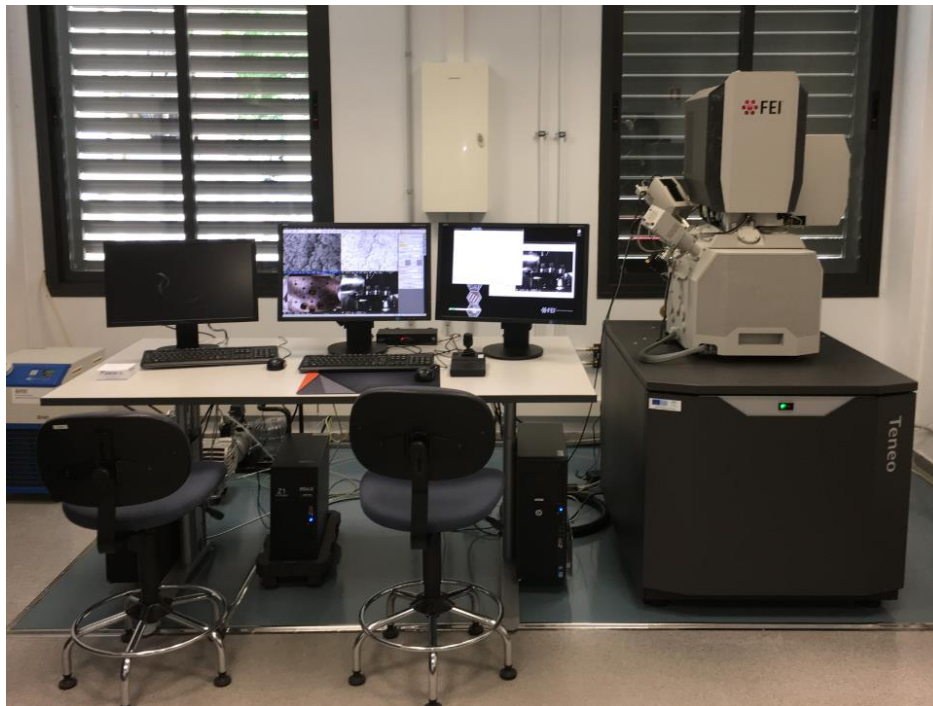


Figura 3.24 Microscopio electrónico de barrido marca FEI TENE0 utilizado en el estudio

4 RESULTADOS

Las aplicaciones más usuales de los AMC's se basan en la industria automovilística, así como la aeronáutica y aeroespacial. El motivo más característico por el que se emplean es la reducción de peso al reemplazar elementos fabricados con aleaciones férricas. Sin embargo, las aleaciones de aluminio suelen tener baja resistencia a la temperatura, lo cual supone una desventaja para su uso en diversas aplicaciones. A este respecto, la investigación desarrollada en el presente Trabajo se centra en estudiar el efecto de la temperatura en el comportamiento mecánico de AMC's reforzados con nitruros. Los AMC's fueron obtenidos por ruta pulvimetalúrgica, aleando mecánicamente polvo de aluminio comercial bajo distintas condiciones de atmósferas ricas en amoníaco (Tabla 4.1) seguido de prensado uniaxial y sinterizado.

Tabla 4.1 Moliendas de AMC's utilizadas en el estudio

Muestra	Condiciones de molienda
V	Molienda en vacío
F5	Molienda en vacío intercalando flujo de amoníaco durante 5 minutos
F10	Molienda en vacío intercalando flujo de amoníaco durante 10 minutos
C	Molienda en atmósfera de amoníaco confinado

Para evaluar el efecto de la temperatura se han llevado a cabo ensayos de tracción y dureza bajo distintas condiciones de temperatura. Es aquí donde reside la importancia de los resultados obtenidos durante la realización del presente Trabajo Fin de Máster, en el cual se proporcionará información de las propiedades y comportamiento a altas temperaturas de AMC's reforzados con nitruros. De este modo, se tratará de caracterizar las muestras a partir de los distintos ensayos desarrollados en el anterior apartado (Apartado 3), bajo las condiciones que se han expuesto con anterioridad.

4.1 Antecedentes

Con objeto de poder evaluar el efecto de la temperatura, se mostrarán en primer lugar los resultados obtenidos para los compactos sin haber sido sometidos a tratamiento térmico, fruto de un trabajo anterior [5]. Esto permitirá entender y caracterizar el material en su conjunto, así como observar las variaciones de sus propiedades mecánicas bajo las condiciones a las que han sido sometidas las muestras bajo estudio. Al mismo tiempo, se recogerán los datos relativos a las propiedades de distintas aleaciones de aluminio cuando se someten a altas temperaturas, a fin de comparar el comportamiento mecánico de los AMC's desarrollados.

4.1.1 Propiedades mecánicas a temperatura ambiente sin calentamiento previo

Para poder comparar los valores que se obtienen durante los ensayos del estudio, así como comprender el comportamiento frente a la temperatura, es necesario el conocimiento de los parámetros y valores característicos de resistencia a tracción del material cuando este se encuentra en condiciones normales de temperatura, sin ser expuesto a variaciones de la misma a lo largo del tiempo. Estos resultados, al igual que todos los que se recogen en el presente apartado 4.1, son tomados de experiencias pasadas en el laboratorio [5].

Tras el prensado y sinterizado de los polvos, se evaluó el comportamiento mecánico de los compactos a temperatura ambiente, sin haber sido sometidos a ningún tratamiento térmico previo.

La Tabla 4.2 muestra los parámetros característicos del ensayo de dureza y tracción con el material en condiciones normales, que se obtuvieron en experiencias anteriores en el laboratorio, de las diferentes moliendas que se emplean en este Trabajo Fin de Máster.

Tabla 4.2 Valores del ensayo de dureza y de tracción de las muestras a temperatura ambiente en experiencias pasadas en laboratorio

Muestra	Dureza (HV)	UTS (MPa)	A (%)
V P HT	102	247	0.5
F5 P HT	166	364	0.4
F10 P HT	179	416	0.2
C P HT	184	434	0.1

En cuanto a los resultados que se obtuvieron en estas experiencias, destacan los valores de resistencia a tracción (UTS) cuando se incorporan flujos cortos de amoniaco en el proceso de molienda. Este proceso incrementa las propiedades mecánicas del material, haciendo que la resistencia a tracción supere los 400 MPa, muy superior a la que se obtiene cuando la molienda se realiza de manera exclusiva en vacío (V P HT). La molienda en atmósfera de amoniaco (C HT) es la que mayor resistencia mecánica a tracción ofrece.

El alargamiento, por el contrario, permanece siempre por debajo del 1%, independientemente de la incorporación de amoniaco durante la molienda.

Por otro lado, se aprecia que la dureza del material aumenta conforme se prolonga el tiempo de exposición al flujo de amoniaco en el proceso de molienda, siendo más alta en aquella con flujo de amoniaco de 10 minutos que en la de 5 minutos. En el presente trabajo se estudiará la estabilidad de las propiedades mecánicas del material cuando este es sometido a aumentos de temperatura, así como comparar las posibles variaciones que aparecen entre el tratamiento térmico de 400 °C durante 100 horas o el aumento de temperatura a 250 °C durante el tiempo de ensayo.

4.1.2 Difracción de rayos X en el material antes y después del sinterizado

Con objeto de evaluar la reactividad del polvo de aluminio con el gas de amoniaco durante el proceso de aleado mecánico e identificar las fases formadas se llevó a cabo un estudio mediante difracción de rayos X.

La Figura 4.1 muestra los difractogramas correspondientes a los polvos aleados mecánicamente en vacío antes (V) y después (V HT) de haber sido sometidos a un tratamiento térmico idéntico al de sinterización de los compactos (650 °C, 1h en vacío de 5 Pa). Tal y como se observa en dicha figura, el difractograma del polvo antes de tratamiento (V) únicamente muestra las reflexiones correspondientes al aluminio. Por el contrario, tras haber sido tratado térmicamente (V HT) aparecen junto a las reflexiones del aluminio, las correspondientes al óxido de aluminio (Al_2O_3) y al carburo de aluminio (Al_4C_3). El carbono de esta última fase procede de la cera orgánica ($\text{H}_{35}\text{C}_{17}\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{NHCOC}_{17}\text{H}_{35}$) utilizada como agente controlador del proceso (ACP) en el aleado mecánico. La comparación de sendos difractogramas parece indicar que, tras el proceso de molienda, el oxígeno y el carbono permanecen en solución sólida tras la molienda y el tratamiento térmico posterior activa la formación de Al_2O_3 y Al_4C_3 .

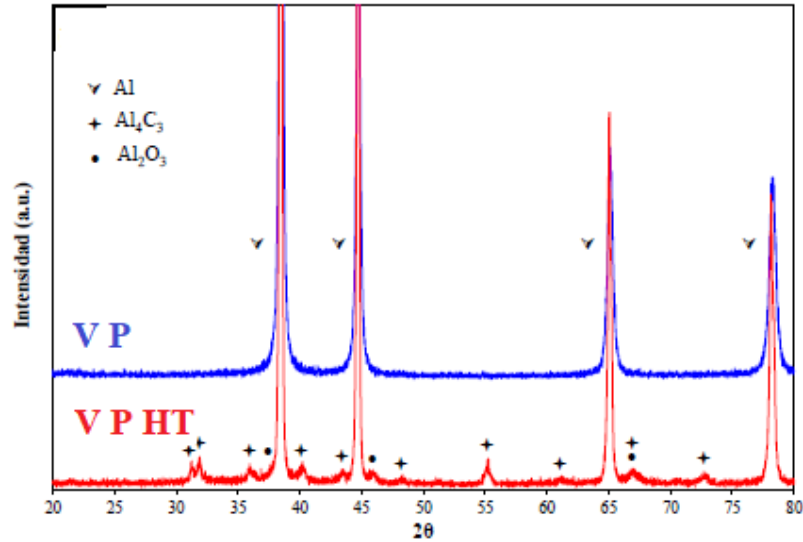


Figura 4.1 Difracción de rayos X antes y después del sinterizado del polvo de aluminio aleado mecánicamente en vacío (V)

Para el caso de los polvos molidos bajo atmósfera de amoníaco, tanto en flujo (F5 y F10) como confinado (C), la Figura 4.2 muestra directamente los difractogramas tras haber sido tratados térmicamente. Como se puede apreciar, los difractogramas cambian notablemente respecto al caso en vacío. Al igual que sucedía con la muestra molida en vacío (V HT), se aprecian las reflexiones de óxido de aluminio (Al₂O₃) y de carburo de aluminio (Al₄C₃). Sin embargo, en este caso, aparecen también las reflexiones correspondientes a fases ricas en nitrógeno: oxinitruro de aluminio (Al₅O₆N) y oxicarbonitruro de aluminio (Al₃CON). La formación de estas fases permite constatar que, durante el proceso de aleado mecánico, el gas de amoníaco se disocia introduciendo aluminio en el polvo de aluminio. Se ha comprobado que al igual que ocurría con el oxígeno y el carbono en la muestra molida en vacío (V HT), tras la molienda, el nitrógeno permanece en solución sólida, y que el calentamiento posterior activa la formación de las fases ricas en nitrógeno [61].

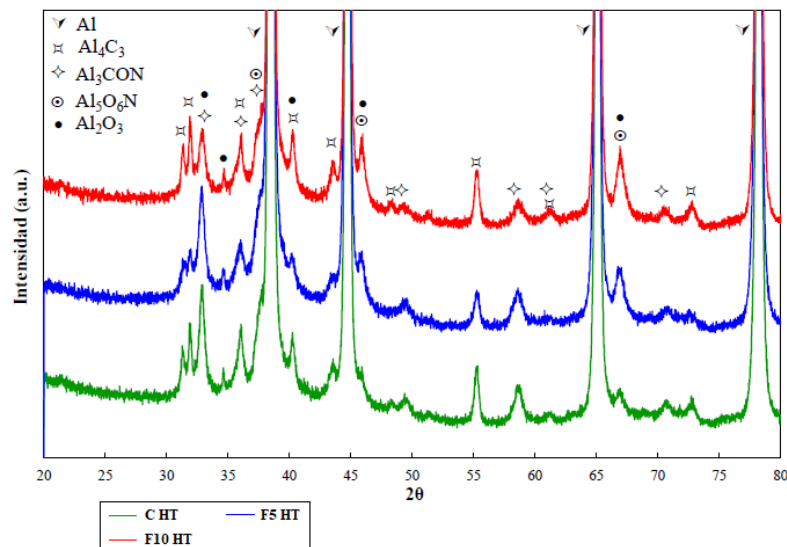


Figura 4.2 Difracción de rayos X de los polvos de aluminio aleados mecánicamente en vacío con flujos cortos de amoníaco (F5 y F10) y atmósfera de amoníaco confinado (C)

Por otro lado, la cuantificación en % de las fases presentes se encuentra representada en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Porcentaje en peso de las fases presentes en los polvos molidos tras haber sido tratados térmicamente

Muestra	Fase (% en peso)				
	Al	Al ₄ C ₃	Al ₅ O ₆ N	Al ₃ CON	Al ₂ O ₃
V	88	10	-	-	2
F5	81	4	7	6	2
F10	81	3	7	7	2
C	80	3	4	11	2

De esta manera, se demuestra que, conforme aumenta la exposición al gas amoníaco, mayor cantidad de segundas fases ricas en nitrógeno estarán presentes en la muestra. Así pues, se aprecia que la muestra que no incorpora NH₃ no presenta contenido en segundas fases ricas en nitrógeno, porcentaje que va aumentando conforme se aumenta la exposición al gas de amoníaco. Además, se percibe que una mayor exposición a NH₃ hace que se forme, en mayor % en peso, la segunda fase correspondiente al oxicarbonitruro de aluminio (Al₃CON), y se reduzca la correspondiente al carburo de aluminio (Al₄C₃).

Como se pudo comprobar (Apartado 4.1.1), estas segundas fases cerámicas, que son ricas en nitrógeno (N), producen una mejora en las propiedades mecánicas del material, pudiendo aumentar su dureza y resistencia a tracción. Se evidencia que, al prolongar el tiempo de flujo de amoníaco, se aumenta la presencia de segundas fases ricas en nitrógeno en el material.

Dado que las fases cerámicas son de naturaleza frágil, se prevé que el material experimente un descenso de alargamiento tras rotura, síntoma que también está presente y es característico en piezas fabricadas mediante pulvimetalurgia [62,63]. Además, si durante el sinterizado se encuentran segundas fases cerámicas en abundancia, se puede llegar a empeorar la sinterizabilidad de las muestras, provocando una porosidad residual que puede ocasionar la degradación de las propiedades mecánicas del material [5].

En todo caso, la presencia de segundas fases cerámicas en el material con propiedades refractarias, debe mejorar el comportamiento del material frente a elevadas temperaturas, disminuyendo la degradación de sus propiedades mecánicas en gran medida, a diferencia de lo que ocurre con aleaciones convencionales de aluminio.

4.2 Resistencia a tracción

Dadas las excelentes propiedades mecánicas a temperatura ambiente [5], resulta relevante evaluar la degradación de las propiedades mecánicas de los compactos tras ser sometidos a variaciones de temperatura. Con objeto de estudiar el efecto de la temperatura en la resistencia a tracción, se realizaron ensayos bajo dos condiciones distintas:

- Ensayo de tracción a temperatura ambiente tras someter el material a un tratamiento térmico a 400 °C durante 100 horas y enfriamiento posterior en el horno hasta temperatura ambiente.
- Ensayo de tracción a una temperatura de 250 °C.

Los resultados que se obtengan de dichos ensayos permitirán evaluar la estabilidad térmica de las propiedades mecánicas de los AMCs desarrollados. La Figura 4.3 muestra el estado de las probetas tras el ensayo.



Figura 4.3 Probetas de tracción tras el ensayo

4.2.1 Resistencia a tracción tras calentamiento a 400 °C durante 100 horas y enfriamiento en horno

En primer lugar, se ha estudiado la influencia que tiene en la resistencia a tracción el someter los compactos a un calentamiento prolongado. Para ello, tras el prensado y sinterizado de los polvos, se sometió a los compactos a un tratamiento térmico a 400 °C durante 100 horas y enfriamiento posterior en el horno. La Tabla 4.4 recoge los resultados del ensayo de tracción realizado a los compactos a temperatura ambiente tras haber sido sometidos a dicho tratamiento térmico.

Tabla 4.4 Resistencia a tracción (UTS) y alargamiento (A) a T_{amb} tras calentamiento a 400 °C durante 100 horas de los compactos obtenidos a partir de los polvos molidos

Muestra	UTS (MPa)	A (%)
V P HT AT400-100	214	0.5
F5 P HT AT400-100	310	0.7
F10 P HT AT400-100	322	0.5
C P HT AT400-100	394	0.6

Con objeto de mostrar la evolución seguida por la resistencia a tracción (UTS) y por el alargamiento (A), se han representado los valores obtenidos en la Figura 4.4. Como se puede observar, tiene lugar una mejora de la resistencia a tracción en aquellos compactos obtenidos a partir de polvo aleados mecánicamente en presencia de amoníaco (F5, F10 y C), respecto a los obtenidos exclusivamente en vacío (V). Asimismo, en el caso de los compactos elaborados a partir de moliendas en presencia de amoníaco, se aprecia un incremento de la resistencia a tracción conforme se prolonga la presencia del gas. De este modo, la molienda realizada en vacío (V HT) es la que presenta menor resistencia a tracción, alcanzando un valor de 214 MPa. Por el contrario, la incorporación de flujos cortos de amoníaco (NH_3) a la molienda permite alcanzar valores de 310 MPa y de 322 MPa para la molienda con flujo de amoníaco de 5 (F5 HT) y 10 minutos (F10 HT) respectivamente. Este incremento de la resistencia a tracción supone una mejora de entre el 45 y el 50% respecto a que se obtuvo en la molienda en vacío (V), que se toma como referencia. Por otro lado, si la molienda se realiza en atmósfera de amoníaco confinado (C HT), se obtienen los valores más altos de resistencia a tracción entre las muestras de estudio, alcanzando los 394 MPa, valor muy superior al conseguido realizando las moliendas en vacío, así como en vacío con flujos cortos de amoníaco.

Estos resultados hacen indicar que, bajo estas condiciones de ensayo, se mantiene la tendencia observada en los ensayos realizados a temperatura ambiente y sin tratamiento térmico previo. De esta manera, la resistencia a tracción de los compactos mejora con el tiempo de exposición de amoníaco durante la molienda, lo cual es acorde a los resultados recogidos en estas experiencias.

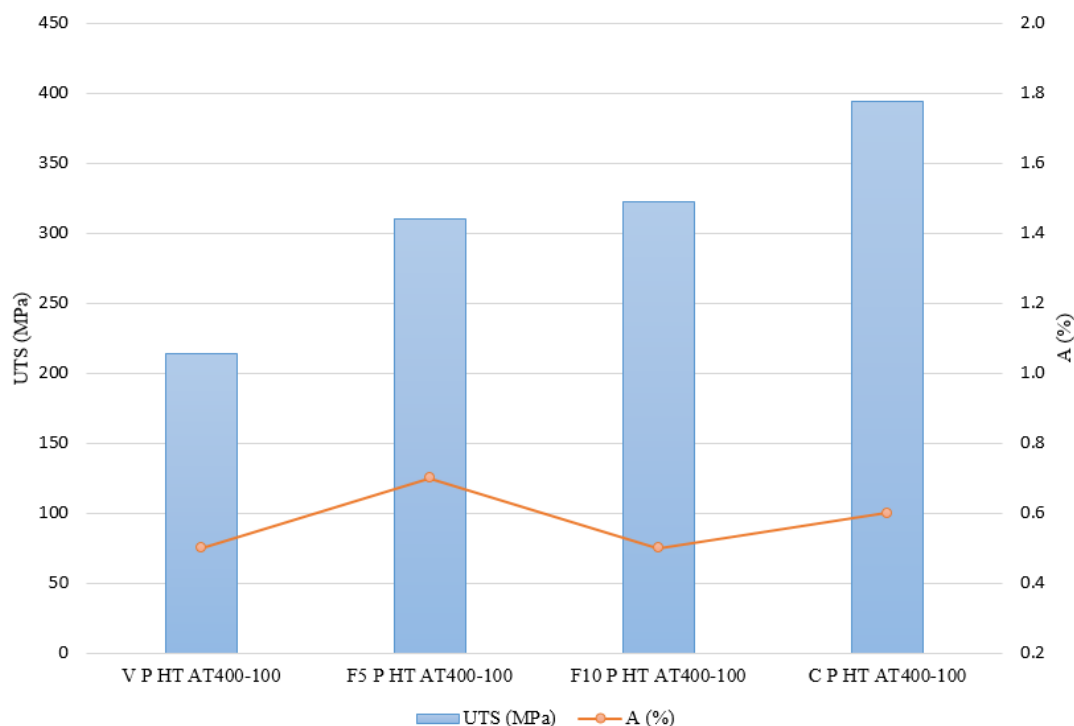


Figura 4.4 Resistencia a tracción (UTS) y alargamiento (A) a T_{amb} tras calentamiento a 400 °C durante 100 horas y enfriamiento en horno

Los resultados obtenidos están en consonancia con los valores de cuantificación de los difractogramas de rayos X realizados a las muestras de polvo. Cuando se expone al polvo de aluminio a NH_3 durante períodos de tiempo más largos, el nitrógeno procedente del amoníaco se incorpora en solución sólida en mayor cantidad a la matriz de aluminio. Tras ello, una vez se realiza el sinterizado, se conseguirá la formación de un mayor porcentaje en peso de segundas fases ricas en nitrógeno en el material, tal y como se presentó en la Tabla 4.3, aumentando de esta manera su resistencia mecánica a tracción.

En cuanto al alargamiento, todas las muestras poseen alargamientos similares, situados entre el 0.5 y 0.7%. En general, las aleaciones de aluminio nanoestructuradas, como las estudiadas en el presente Trabajo, no tienen excesiva ductilidad, lo cual concuerda con los valores de alargamiento obtenidos, siendo estos inferiores al 1% en todos los casos.

4.2.2 Resistencia a tracción en caliente a 250 °C

En este caso, se estudia la degradación del comportamiento a tracción por efecto de la temperatura durante la realización del ensayo. Para ello, los compactos fueron ensayados a tracción a una temperatura de 250 °C. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5 Resistencia a tracción (UTS) y alargamiento (A) a 250 °C de los compactos obtenidos a partir del polvo molido

Muestra	UTS (MPa)	A (%)
V P HT AT250	163	0.2
F5 P HT AT250	189	0.2
F10 P HT AT250	205	0.2
C P HT AT250	238	0.5

En este caso, también se han representado los resultados recogidos en la Tabla 4.5 para ver la evolución, tanto de los valores de resistencia a tracción como del alargamiento, en la Figura 4.5.

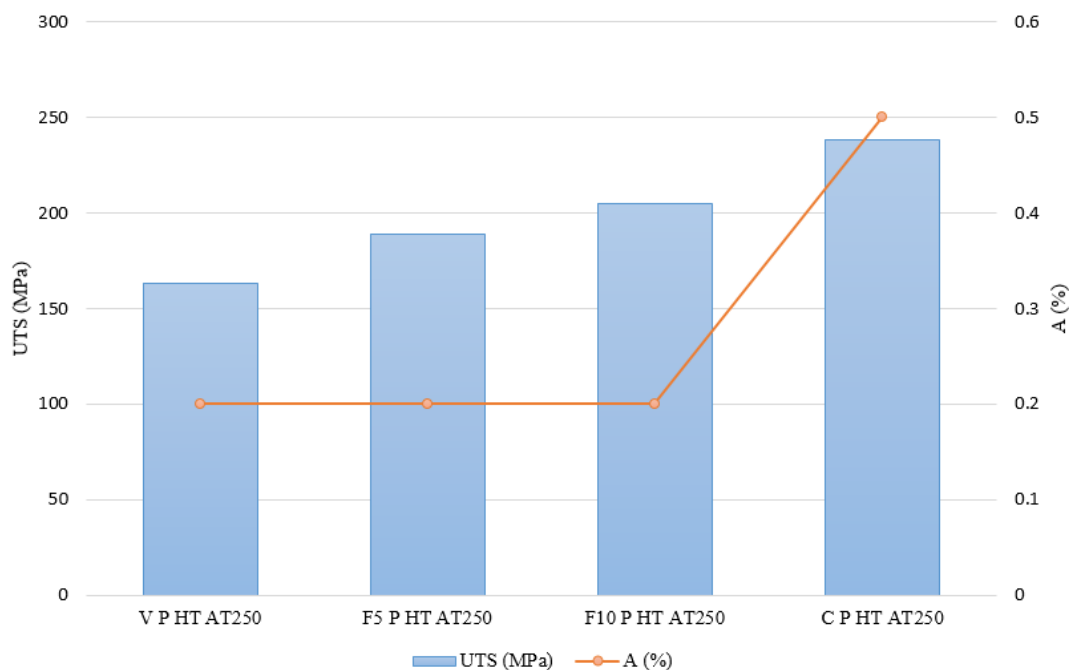


Figura 4.5 Resistencia a tracción (UTS) y alargamiento (A) a 250 °C de los compactos obtenidos a partir de los polvos molidos

De nuevo, y al igual que ocurría durante las experiencias tras el calentamiento a 400 °C durante 100 horas, el material a elevadas temperaturas evidencia la tendencia que se recoge durante todos los ensayos y experiencias realizadas con el mismo, aumentando de manera gradual su resistencia conforme aumenta el tiempo de exposición al amoniaco.

De esta manera, los compactos en vacío (V HT) muestran una resistencia a tracción de 163 MPa. Sin embargo, la incorporación de gas de amoniaco al proceso de aleado mecánico permite incrementar la resistencia a tracción. De este modo, los compactos hechos a partir de polvo obtenido en molindas con flujos cortos de 5 y 10 minutos (F5 HT y F10 HT, respectivamente) alcanzan valores de resistencia a tracción de 189 y 205 MPa, respectivamente. Por último, la molienda realizada en atmósfera confinada de amoniaco (C HT) posee la mayor resistencia última a tracción entre las muestras estudiadas, siendo esta de 238 MPa, valor bastante superior al resto.

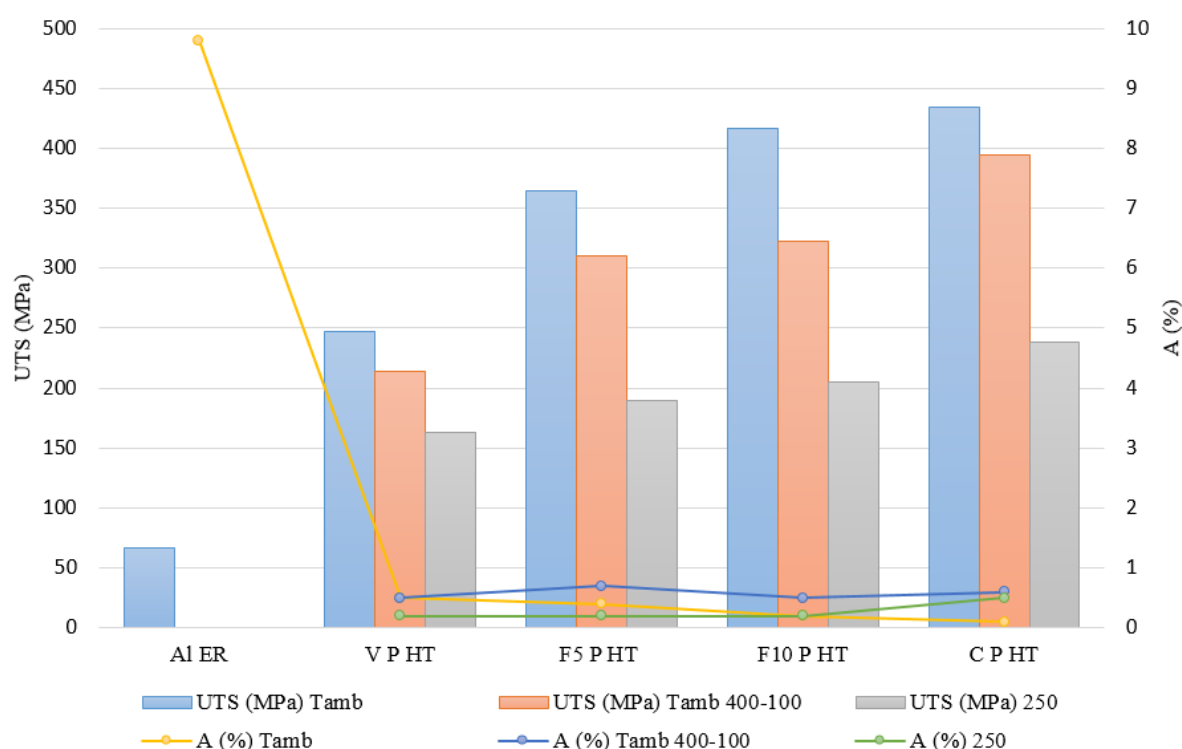
En este caso, los alargamientos vuelven a ser muy pequeños, situándose en un rango entre los 0.2 y 0.5% entre las molindas. Bien es cierto que estos valores son ligeramente inferiores a los obtenidos en las condiciones de temperatura ambiente tras calentamiento prolongado.

4.2.3 Evaluación del efecto de la temperatura en la resistencia a tracción

Con objeto de estudiar el efecto de la temperatura, se procede a analizar en detalle los resultados obtenidos a temperatura ambiente, tras un calentamiento prolongado (400 °C durante 100 horas) y a alta temperatura (250 °C). La Tabla 4.6 recoge los valores de resistencia a tracción y alargamiento de las muestras para las diferentes condiciones de ensayo, mientras que en la Figura 4.6 se presentan dichos resultados a fin de mostrar de un modo más claro las diferencias.

Tabla 4.6 Resistencia a tracción y alargamiento a temperatura ambiente, tras calentamiento a 400°C durante 100 horas y a 250 °C

Muestra	UTS (MPa) Tamb	A (%) Tamb	UTS (MPa) Tamb 400-100	A (%) Tamb 400-100	UTS (MPa) 250	A (%) 250
Al ER	67	9.8	-	-	-	-
V P HT	247	0.5	214	0.5	163	0.2
F5 P HT	364	0.4	310	0.7	189	0.2
F10 P HT	416	0.2	322	0.5	205	0.2
C P HT	434	0.1	394	0.6	238	0.5

Figura 4.6 Resistencia a tracción (UTS) y alargamiento (A) a T_{amb} , a T_{amb} tras calentamiento a 400 °C durante 100 horas y a 250 °C

A partir de la Figura 4.6, si se comparan los valores de resistencia a tracción (UTS) de las moliendas con los valores obtenidos en compactos de aluminio en estado de recepción, sin someterlos a un proceso de aleado mecánico, se aprecia que el proceso de aleado mecánico (molienda) en atmósfera de vacío, supone un aumento elevado en las propiedades mecánicas del material. De este modo, el material pasa de tener 67 MPa para el aluminio en estado de recepción (Al ER) a 247 MPa en el caso de la molienda en vacío (V HT), lo que se traduce en un aumento superior al 300% en esta propiedad. Si se compara con la molienda en atmósfera confinada de amoníaco (C HT), este aumento no sólo es debido al proceso de aleado mecánico, sino también a la formación de segundas fases ricas en nitrógeno, suponiendo una mejora superior al 500% en la resistencia última a tracción respecto a la que posee el aluminio en estado de recepción.

A su vez, se puede observar que la exposición al gas de amoníaco mejora la resistencia mecánica a tracción del material. De este modo, la molienda en atmósfera confinada de NH_3 (C HT) es la molienda más resistente a tracción entre las realizadas, mientras que la realizada en vacío (V HT) es la que menores valores obtiene de manera general.

En cuanto a las moliendas realizadas con exposición al gas, se muestra de manera conjunta, para todas las condiciones de temperatura, la tendencia encontrada en anteriores apartados, en la cual la resistencia mecánica a tracción (UTS) aumenta con el tiempo de exposición al gas de NH_3 . Así pues, a mayor tiempo de exposición

al gas de amoníaco, mayor resistencia mecánica a tracción presentan los compactos.

Si se comparan los alargamientos, se observa que estos son ligeramente más altos en el caso de someter a los compactos a un calentamiento prolongado (400°C, 100 horas) previo al ensayo de tracción a temperatura ambiente. Aunque la ductilidad de las muestras de material no es elevada, los valores de resistencia a tracción (UTS) son altos incluso a altas temperaturas, lo cual ejemplifica el buen comportamiento del material en estas condiciones.

4.2.4 Resistencia a tracción de AMCs frente a aleaciones comerciales

Es conveniente realizar una comparativa de las moliendas de material estudiadas con aleaciones comerciales de aluminio, ampliamente utilizadas en aeronáutica y automoción, al ser susceptibles de perder de manera notable su resistencia mecánica cuando trabaja en condiciones de elevadas temperaturas. De este modo, se podrá obtener una concepción de las posibles mejoras que supondría el uso de los AMCs cuando el material se encuentra sometido a estas condiciones.

De este modo, se contemplará el empleo de los datos del comportamiento frente a temperatura de varias aleaciones comerciales para ser comparados con el de las moliendas utilizadas. A su vez, para mostrar datos gráficos sobre el comportamiento a tracción de dos de las aleaciones comerciales más usuales (2024 y 7075 con diferentes tratamientos térmicos), se hace referencia a los resultados obtenidos por el “National Advisory Committee for Aeronautics” [64] consistentes en el estudio de estas aleaciones. La Figura 4.7 muestra los resultados que se obtuvieron en dicho estudio a diferentes temperaturas.

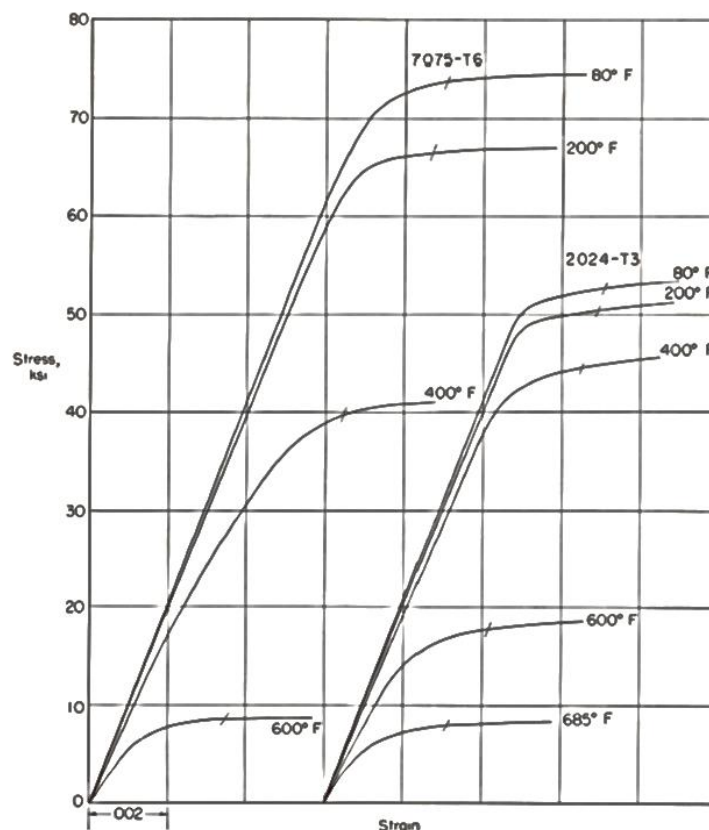


Figura 4.7 Gráficas del ensayo de tracción a elevadas temperaturas para las aleaciones de aluminio 7075-T6 y 2024-T3 realizadas por la National Advisory Committee for Aeronautics

En esta figura se muestra la alta variación que se produce en las propiedades mecánicas a tracción cuando las aleaciones comerciales de aluminio trabajan a elevadas temperaturas. Se puede observar que las mayores

variaciones de resistencia se encuentran en el rango entre los 204.45 °C (400 °F) y los 315.56 °C (600 °F), rango de temperaturas en el cual se encuentran los ensayos realizados en el material de estudio en el presente Trabajo.

De esta manera, la pérdida que supone elevar la temperatura en valores cercanos a los 300°C, hace que la aleación EN AW 7075-T6 pase a tener 62.74 MPa de resistencia última a tracción, suponiendo una pérdida de resistencia del 88% si se compara con la proporcionada originalmente por el material (551.58 MPa). En el caso de la aleación EN AW 2024 T-3, a temperaturas cercanas a la alcanzada por la anterior aleación, su UTS pasa a ser de 128.93 MPa, suponiendo una pérdida de resistencia del 74% frente a los valores que aporta en condiciones normales.

A continuación, en la Tabla 4.7 se encuentran los valores de resistencia a tracción en diferentes condiciones de temperatura del material de estudio así como de algunas de las aleaciones comerciales más utilizadas [5]. Para el caso de la aleación EN AW 2024 se puede observar que en su tratamiento térmico T3 (estudios realizados por la NACA con el material [64]), así como en su tratamiento térmico T6, los valores de resistencia última a tracción (UTS) a elevadas temperaturas son similares (63 MPa y 76 MPa respectivamente).

Tabla 4.7 UTS de los compactos obtenidos por molienda y de aleaciones comerciales a T_{amb} y a 250 °C

Muestra	UTS (MPa) T_{amb}	UTS (MPa) 250 °C	Pérdidas (%)
V P HT	247	163	34
F5 P HT	364	189	48
F10 P HT	416	205	51
C P HT	434	238	45
EN AW 2024-T6	469	76	83
EN AW 7075-T6	572	76	86
EN AW 2219-T62	400	186	54

Tratando los resultados obtenidos y que pueden observarse de manera gráfica en la Figura 4.8, se muestra que, en condiciones normales de temperatura, el material fabricado con las moliendas que incorporan segundas fases ricas en nitrógeno, posee resistencia última a tracción similar a la de algunas de las aleaciones comerciales más utilizadas, como la EN AW 2024 con tratamiento térmico T6, o incluso superan los valores que aporta la aleación EN AW 2219 con tratamiento T62, aun cuando no ha sido tratado térmicamente por precipitación.

En cambio, cuando las aleaciones trabajan a elevada temperatura, la diferencia que se aprecia es más relevante, aportando los materiales fabricados con las distintas moliendas más del doble de resistencia a tracción que la que aportan dos de las aleaciones comerciales más empleadas (2024 y 7075). De esta manera, destaca la estabilidad de las propiedades mecánicas del material fabricado mediante las diferentes moliendas, donde la resistencia es superior a 163 MPa en condiciones de altas temperaturas. La diferencia es algo menor cuando se trata de la aleación EN AW 2219, aunque ésta también aporta valores inferiores a los que se encuentran en el material fabricado con flujos y atmósfera de amoníaco.

En cuanto a las pérdidas sufridas cuando se alcanzan elevadas temperaturas (Tabla 4.7), se puede observar que para el caso de la aleación AW 2024-T6 y AW 7075-T6 se alcanzan porcentajes en pérdidas superiores al 80%, mientras que, para los compactos elaborados, el valor más alto de pérdidas se sitúa en el 51% para el caso de la molienda realizada con flujo corto de amoníaco durante 10 minutos (F10 500 HT), demostrando la mayor estabilidad del material cuando es sometido a dichas condiciones.

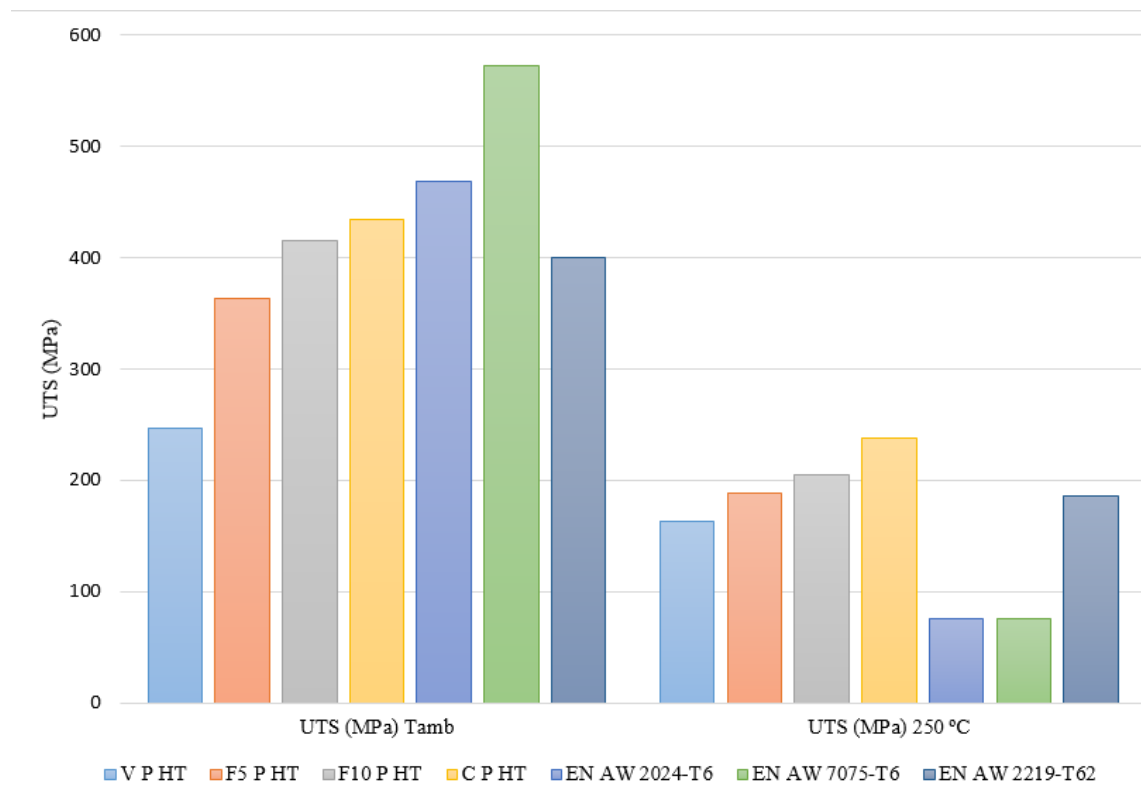


Figura 4.8 UTS de los compactos obtenidos por molienda y el de aleaciones comerciales a T_{amb} y 250 °C

4.3 Dureza

El ensayo de tracción ha permitido conocer la variación sufrida en la resistencia a tracción de las muestras bajo estudio, por efecto de la temperatura. No obstante, resulta conveniente estudiar el efecto de la temperatura en la dureza de los compactos con objeto de conocer su estabilidad y comparar su evolución con la resistencia a tracción.

Los ensayos de dureza fueron llevados a cabo tras someter a los compactos a los siguientes tratamientos térmicos:

- Ensayo de dureza a temperatura ambiente tras someter el material a un aumento de temperatura de 400 °C durante 100 horas y enfriamiento lento en el horno.
- Ensayo de dureza a temperatura ambiente tras someter al material a elevada temperatura (250 °C) durante el tiempo transcurrido en el ensayo de tracción.
- Ensayo de dureza en caliente a 100, 200, 300 y 400 °C tras someter al material a un tratamiento térmico de 400 °C durante 100 horas y enfriamiento lento en el horno.

4.3.1 Dureza tras tratamiento térmico de 400 °C durante 100 horas y enfriamiento en horno

Para comprobar la estabilidad en las propiedades mecánicas del material, tras ser expuesto a elevadas temperaturas y enfriado a temperatura ambiente, se realizaron los ensayos recogidos a continuación, tanto en el presente apartado (4.3.1) como en el siguiente (4.3.2).

Los resultados de dureza obtenidos en los compactos, una vez se encuentran a temperatura ambiente tras ser sometidos a un tratamiento térmico de 400 °C durante 100 horas, están representados en la Tabla 4.8 Valores

de dureza Vickers a temperatura ambiente obtenidos tras Tabla 4.8.

Tabla 4.8 Valores de dureza Vickers a temperatura ambiente obtenidos tras tratamiento térmico a 400 °C durante 100 horas

Muestra	Dureza (HV)
V P HT AT400-100	123
F5 P HT AT400-100	157
F10 P HT AT400-100	165
C P HT AT400-100	169

Como se observa, se produce una mejora de la dureza en los compactos fabricados mediante las moliendas realizadas en presencia de amoníaco (F5, F10 y C), respecto a la molienda realizada en vacío (V). Al igual que ocurre en las experiencias realizadas con el material durante el ensayo de tracción, para el caso de las moliendas en las que se incorpora la presencia de NH₃, se aprecia un aumento en la dureza de los compactos conforme aumenta la exposición al gas durante el aleado mecánico.

Para el caso del ensayo de dureza, de igual manera a tracción, la muestra que se obtiene con la molienda realizada en atmósfera confinada de NH₃ (C HT) es la que aporta mayor valor de dureza Vickers (169 HV) y la muestra realizada con la molienda en vacío (V HT) aporta 123 HV, que supone el menor de los valores obtenidos, siendo esta la utilizada como punto de referencia para conocer la mejora que supone la incorporación de amoníaco en el proceso de molienda.

4.3.2 Dureza a temperatura ambiente tras exposición a elevadas temperaturas (250 °C)

Los resultados de dureza obtenidos, una vez los compactos se encuentran a temperatura ambiente tras ser sometidos a un calentamiento de 250 °C durante el tiempo de ensayo de tracción, se encuentran en la Tabla 4.9 Tabla 4.8 Valores de dureza Vickers a temperatura ambiente obtenidos tras.

Tabla 4.9 Valores de dureza Vickers a temperatura ambiente obtenidos tras aumento de temperatura a 250 °C

Muestra	Dureza (HV)
V P HT AT250	128
F5 P HT AT250	161
F10 P HT AT250	168
C P HT AT250	173

De igual manera a como ocurría en el anterior apartado (Apartado 4.3.1), se vuelve a producir una mejora de dureza en los compactos fabricados mediante aleado mecánico en presencia de amoníaco (NH₃) al ser comparados con la molienda de referencia realizada en atmósfera de vacío (V HT). Además, se mantiene la tendencia observada en anteriores ensayos (de tracción y dureza) en la cual las propiedades mecánicas del material mejoran de manera incremental con la exposición al gas de amoníaco.

En este caso, se observa que, una vez los compactos han sido sometidos a elevadas temperaturas y tras ser enfriados a temperatura ambiente, las propiedades de dureza no varían en exceso con respecto a los valores obtenidos tras someter el material al tratamiento térmico de 400 °C durante 100 horas (Apartado 4.3.1). De esta manera, la diferencia de dureza existente en los materiales, tras ser expuestos a 400 °C durante 100 horas y a 250 °C durante el tiempo transcurrido en el ensayo de tracción, es muy pequeña, siendo de entre 3 y 5 puntos dependiendo de la molienda (ejemplo: 165 – 168 HV respectivamente para el caso de la muestra F10 HT ó 169 – 173 HV para el caso de la molienda C HT).

Si se comparan los valores con los datos obtenidos en experiencias pasadas en laboratorio [2,5], recogidos en el Apartado 4.1.1, se puede apreciar que las diferencias son, de nuevo, muy pequeñas cuando el material no se expone a temperatura (184 HV sin temperatura frente a 173 HV tras 250 °C para la muestra C HT ó 166 HV

frente a 161 HV para el caso de la muestra F5 HT).

Todo lo anterior hace indicar que, gracias al carácter refractario que poseen las segundas fases reforzantes (carburos y nitruros), una vez el material regresa a temperatura normal, sus propiedades se mantienen sin excesivos cambios relativos. Si estas segundas fases fueran intermetálicas, formadas a partir de tratamientos de precipitación, el aumento de la temperatura durante tiempos prolongados podría afectar a las propiedades mecánicas del material, aun cuando éste vuelva a condiciones normales y se encuentre a temperatura ambiente. Esto es debido al posible aumento de tamaño de los precipitados intermetálicos cuando se somete al material a elevadas temperaturas, cambio de fase del precipitado (pudiéndose volver semicoherente o incoherente en la matriz) o que el material sufra un re-envejecimiento o sobre-envejecimiento una vez ya había sido tratado térmicamente, entre otras razones [65].

4.3.3 Dureza en caliente

Una vez se ha comprobado la estabilidad de las propiedades mecánicas del material, tras ser expuesto a elevadas temperaturas y posteriormente enfriado, se recogen los resultados del ensayo de dureza en caliente, mediante el cual se puede comprobar la respuesta del material ante la temperatura, así como la degradación sufrida en las propiedades mecánicas de las muestras en estas condiciones. Para ello, se ha sometido previamente a los compactos a un tratamiento térmico consistente en un calentamiento a 400 °C durante 100 horas.

Los resultados obtenidos durante este ensayo se encuentran representados en la Figura 4.9, de manera que pueda observarse, de manera global, el cambio en sus propiedades mecánicas (dureza de las muestras en este caso). En base a estos resultados, se observa en todos los casos bajo estudio una relación inversamente proporcional entre la dureza y la temperatura a la que es expuesto el material, de manera que, a mayor temperatura, menor dureza.

Con respecto a la evolución de la dureza experimentada en el ensayo por las diferentes muestras, es apreciable el aumento de dureza que exponen las muestras fabricadas mediante aleado mecánico con exposición a gas amoníaco en la molienda, ya sea mediante flujos cortos de 5 minutos (F5 HT) y 10 minutos (F10 HT) o bien en atmósfera confinada de NH₃ (C HT), respecto a la molienda realizada simplemente en vacío (V HT), cuando estas son expuestas a condiciones de elevadas temperaturas. Sin embargo, es también apreciable que, conforme aumenta la temperatura a valores cercanos a los 300 °C y 400 °C, las diferencias entre moliendas realizadas con incorporación de amoníaco se hacen menores.

De esta manera, cuando se alcanzan los 300 °C, la dureza de las muestras es de 100 HV, 111 HV y 124 HV para las moliendas F5, F10 y C respectivamente, arrojando una diferencia máxima de 24 puntos entre ellas. Cuando se alcanzan los 400 °C esta diferencia disminuye, de manera que se alcanzan valores de 63 HV, 65 HV y 67 HV para las muestras F5, F10 y C, siendo pequeña la diferencia entre moliendas realizadas con exposición a amoníaco en este rango de temperaturas.

En cualquier caso, la muestra fabricada a partir de la molienda en atmósfera confinada de amoníaco (C HT) es siempre la que mayor valor de dureza arroja en todos los casos, ya sea a temperatura ambiente, tras ser sometida a elevadas temperaturas y enfriada (Apartados 4.3.1 y 4.3.2), y en condiciones de elevadas temperaturas. Estos resultados se encuentran de acuerdo a que los que se obtuvieron durante los ensayos de tracción (Apartado 4.2), en los que los compactos fabricados mediante la molienda en atmósfera confinada de amoníaco (C HT), poseen mayor resistencia última a tracción (UTS) que el resto.

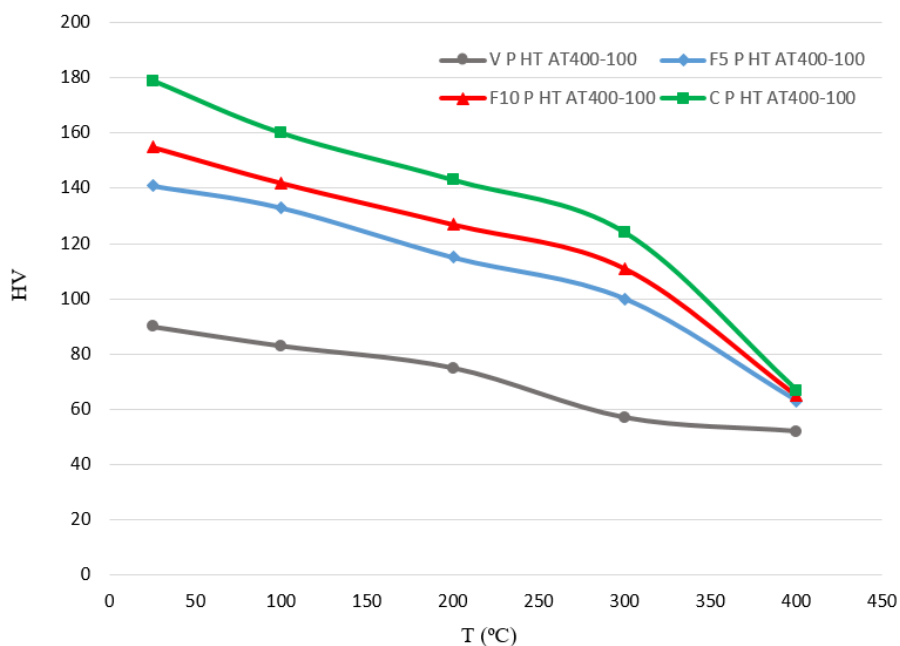


Figura 4.9 Evolución de la dureza con la temperatura de los compactos bajo estudio

En base a las experiencias realizadas, se puede concretar y concluir que las muestras que presentan mejores propiedades mecánicas son aquellas correspondientes a las que han sido expuestas al gas de NH_3 durante el proceso de molienda. Así mismo, los resultados hacen indicar que, al aumentar el tiempo de exposición a amoníaco durante la molienda, las propiedades de tracción y dureza en caliente mejoran, dada la mayor proporción de segundas fases ricas en nitrógeno con naturaleza cerámica presentes en los compactos fabricados.

4.3.4 Dureza de las moliendas a temperatura ambiente tras aumento de temperatura respecto de aleaciones comerciales en condiciones normales

Del mismo modo que se realizó en el Apartado 4.2.4, se realizará a continuación la comparativa de los valores de dureza obtenidos con los de dos de las principales aleaciones de aluminio comerciales más utilizadas, para conocer sus posibles diferencias y las posibles razones que hacen que el material de estudio sea adecuado para su uso bajo estas condiciones. En la Tabla 4.10 aparecen los valores de dureza a temperatura ambiente de varias aleaciones comerciales sometidas a tratamientos de precipitación.

Tabla 4.10 Valores de dureza Vickers de algunas aleaciones comerciales

Aleación	Dureza Vickers HV
	T ambiente
EN AW 2024 - T4	137
EN AW 7075 - T6	175

A fin de realizar un análisis comparativo, se representan gráficamente todos los valores de dureza obtenidos en el estudio, así como los valores de las aleaciones comerciales, en la Figura 4.10.

Comparando los valores obtenidos con los valores de dureza de las aleaciones comerciales de aluminio 2024 y 7075 con tratamientos de precipitación, se observa que, todas aquellas moliendas reforzadas con nitruros aportan valores de dureza superiores a los que aporta el aluminio 2024 con tratamiento térmico T4 (137 HV), y valores cercanos a los aportados por el aluminio 7075 con tratamiento T6 (175 HV), insistiendo en el hecho de

que a las moliendas se les ha sometido a condiciones de elevada temperatura. Esto supone una gran ventaja operacional para el material de estudio, pues se demuestra que puede ser sometido a altas temperaturas y mantener una estabilidad en sus propiedades mecánicas al regresar a condiciones normales, de manera que arrojen resultados similares de dureza a los de dos de las aleaciones comerciales más utilizadas sin ser sometidas a estas condiciones extremas.

Esto hace indicar que, los materiales que se desarrollan en este estudio, reforzados con segundas fases cerámicas, abren una posibilidad de uso en aquellas aplicaciones en las cuales las aleaciones convencionales de aluminio no aportan las características resistentes suficientes a alta temperatura. A su vez, y tal como se demuestra en los ensayos de dureza realizados, gracias al comportamiento cerámico de las segundas fases que refuerzan el material, este no perderá sus propiedades mecánicas en gran medida, aun habiendo sido expuesto a estas elevadas temperaturas.

Esta situación no ocurrirá de igual manera en las aleaciones convencionales de aluminio reforzadas mediante tratamientos de precipitación. Estos tratamientos de precipitación provocan, como su nombre indica, la precipitación de intermetálicos (por ejemplo, el Al_2Cu en la aleación EN AW 2024) con los que se refuerza el material, con el inconveniente de que, cuando son expuestos a elevadas temperaturas, pueden producirse variaciones en los mismos que provocan la pérdida de las propiedades mecánicas conseguidas tras el tratamiento térmico.

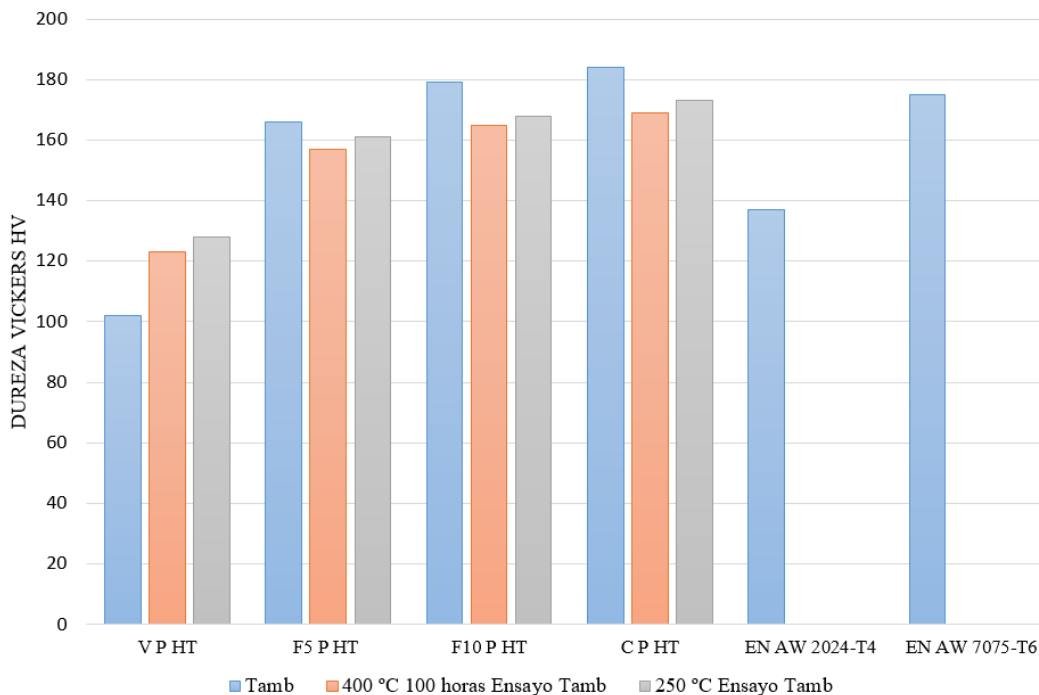


Figura 4.10 Dureza Vickers de los compactos bajo distintas condiciones de temperatura y de aleaciones comerciales a temperatura ambiente

4.4 Análisis fractográfico de las superficies de fractura

Con objeto de determinar el tipo de fractura producida en los compactos, se llevó a cabo un análisis fractográfico de los mismos. Este consistirá en la realización de macrografías de las superficies de fractura tras el ensayo de tracción, así como un estudio de las mismas mediante el empleo de un microscopio electrónico de barrido, para realizar un análisis SEM. Para ello, se observaron en detalle las superficies de fractura mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Como se ha podido verificar en anteriores apartados, el alargamiento logrado tras realizar el ensayo de tracción es bajo en todos los casos, lo cual es típico en piezas pulvimetalúrgicas.

4.4.1 Análisis fractográfico: macrografías

Se presentan a continuación las macrografías realizadas en las probetas bajo las distintas condiciones de estudio una vez se han ensayado a tracción.

4.4.1.1 Macrografías tras tratamiento térmico 400 °C 100 horas y ensayo de tracción

La Figura 4.11 recoge un ejemplo de macrografía realizada en las condiciones citadas en la muestra V HT AT400-100. En ella, no se muestran signos relevantes de deformación, dado que no se observa de manera clara la presencia de estricción, así como deformación plástica en la zona de rotura. Esto unido al tipo de fractura plana sin deformación, evidencia un comportamiento macroscópicamente frágil de los compactos.

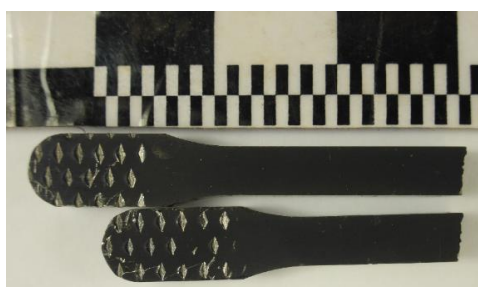


Figura 4.11 Macrografía tras tratamiento térmico 400 °C 100 horas y ensayo de tracción de la muestra V HT AT400-100

La Figura 4.12 muestra macrografías de las superficies de fractura de todas las muestras, que evidencian el comportamiento macroscópicamente frágil de las mismas.

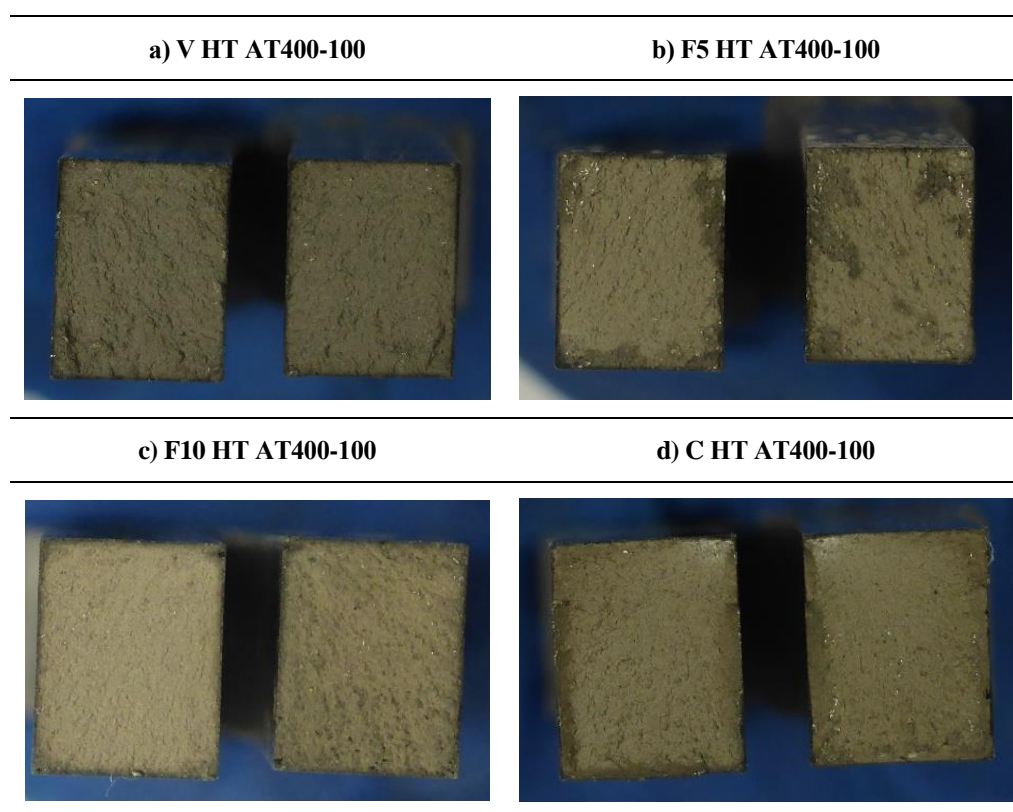


Figura 4.12 Superficie de fractura de los compactos ensayados a tracción a T_{amb} tras haber sido sometidos a un tratamiento térmico a 400 °C durante 100 horas

4.4.1.2 Macrografías tras calentamiento a 250 °C y ensayo de tracción

La Figura 4.13 recoge las macrografías realizadas en los compactos de material pertenecientes a las moliendas F10 HT AT250 y C HT AT250. Al igual que ocurre con las probetas ensayadas tras calentamiento prolongado a 400°C durante 100 horas (apartado 4.4.1.1), cuyas macrografías se muestran en las Figuras 4.11 y 4.12, se vuelve a evidenciar un comportamiento macrográficamente frágil, caracterizado por la ausencia de estricción ni deformación en la zona de fractura. Además, no se aprecian cambios en las macrografías respecto al anterior caso citado.

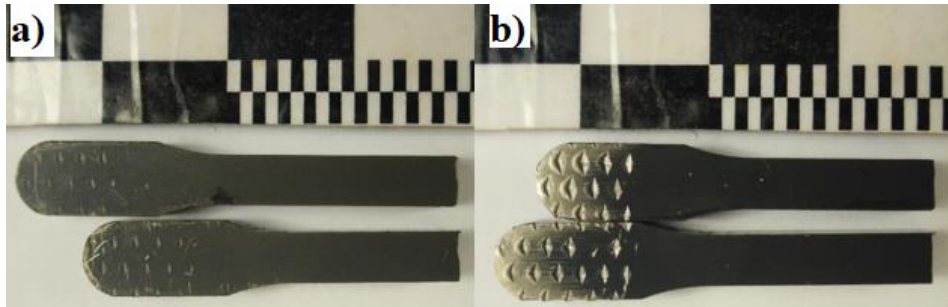


Figura 4.13 Macrografías tras aumento de temperatura (250 °C) y ensayo de tracción de las muestras: a) F10 HT AT250 y b) C HT AT250

Al igual que en el apartado anterior, La Figura 4.14 muestra macrografías de las superficies de fractura de todas las muestras tras el ensayo de tracción a 250 °C, que evidencian el comportamiento macroscópicamente frágil de las mismas.

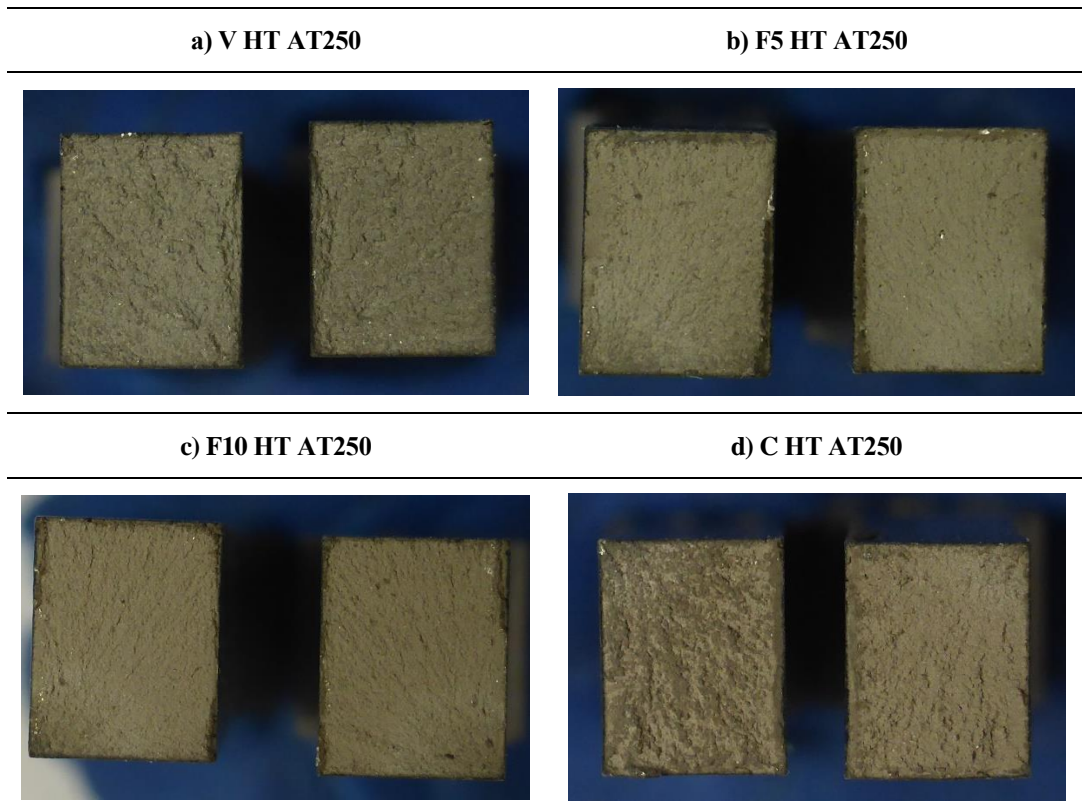


Figura 4.14 Superficie de fractura de los compactos ensayados a tracción a 250 °C

4.4.2 Análisis fractográfico: microscopía electrónica de barrido

Una vez realizado un primer estudio macroscópico de las superficies de fractura, se analizan microscópicamente las superficies de fractura mediante SEM, de modo que se pueda obtener un conocimiento más preciso y detallado del comportamiento a fractura del material fabricado a partir de las diferentes moliendas.

4.4.2.1 Micrografías SEM tras tratamiento térmico 400 °C 100 horas y ensayo de tracción

La Figura 4.15 muestra las superficies de fractura de los compactos obtenidas tras el análisis SEM. Todas ellas evidencian la presencia de numerosos hoyuelos (*dimples*) en la superficie, mostrando un comportamiento microscópicamente dúctil del material.

A pesar de poseer una fractura de tipo dúctil a escala microscópica, debido a la gran cantidad de microcavidades presentes, las aleaciones de aluminio nanoestructuradas creadas por ruta pulvimetalúrgica suelen poseer valores bajos de deformación y alargamiento en el ensayo de tracción, tal y como se demostró en anteriores apartados.

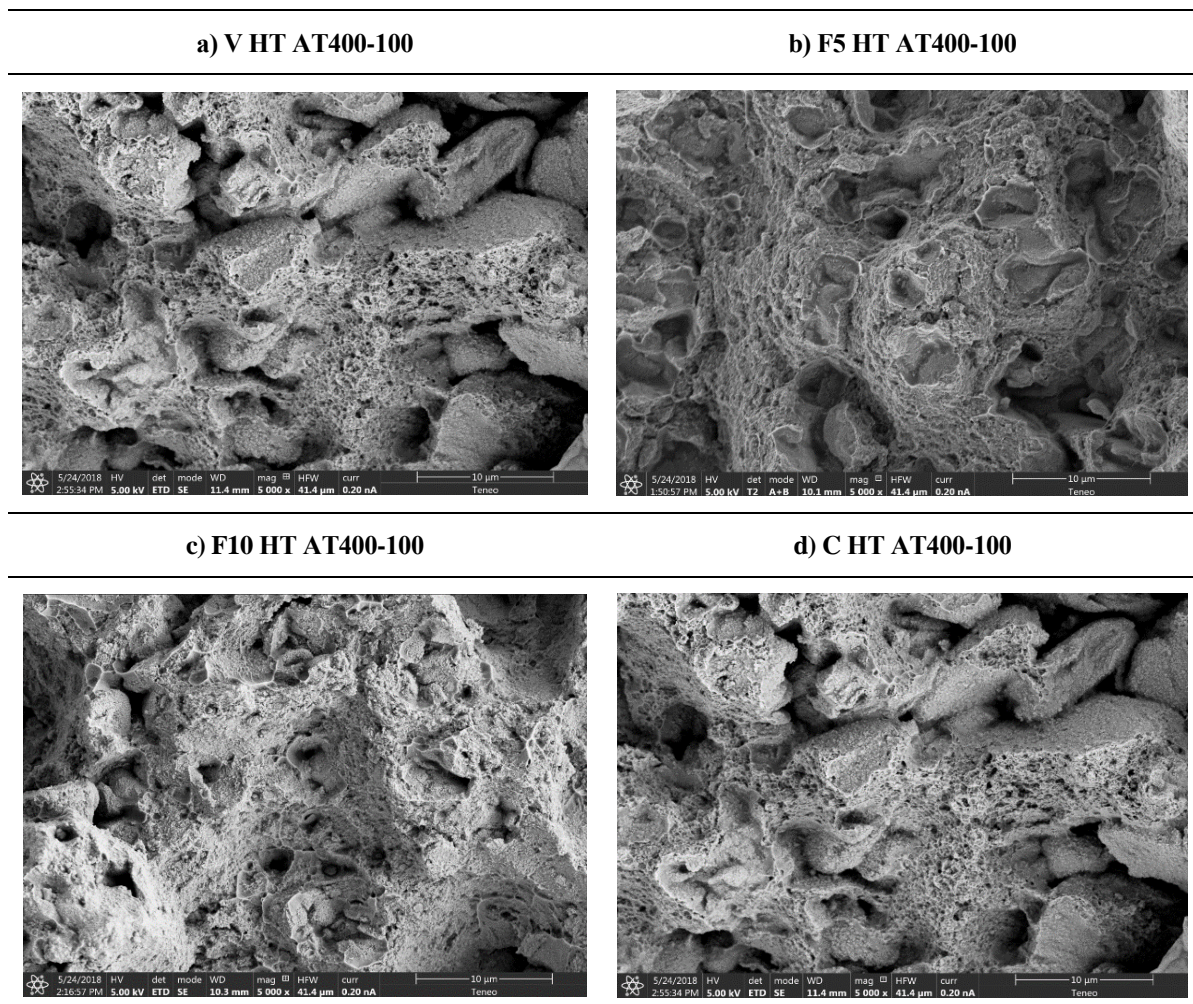


Figura 4.15 Micrografías SEM x5000 aumentos de la superficie de fractura de los diferentes compactos tras tratamiento térmico de 400 °C 100 horas

4.4.2.2 Micrografías SEM del material tras calentamiento a 250 °C y ensayo de tracción

Al igual que ocurre en con el material bajo las anteriores condiciones, las superficies de fractura del material tras el ensayo a elevadas temperaturas (250 °C) vuelven a evidenciar la presencia de numerosos hoyuelos o *dimples*, lo cual muestra un comportamiento microscópicamente dúctil del material. La Figura 4.16 muestra las superficies de fractura de los compactos bajo estas condiciones tras el análisis SEM.

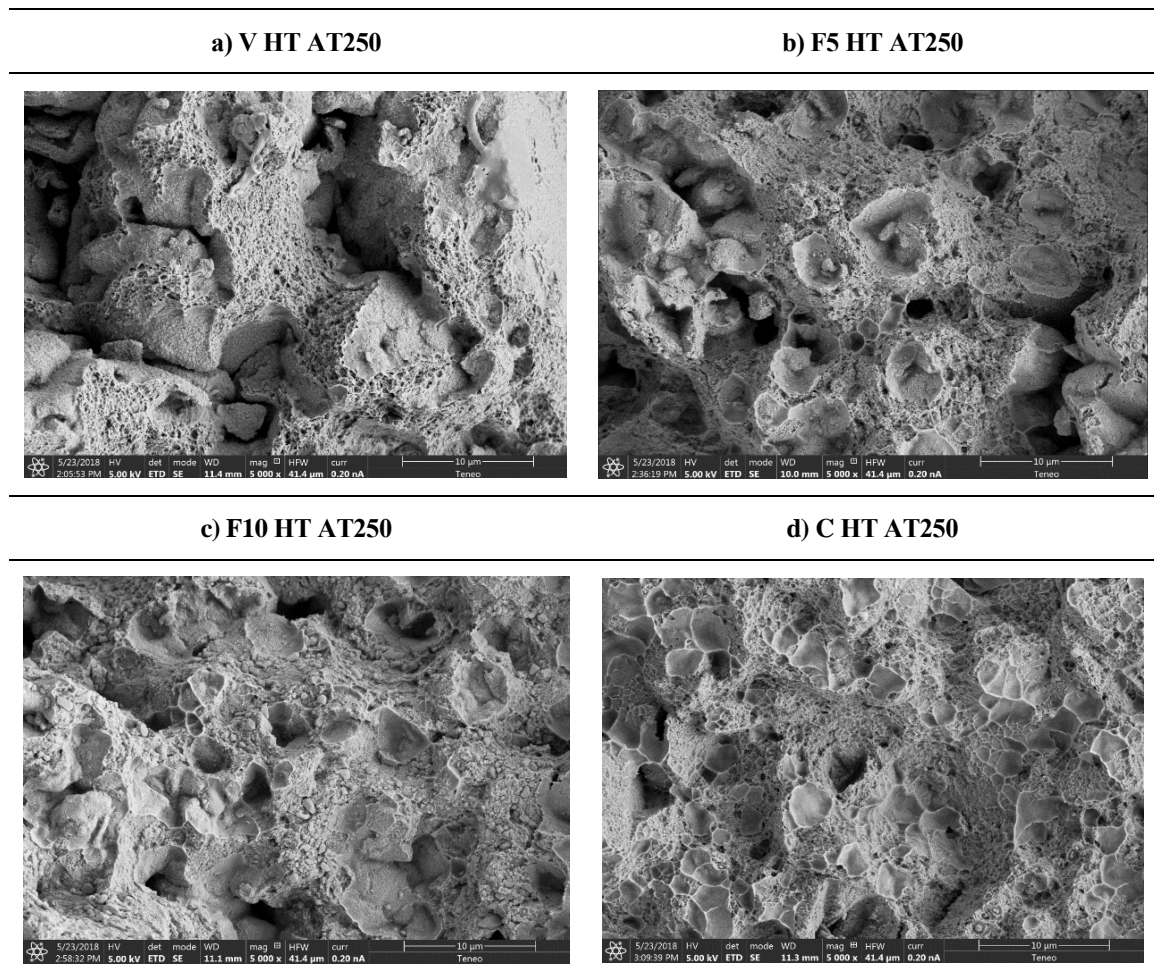


Figura 4.16 Micrografías SEM x5000 aumentos tras calentamiento a 250 °C y ensayo de tracción de los distintos compactos

4.4.3 Discusión de resultados de macrografías y micrografías SEM

Tras la realización de las macrografías (Apartado 4.4.1) a las probetas de tracción una vez rotas bajo las distintas condiciones de estudio, se puede distinguir en todas ellas un comportamiento macroscópicamente frágil en el cual las caras y superficies de fractura se muestran planas y con la ausencia de deformación plástica entorno a la grieta o estricción en zonas cercanas a la misma.

Estas son características que evidencian dicho comportamiento de manera macrográfica, de tal modo que se puede diferenciar el comportamiento frágil de las muestras de lo que podría suponerse una fractura dúctil. La Figura 4.17 muestra un ejemplo de la apariencia de una fractura frágil y dúctil de manera macroscópica.

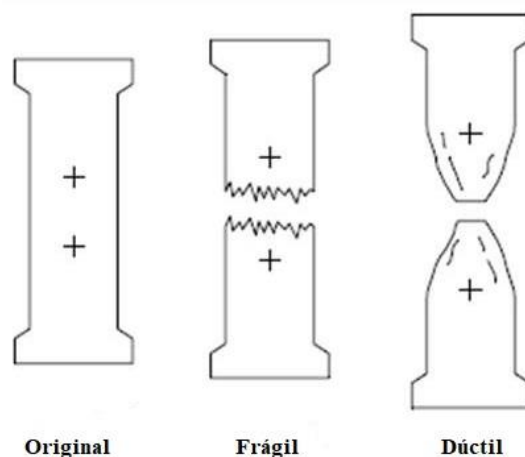


Figura 4.17 Ejemplo de fracturas frágil y dúctil desde el punto de vista macroscópico

A fin de poder realizar un estudio más completo de la superficie de fractura, se realizó en el Apartado 4.4.2 un estudio mediante SEM.

La Tabla 4.11 presenta, de manera general y simplificada, los signos que caracterizan una fractura frágil de una dúctil, tanto macroscópicamente como microscópicamente, de manera que pueda categorizarse el tipo de fractura una vez han sido realizados todos los ensayos pertinentes.

Tabla 4.11 Diferencias características de origen macroscópico y microscópico entre fracturas dúctiles y frágiles

Fractura frágil	Fractura dúctil
Macroscópicamente: Apenas existe estricción y deformación plástica en zonas cercanas a la grieta	Macroscópicamente: Se observa de manera clara la estricción y deformación plástica producida
Microscópicamente: Las superficies son lisas (clivaje) en monocristales o amorfos y estriadas en policristales	Microscópicamente: Se pueden observar la existencia de microcavidades u hoyuelos (dimples) en la superficie de fractura debidos al desgarro.

Tras realizar el análisis micrográfico mediante microscopía electrónica de barrido (Apartado 4.4.2), se pueden apreciar, en todos los compactos de material realizados con las diferentes moliendas, así como en las distintas condiciones de temperatura, la abundante presencia de hoyuelos o microcavidades (*dimples*), conjuntamente con la ausencia de zonas planas.

Lo anterior evidencia, desde el punto de vista microfractográfico, un comportamiento dúctil de los materiales bajo estudio. En la fractura dúctil, la grieta se forma y crece por coalescencia de microcavidades, generalmente nucleadas en las inclusiones, precipitados o partículas de segundas fases debido a la posible descohesión entre las partículas y la matriz. De esta manera, tomando como ejemplo uno de los compactos, se presenta en la Figura 4.18 una imagen SEM ampliada a x10000 aumentos.

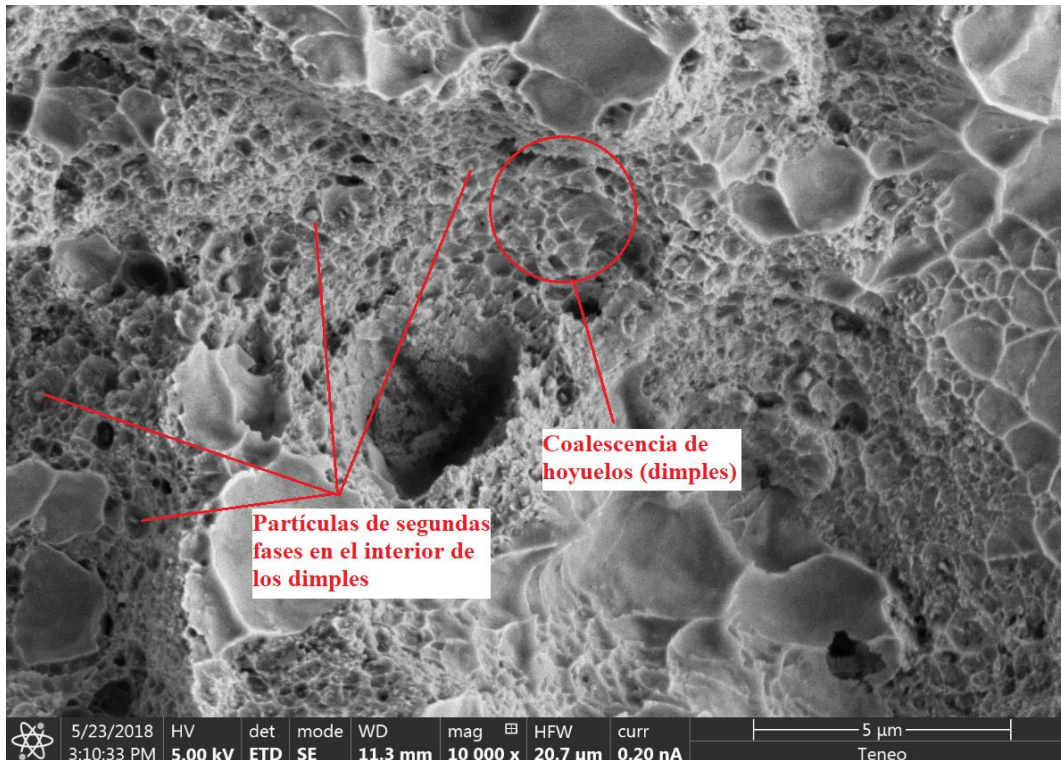


Figura 4.18 Imagen SEM x10000 aumentos de la superficie de fractura del compacto fabricado con la molienda C HT tras ensayo de tracción a elevada temperatura (250 °C)

De este modo, en la Figura 4.18 se muestra de manera clara la abundancia de “*dimples*” así como partículas de, posiblemente, segundas fases en el interior de los mismos. Esta micrografía es característica, tal y como se ha comentado con anterioridad, de una fractura dúctil. Sin embargo, la baja plasticidad o ductilidad que muestra el material durante el ensayo de tracción, puede verse debida a varios factores, entre otros, a la baja ductilidad que poseen, generalmente, las aleaciones de aluminio nanoestructuradas, o al contenido de partículas de segundas fases con naturaleza cerámica, formadas en el material una vez realizada la etapa de sinterización, cuyo contenido, en abundancia, puede fragilizar el material.

4.4.4 Análisis SEM: BSE y EDX

Una vez realizadas las micrografías mediante SEM, se realizan imágenes BSE (*Backscattered-Electron*) con el fin de observar la topografía de las superficies de fractura de alguno de los compactos utilizados. De este modo, se toma como ejemplo el compacto realizado con la molienda en vacío con flujo corto de amoníaco durante 10 minutos, tras ser sometido a un tratamiento térmico de 400 °C durante 100 horas (F10 P HT AT400-100). La Figura 4.19 muestra una de las imágenes obtenidas a x5000 aumentos.

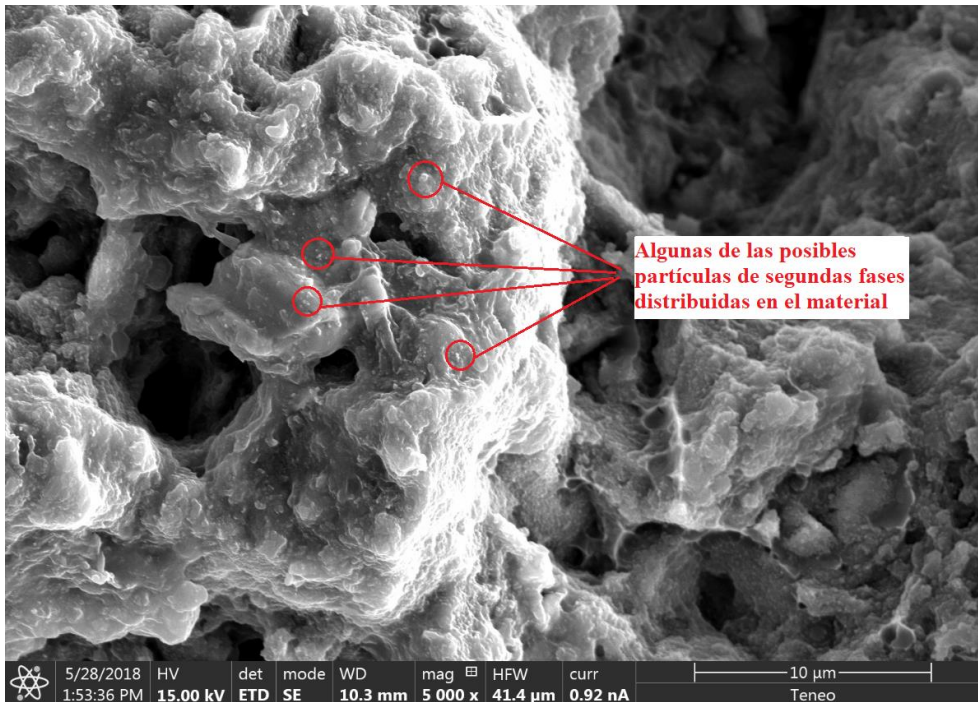


Figura 4.19 Imagen BSE del compacto F10 P HT AT400-100

Se aprecian en ambas imágenes la presencia de lo que aparentan ser partículas de segundas fases distribuidas en el material. Es por ello por lo que se estima oportuno el estudio mediante microanálisis EDX de las superficies de fractura, a fin de determinar la composición que existe en diferentes puntos de varios de los compactos tomados como muestra, en concreto, los realizados con la molienda en vacío con flujo corto de NH_3 durante 10 minutos (F10 P HT AT400-100). Se presentan en la Figura 4.20 y Figura 4.21 la superficie analizada mediante EDX, así como los elementos presentes en las misma, respectivamente.



Figura 4.20 Puntos escogidos para análisis por EDX de la composición de la superficie de fractura de la muestra F10 P HT AT400-100

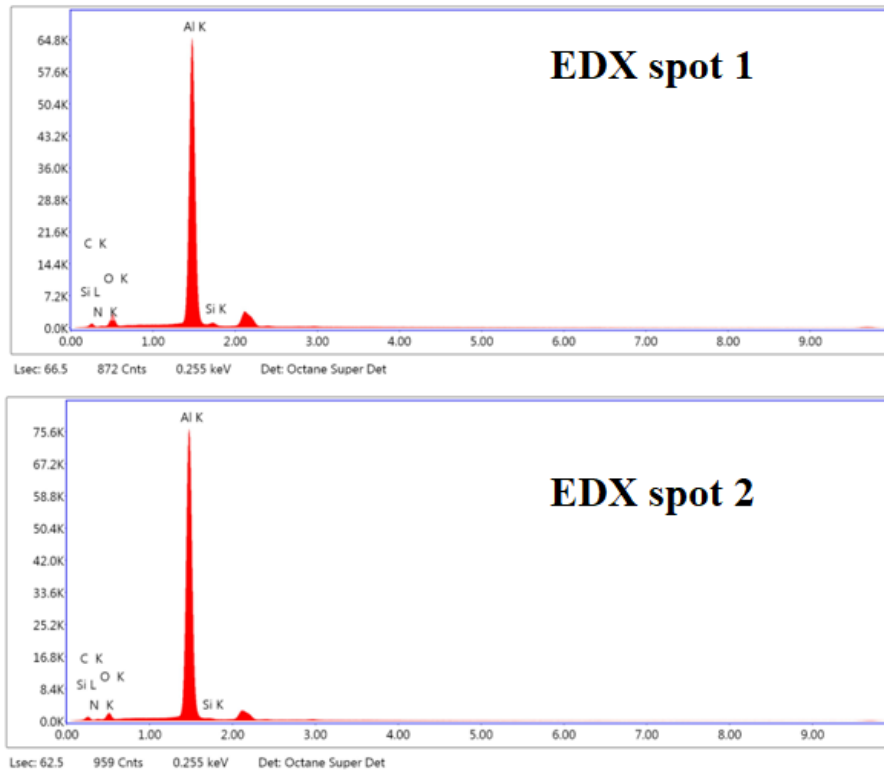


Figura 4.21 Análisis por EDX de la composición en diferentes puntos de la superficie de fractura de la muestra F10 P HT AT400-100

En el análisis se han escogido dos puntos para conocer la composición presente en la zona. De este modo, se puede determinar que, en ambos puntos seleccionados, aparecen los elementos Al, C, O, N, Si. La presencia de silicio puede ser ocasionada debido a que este elemento constituye una de las principales impurezas en el polvo de aluminio utilizado y suministrado por el fabricante (Tabla 3.1). El resto de elementos se corresponden con los elementos presentes en las fases identificadas mediante difracción de rayos X (Apartado 4.1.2). La Tabla 4.12 muestra los elementos y su porcentaje en peso en los puntos seleccionados.

Tabla 4.12 Elementos localizados en el análisis EDX de la muestra F10 P HT AT400-100

Spot 1		Spot 2	
Elemento	Peso (%) en el punto seleccionado	Elemento	Peso (%) en el punto seleccionado
C	14	C	15
N	2	N	3
O	11	O	7
Al	71	Al	74
Si	2	Si	1

Todo ello hace concluir que, en la superficie de fractura de las muestras, los elementos que constituyen las fases de refuerzo identificadas mediante difracción de rayos X se encuentran uniformemente distribuidos.

5 CONCLUSIONES

Se han fabricado probetas para la realización de diferentes ensayos a partir de polvo de aluminio aleado mecánicamente bajo distintas condiciones de la atmósfera de molienda, las cuales consistieron en molienda en vacío, en vacío incorporando flujos cortos de amoníaco (NH_3) durante 5 y 10 minutos de duración tras dos horas de molienda y en atmósfera confinada de NH_3 . Tras someter al material a distintas condiciones de temperatura, se han realizado en los compactos ensayos de tracción y dureza con objeto de estudiar y conocer la degradación que sufren sus propiedades mecánicas, pudiendo adoptar las siguientes conclusiones:

1. La incorporación de gas de amoníaco a la atmósfera de molienda produce una mejora considerable en las propiedades mecánicas de los compactos fabricados con estos polvos (F5, F10 y C) respecto de los obtenidos por molienda en vacío (V), apreciándose una mejora conforme se prolonga el tiempo de exposición a dicho gas.
2. Tras aplicar un calentamiento a 400 °C durante 100 horas, la resistencia a tracción de los compactos obtenidos con los polvos F5, F10 y C alcanza valores superiores a 300 MPa, manteniéndose muy por encima de la alcanzada por los compactos obtenidos por molienda en vacío (V) y sin calentamiento a 400 °C (247 MPa).
3. Aunque a temperatura ambiente los compactos obtenidos con los polvos F5, F10 y C presentan valores de UTS similares al de aleaciones comerciales (434 MPa para C HT frente a 469 MPa para la aleación 2024-T6), cuando se ensayan a temperaturas elevadas (250-300 °C), las aleaciones comerciales sufren pérdidas mayores (238 MPa con 45% de pérdida para C HT frente a 76 MPa con 83% de pérdida para la aleación 2024-T6).
4. El aumento de tiempo de exposición de gas amoníaco durante el aleado mecánico mejora de manera notable la dureza en caliente de los compactos. A 300 °C las durezas de las muestras fueron de 100 HV, 111 HV y 124 HV para las moliendas F5, F10 y C respectivamente.
5. Los compactos fabricados mediante las diferentes moliendas poseen valores de dureza similares o superiores a los de las aleaciones comerciales más utilizadas, aun siendo sometidos a condiciones extremas de temperatura. Tras el tratamiento térmico de 400°C durante 100 horas, la C HT es la que mayor dureza muestra (169 HV), frente a los 137 HV y 175 HV que tienen las aleaciones EN AW 2024-T4 y EN AW 7075-T6, respectivamente, bajo condiciones normales de temperatura.
6. Tras realizar un análisis fractográfico del material se determina que, aunque la fractura muestra un comportamiento macroscópicamente frágil, el análisis mediante SEM ha revelado que el mecanismo de fractura es dúctil.

REFERENCIAS

- [1] E. Sánchez Caballero, J. Cintas, F. G. Cuevas, J. M. Montes y M. Herrera García. "Improvement in the Mechanical Behaviour of Mechanically Alloyed Aluminium using short time NH₃ flow". En: *Metallurgical and materials transactions A.*, 2016, vol. 47, pp. 6481-6486.
- [2] M. Cañones Castellano. "Reforzamiento de piezas de Al pulvimetalúrgico mediante la incorporación de pequeñas cantidades de NH₃ al proceso de molienda". Trabajo Fin de Grado. 2017, Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Universidad de Sevilla.
- [3] U. Ramamurty and T. Seshacharyulu, "Effect of spatial inhomogeneity in fiber packing on the strength variability of Al-matrix composites," En: *Materials Science & Engineering A*, 1999, vol. 268, pp. 97-103.
- [4] R. S. Panwar, S. Kumar and O. P. Pandey. "Effect of dual reinforced ceramic particles on high temperature tribological properties of aluminum composites". En: *Ceram. Int.*, 2013, vol. 39, pp. 6333-6342
- [5] E. Sánchez Caballero. "MMC's de Aluminio Nanoestructurado Obtenidos Mediante Molienda en Flujo de Amoníaco Gaseoso". Tesis Doctoral. 2013, Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Universidad de Sevilla.
- [6] Dr. Ing. E. G. Maffia. "Aluminio y sus aleaciones: Estructura y propiedades de las aleaciones de aluminio". 2013, pp. 1-19.
- [7] V. Salcedo Vazquez. "Protocolo de uso de una máquina de termofluencia y caracterización del comportamiento mecánico a alta temperatura del aluminio aleado mecánicamente". Proyecto fin de carrera. 2011, Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Universidad de Sevilla.
- [8] D. Perez Jara. "Apuntes de arquitectura y mantenimiento de aeronaves". EUITA, Sandglasspatrol, pp. 5-6.
- [9] A. R. Cobden. "Aluminium: Physical Properties, Characteristics and Alloys. Training in Aluminium Application Technologies". En: *European Aluminium Association*, 1994, Banbury, pp. 8-19.
- [10] J. E. Harch. "Aluminum: Properties and Physical Metallurgy". En: *American Society for Metals*, 1984, Ohio, pp. 3-10.
- [11] A. Sverdlin. "Properties of Pure Aluminium". Handbook of Aluminium, 2003, vol.1, pp. 33.
- [12] U.S. Geological Survey (Mineral Commodity Summaries). Bauxite and Alumina. 2018
- [13] Aluminium Data. World Aluminium Org. [Consulta: 3 abril 2018]. Disponible en: <http://www.world-aluminium.org/statistics/#data>
- [14] London Metal Exchange. [Consulta: 4 abril 2018]. Disponible en: <https://www.lme.com/>
- [15] H. Kvande. "Production of primary aluminium", Fundamentals of Aluminium Metallurgy, 2011, pp. 49-69.
- [16] E. Gutierrez y N. Troyani. "Determinación de la distribución de temperatura mediante el método de sustitución de dominio en el lecho de las celdas de reducción de aluminio del tipo Hall-Héroult". 2004, Argentina, pp. 2382.
- [17] J.R. Ibars Almoacil. "Aluminio y aleaciones de aluminio". En: *Asociación Española de Soldadura y Tecnologías de Unión*. 2007.
- [18] UNE-EN 573-1:2005. "Aluminio y aleaciones de aluminio. Composición química y forma de productos de forja. Parte 1: Sistema de designación numérica".
- [19] UNE-EN 1706:2011. "Aluminio y aleaciones de aluminio. Piezas moldeadas. Composición química y características mecánicas".
- [20] W. Brian James. "Powder Metallurgy Methods and Applications". Hoeganaes Corporation, ASM Handbook, Powder Metallurgy, vol. 7, 2015.

- [21] Altas Metals. Powder Metallurgy History. [Consulta: 14 abril 2018]. Disponible en: <http://www.atlaspressedmetals.com/index.php/pm-advantages/history-of-pm>
- [22] J. J. Shah and A. Mathew. "Experimental Investigation of the STEP Form Feature Information Model". En: *Computer Aided Design* ". 1991, Arizona, USA, pp. 282-296.
- [23] J. Cintas. "Fabricación de aluminio de alta resistencia por mecanosíntesis y sinterización". Tesis Doctoral. 2003, Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Universidad de Sevilla.
- [24] G. S. Upadhyaya. "Powder Metallurgy Technology". En: *Cambridge International Science Publishing*, 1996, Kanpur, India.
- [25] M. P. Groover. "Fundamentos de la manufactura moderna: materiales, procesos y sistemas" McGraw-Hill (3ª Edición), 2007, España, pp. 337-358.
- [26] I. Chang and Y. Zhao. "Advances in powder metallurgy: properties, processing and applications". Elsevier, Science & Technology. 2013.
- [27] R. M. German. "Sintering Theory and Practice". 1996, New York.
- [28] Suk-Joong L. Kang. "Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure". Elsevier, Science & Technology. 2004
- [29] S. Khedari. "Metal Matrix Composites". Gogte Institute of Technology, Belgaum, 2014.
- [30] C. da Costa, F. Velasco y J. Torralba. "Materiales compuestos de matriz metálica. I parte. Tipos, propiedades, aplicaciones". En: *Revisión Revista de Metalurgia*, 2000.
- [31] J. P. Davim, A. Manna, I. Batraev, S. Chaitanya, X. Cheng, D. V. Dudina, V. Krishnaraj, R. Kumar, Y. Li and W. Lu. "Metal Matrix Composites: Materials, Manufacturing and Engineering". De Gruyter Inc, 2014, pp. 8-22.
- [32] H. E. Deve and C. McCullough. "Continuous fiber reinforced composites: A new generation" En: *JOM*, 1995, 47(7), pp. 33-37.
- [33] W. D. Pollock, T. D. Bayha, F. E. Wawner, H.H. An and T. S. Luhman. "High temperature discontinuously reinforced, P/M aluminum composites". En: *Advances in Powder Metallurgy*. 1989, pp. 449-460.
- [34] D. P. Voss, "Powder metallurgy processing of high strength commercial aluminum", En: *Modern Developments in Powder Metallurgy*, 1981, pp. 467-481.
- [35] ALCOA. "Aluminium Powders in Powder Metallurgy". En: *Metal Powder Report*, 1980, 35 (5) , pp. 187-191.
- [36] M. Lieblich, J. L. González and G. Caruana, "Thermal stability of an Al/Ni₃Al composite processed by powder metallurgy". En: *Intermetallics*, 1997, pp. 515-524.
- [37] A. Riquelme. "Desarrollo y fabricación de materiales compuestos de matriz de aluminio y recubrimientos obtenidos mediante procesado láser". Tesis doctoral. 2017, Universidad Rey Juan Carlos, pp. 10-19
- [38] D. L. Erich, "Metal-matrix composites: problems, applications, and potential in the P/M industry". En: *Progress in Powder Metallurgy*, 1986, 42, pp. 45-65.
- [39] F. H. Froes, C. Suryanarayana, P. R. Taylor, C. M. Ward Close and P. Goodwin, "Synthesis of advanced lightweight metals by powder metallurgy techniques". En: *Powder Metallurgy*, (1996), 39 (1), pp. 63-65.
- [40] M. Kearns. "Development and applications of ultrafine aluminium powders". En: *Materials Science and Engineering. ScienceDirect*, 2004, pp. 120-126
- [41] M. Sherif El-Eskandarany. "Mechanical Alloying For Fabrication of Advanced Engineering Materials". En: *William Andrew Applied Science Publishers*, 2001, pp. 1-21
- [42] P. R. Soni. "Mechanical Alloying: Fundamentals and Applications". En: *Cambridge International Science Publishing*, 2001

- [43] Brish Wellman Alloy Products. "Solid solution hardening & Strength". *Issue No. 16*. Technical Tidbits, 2010
- [44] Brish Wellman Alloy Products. "Grain size and material strength". *Issue No. 15*. Technical Tidbits, 2010
- [45] W. D. Callister. "Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales". Department of materials science and engineering. University of Utah. Editorial Reverté S.A. pp. 171-173
- [46] J. Pelleg. "Mechanical Properties of Materials. Solid Mechanics and Its Applications" En: *SpringerLink*, vol. 190, pp. 195-257.
- [47] J.G. Kaufman. "Fire Resistance of Aluminum and Aluminum Alloys and Measuring the Effects of Fire Exposure on the Properties of Aluminum Alloys". En: *ASM International*, 2016, pp. 1-5.
- [48] A. Lipski and S. Mrozinski. "The Effects of Temperature on the Strength Properties of Aluminium Alloy 2024 T3". University of Technology and Life Sciences in Bydgoszcz, Polonia, 2011-2013.
- [49] R. Molina, P. Amalberto y M Rosso. "Mechanical characterization of aluminium alloys for high temperature applications Part 2: Al-Cu, Al-Mg alloys". *Metallurgical Science and Technology*, Italia, 2011.
- [50] C. Baron and H. Springer. "Properties of particle phases for metal-matrix-composite design". En: *Elsevier*, 2017, Alemania, pp. 692-708.
- [51] R. B. Bhagat and M. B. House. "Elevated temperature mechanical properties of silicon carbide whisker reinforced aluminum matrix composites". 1991, Pennsylvania State University, USA, pp. 319-326.
- [52] J. Oñoro, M. D. Salvador y L. E.G. Cambronero. "High-temperature mechanical properties of aluminium alloys reinforced with boron carbide particles". En: *Elsevier*, 2009, pp. 421-426.
- [53] MPIF Standard 10. "Preparing and evaluating tensile specimens of powder metallurgy materials" Standar test methods for metal powders and powder metallurgy products, 2002, MPIF, Princeton, Nueva Jersey, EEUU.
- [54] ASTM A370. "Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products" Annual Book of ASTM Standards, 2003, Philadelphia, EEUU.
- [55] UNE-EN ISO 2740:2010. "Materiales metálicos sinterizados, excepto metal duro. Probetas para el ensayo de tracción. (ISO 2740:2009)" Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Enero de 2010, España.
- [56] UNE-EN ISO 6892-1. "Materiales metálicos. Ensayo de tracción. Parte 1: Método de ensayo a temperatura ambiente". Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Febrero 2017, España.
- [57] UNE-EN ISO 6507-1. "Materiales metálicos. Ensayo de dureza Vickers. Parte 1: Método de ensayo". Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Noviembre 2006, España.
- [58] UNE-EN ISO 6506-1. "Materiales metálicos. Ensayo de dureza Brinell. Parte 1: Método de ensayo". Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Febrero 2006, España.
- [59] UNE-EN ISO 18265. "Materiales metálicos. Conversión de los valores de dureza". Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), 2014, España.
- [60] La microscopia electrónica de barrido. [Consulta: 23 mayo 2018]. Disponible en: <https://www.patologiasconstruccion.net/2012/12/la-microscopia-electronica-de-barrido-sem-i-concepto-y-usos/>
- [61] J. Cintas, E. S. Caballero, J. M. Montes, F. G. Cuevas y C. Arevalo. "Nanocrystalline Al Composites from Powder Milled under Ammonia Gas Flow". En: *Hindawi Publishing Corporation*, 2014, pp 1-8.
- [62] PM Review: Properties of Powder Metallurgy materials. [Consulta: 24 junio 2018]. Disponible en: <http://www.pm-review.com/introduction-to-powder-metallurgy/properties-of-powder-metallurgy-materials/>
- [63] European Powder Metallurgy Association: Mechanical properties. [Consulta: 24 junio 2018]. Disponible en: <https://www.epma.com/powder-metallurgy-mechanical-properties>

[64] J. E. Inge and G. J. Heimerl. “Tensile Properties of 7075-T6 and 2024-T3 aluminum – alloy sheet heated at uniform temperature rates under constant load”. 1955, National Advisory Committee for Aeronautics (NACA), Washington, USA.’

[65] J. Cintas Físico. “Aluminio y sus aleaciones”. En Asignatura: Ingeniería de Materiales en *Escuela Técnica Superior de Ingenieros (Universidad de Sevilla)*. Sevilla, 2018.