

I.1. Introducción

Los sectores del transporte tienen cada vez mayores necesidades de control del gasto de combustible, disminución de las emisiones contaminantes y de los costes de fabricación, lo cual está controlado en parte por el peso, requiriéndose el empleo de materiales ligeros de elevada resistencia. Estas demandas tienen su origen en el aumento del precio del petróleo y en el cumplimiento de directivas políticas orientadas en este sentido, ya que estos sectores tienen alto potencial económico, de consumo y de contaminación ambiental. Por ello se buscan materiales que sean ligeros, con el consiguiente ahorro de combustible, y que soporten las condiciones de servicio. Hay materiales que pudieran cumplir con estas características, como son el titanio, materiales compuestos de fibra de carbono, el aluminio o el magnesio. En concreto, el aluminio puede ser un buen candidato debido a que es el metal más abundante en la corteza terrestre, con una densidad tres veces inferior a la del acero. El problema del aluminio es que tiene ciertas debilidades frente a los metales que se tratan de sustituir:

- La resistencia a tracción está muy por debajo de las aleaciones con base hierro.
- A temperaturas cercanas a 100°C, ya se pierde gran parte de la resistencia mecánica. En el caso de aleaciones de aluminio como las series 2xxx, endurecidas por precipitación, quedan afectadas por la temperatura cerca de los 200°C, cuando se produce la transformación de fases metaestables coherentes con la matriz de aluminio.
- En condiciones de desgaste, en las que se da el caso de temperaturas intermedias, las zonas de contacto son más sensibles al desgaste. En este

sentido, para cargas relativamente bajas se observan efectos de desgaste severo.

Desde hace algunas décadas, para mejorar las propiedades mecánicas de materiales, donde también se incluye al aluminio, se ha investigado los **materiales compuestos de matriz metálica (MMC)** [1,2]. El principio básico de los MMC es aprovechar las propiedades mecánicas de los refuerzos añadidos en la matriz metálica, en conjunto con las propiedades de la propia matriz. En el caso del aluminio pulvimetalúrgico y sus aleaciones se incorporan refuerzos con porcentajes en volumen de entre un 5 y un 20 %, con tamaños nanométricos.

La pulvimetalurgia (P/M) se ha designado como uno de los métodos efectivos en la fabricación de MMCs. Los métodos P/M más tradicionales parten del mezclado de los polvos elementales, o prealeados, que conforman la matriz, con las partículas de refuerzo. La ventaja de este método de fabricación es poder elegir la cantidad de partículas de refuerzo y el tamaño, con la aplicación del *aleado mecánico (AM)*.

El AM puede, en principio, ser aplicado a una gran variedad de metales, o mezclas de metales, y partículas no metálicas. A su vez, debido a que el aleado mecánico es un proceso en estado sólido, que no precisa de la fusión de los materiales, puede ser empleado para producir aleaciones a partir de componentes inmiscibles en estado líquido o con amplia diferencia entre sus puntos de fusión. La molienda se realiza en presencia de un *agente controlante del proceso (ACP)*, son sustancias en estado líquido, sólido o gas, que pueden ser orgánicas o no. Su cometido es equilibrar la unión en frío y fractura de las partículas, esto se consigue gracias a que los ACP actúan como lubricante y, debido a que ocurre un mecanismo de adsorción, reducen la tensión superficial de las partículas; con lo cual se evita la aglomeración de partículas y se consigue disminuir la energía necesaria para provocar las uniones en frío, esto permite establecer un balance dinámico entre los procesos de soldadura y fractura de las partículas [3,4]. Esto origina, en el caso de la molienda de polvos de base aluminio, que las películas de óxido que recubre la superficie de las partículas sean fragmentadas e incorporadas al interior de cada una de ellas. Debido a que el ACP suele ser de origen orgánico, incluimos carbono al material; entonces, en el posterior calentamiento, se originan partículas compuestas de base aluminio con dispersoides submicroscópicos, de óxido de aluminio (Al_2O_3) y carburo de aluminio (Al_4C_3), homogéneamente distribuidos en la matriz. *La atmósfera de molienda* es otro factor que implica la aparición de óxidos o compuestos cerámicos. En el caso del aluminio, si la molienda se realiza en atmósfera de aire, se formaría alúmina, pero si se realiza en amoníaco se obtienen compuestos nitrurados.

El aluminio aleado mecánicamente (Al-AM) es un polvo duro, que tiene en su superficie películas de óxidos y/o hidróxidos de aluminio. Estos complican los procesos de consolidación de los polvos, ya que dificulta el contacto directo entre las partículas metálicas. Por ello, normalmente, la consolidación se lleva a cabo por complicados procesos de conformación. Para resolverlo se aplica una etapa de prensado isostático, que puede ser en frío (CIP) o en caliente (HIP). Las altas tensiones superficiales rompen localmente las películas de óxido, permitiendo así el contacto íntimo entre las partículas metálicas. Además, la gran afinidad del aluminio por el oxígeno, obliga, durante la sinterización, al uso de atmósferas protectoras con bajo potencial de oxígeno, siendo frecuente el empleo de vacío.

Se han realizado diversos trabajos en relación a materiales compuestos de matriz metálica, consiguiendo unos resultados interesantes. Se han consolidado aleaciones de

aluminio con diferentes aleantes. Por ejemplo, aleaciones de aluminio con níquel (Ni) como aleante con un 1% p/p que forma un compuesto $NiAl_3$ como segundas fases con diferentes morfologías, lamelar y esférico, según el tipo de sinterizado; y como ACP etilen-bis-estearamida (EBS) 3%p/p [5]. Otras vertientes han optado compuestos a partir del nitrógeno (AlN), formados a partir de las reacciones durante la molienda de alta energía entre el aluminio y el amoníaco (NH_3), comparado con aluminio AM procesado en atmósfera de aire, variando la cantidad de ACP, cuyo efecto en los compactos finales resultan en un endurecimiento considerable, comparado con otro aluminio pulvimetalúrgico, realizado en atmósfera con aire [6-7].

En otro trabajo se han comparado, estos aluminos nitrurados en atmósfera de amoníaco (1.3×10^5 Pa NH_3), con un aluminio AM en atmósfera de vacío (5 Pa) y con un 3%p/p de EBS [8]. Debido a la alta toxicidad que presenta el amoníaco y los niveles de corrosión que puede provocar, se han buscado alternativas para seguir avanzando en el estudio de los *aluminos nitrurados* de una forma más barata y menos peligrosa, el resultado ha sido, en este caso, la aplicación de urea como aleante 2.1%p/p [9]. Otras líneas de investigación han llevado al estudio de aluminos pulvimetalúrgicos, con doble consolidación, aleados con titanio y compuesto de aluminio nitrurado, con idea de buscar nuevos caminos en la obtención de compactos más duros [10].

En todas las investigaciones relacionadas con el procesado de polvos metálicos, se concluye que el polvo resultante es muy sensible a la variación de los parámetros de molienda (Tabla I - 1), en los artículos revisados se realizaron moliendas durante 10 horas y refrigeradas con agua a 18°C.

Material	V. recip. (cm ³)	Relación de carga	Velocidad (rpm)	% ACP	Atmósfera	Diámetro bolas (mm)
AR Al - 1 [6, 8, 10]	1400	30:1	500	-	Vacío	4.65
AM Al-aire 1.5 [6]	-	-	-	1.5	Aire	-
AM Al-aire [6, 7]	-	-	-	3	Aire	-
AM Al-5%p/p AlN[10]	750	30:1	500	3	Vacío	4.65
AM Al S [10]	750	30:1	500	3	Vacío	4.65
AM Al-NH ₃ [6-8]	1400	30:1	500	3	NH ₃	4.65

Tabla I - 1 Parámetros de molienda mecánica

Una de las razones por la que estos materiales resultan mejorados mecánicamente, es debido, es que se consiguen tamaños de grano mucho menores, si lo compramos a métodos convencionales de afino de grano. Resulta ser una forma de afino de grano muy eficaz, con las consiguientes mejoras mecánicas y endurecimiento de los materiales [11]. Son muchos los parámetros que pueden influir al tamaño de grano, entre ellos, el ACP, el tiempo de molienda y la temperatura, son factores muy influyentes. Centrándonos en controlar la temperatura, uno de los métodos más novedosos que permite un incremento más ostensible de la estabilidad térmica y de las propiedades mecánicas es la molienda criogénica [12, 13], que resulta ser una técnica pulvimetalúrgica que tiene la ventaja de que a temperaturas extremadamente bajas en el medio de nitrógeno líquido, el cual suprime la recuperación y recristalización, lleva a la obtención de microestructuras de grano ultrafino y resulta ser una forma rápida de lograrlo.

Hay que diferenciar entre el tamaño de grano, que se obtiene en las partículas de polvo metálico después de la molienda mecánica, del tamaño de grano que se obtiene al finalizar la etapa de consolidación, el cual siempre es mayor, y resulta uno de los objetivos más interesantes mantener el tamaño de grano previo a la consolidación.

Material	C1(MPa)	S1	C2(MPa)	S2
AR Al - 1 [6, 8, 10]	210	650°C+1h	700	650°C+1h
AR Al - 2 [9]	850	650°C+1h	-	-
AM Al-aire 1.5 [6]	850	650°C+1h	1300	650°C+1h
AM Al-aire [6, 7]	850	650°C+1h	1300	650°C+1h
AM Al-5%p/p AlN[10]	850	650°C+1h	1300	650°C+1h
AM Al S [10]	850	650°C+1h	1300	650°C+1h
AM Al-Vacío [5, 8, 9]	850	650°C+1h	-	-
AM Al-NH3 [6-8]	850	650°C+1h	-	-

Tabla I - 2 Parámetros de consolidación y dureza de aluminios aleados mecánicamente

En 2005, Grupo de Metalurgia e Ingeniería de los Materiales, ETS de Ingenieros, de la Universidad de Sevilla han realizado compactos con un procesado previo al polvo de aluminio en molino attritor de alta energía. En uno de los trabajos [8], se parte de un polvo de aluminio comercial (AR Al), con un tamaño de partícula de 44 μ m, se utilizó un molino attritor vertical. Se utilizó una cantidad de 72g de polvo, para unas condiciones de molienda, y atmósfera de amoniaco MA Al-NH₃, y con atmósfera de vacío para otro de los materiales MA Al-Vacío. Para ambos se consiguió un tamaño de grano medio de 25nm medido en el polvo resultante; la consolidación se realizó mediante una compresión uniaxial (850MPa) y sinterizado posterior, durante una hora, a 650°C en vacío. Los resultados derivan en tamaño de grano, de la matriz de aluminio, entorno a 600nm para MA Al-Vacío, de grano ultrafino, y de 200nm para el caso de MA Al-NH₃ (Tabla I - 2), en este caso estamos en la frontera entre ultrafino y granos nanométricos, presumiblemente debido a que los compuestos nitrogenados reducen el crecimiento de grano. Se obtuvo para el caso de MA Al-NH₃ de 163 HB y 515 MPa (a 25°C), 306MPa (a 250°C) de tensión última de rotura (UTS) en ensayos de tracción; frente a, en el caso de MA Al-Vacío de 96 HB y 302 MPa UTS (a 25°C), 158MPa UTS (a 250°C). En la Tabla I - 3, se muestra la dureza de cada material.

Material	Propiedades mecánicas	
	ρ (g/cm ³)	HB
AR Al - 1 [6, 8, 10]	2.70	27
AR Al - 2 [9]	2.70	21
AM Al-aire 1.5 [6]	2.74	74
AM Al-aire [6, 7]	2.74	88
AM Al-5%p/p AlN[10]	2.80	114
AM Al S [10]	2.74	88
AM Al-Vacío [5, 8, 9]	2.71	96
AM Al-NH3 [6-8]	2.74	167

Tabla I - 3 Propiedades físicas y mecánicas

En otra investigación [9], dado el mayor grado de afino de grano conseguido por el amoniaco, se trata de utilizar urea como fuente de nitrógeno para la formación de compuestos AlN. En cuanto a las propiedades mecánicas se obtuvo 185 HB y 550 MPa UTS (a 25°C), 345MPa UTS (a 250°C). Estos valores de resistencia y dureza superan a los aleados con amoniaco.

Abordando la molienda mecánica a *temperaturas criogénicas*, existen diferentes trabajos que parten de un aluminio aleado con magnesio (Al 5083). Existen tres tipos de granos en estos materiales, unos granos que facilita la deformación plástica (coarse-grain (CG)), de un tamaño mayor; otros que aportan resistencia mecánica (ultrafine-grain (UFG)), con tamaños del orden de nanómetro; y los refuerzos cerámicos. Tanto CG como UFG forman una matriz metálica con diferentes aportaciones al comportamiento mecánico [12]. En el mejor de los casos se registró una resistencia de 713 MPa UTS, consolidados por compresión uniaxial y extrusión posterior, pero esto conlleva una gran pérdida de ductilidad, lo que hace que no sea un material de uso ingenieril, dada su poca tenacidad [13].

Para caracterizar estos nuevos materiales, y para poder predecir su comportamiento en servicio, se realizan *ensayos tribológicos*. Dado que, la dureza del material, el tamaño de grano, la resistencia mecánica y la estabilidad térmica son factores que intervienen en la capacidad de resistir al desgaste. Existen varios tipos de desgaste, y de cada tipo derivan unos mecanismos de desgaste, reconocibles por microscopía óptica o electrónica.

Dadas las mejoras, en cuanto al comportamiento mecánico y a la estabilidad térmica, se han realizado diversos estudios tribológicos a aluminios aleados mecánicamente con distintos parámetros de molienda y de consolidación, que se han comentado anteriormente. Se han realizado *ensayos de desgaste* del tipo pin-on-disk, con pin de acero, variando la temperatura de ensayo, la carga y los materiales en contacto. Varias líneas de investigación han estudiado el comportamiento tribológico del aluminio aleado mecánicamente con compuestos nitrurados, a partir de atmósfera de amoniaco (AM Al-NH₃), como norma general comparado con otro aluminio aleado mecánicamente.

Para caracterizar tribológicamente un material se debe definir su dureza, su resistencia al desgaste, resistencia al rallado (scracht) y comportamiento frente al rebote. Hay varios parámetros que gobiernan la caracterización del comportamiento frente a desgaste de estas aleaciones mecánicas, como:

- El coeficiente de rozamiento
- Etapa de rodaje
- La cantidad de ACP
- El volumen perdido
- Coeficiente de desgaste
- Los daños en el surco y su dimensión, la forma de las partículas de desgaste

Hay parámetros que tienen una tendencia común para estos compactos aleados mecánicamente a los que se les varía la cantidad de aleante, el %p/p de ACP, la composición de aleación, la atmósfera de molienda, y otros parámetros. *El coeficiente de rozamiento* tiene un comportamiento transitorio al inicio del ensayo, *etapa de rodaje* durante los primeros metros, que tiene como parámetros la carga y la temperatura, se estima que durante esta etapa se forma una capa tribológica estable de material que evita el contacto directo con el pin, lo cual hace a estos materiales más resistentes frente a desgaste [5, 7]. Esta etapa es más larga y proporcional a incrementos de temperatura, caso en el que aparece una segunda etapa transitoria de menor valor medio de coeficiente de rozamiento, cuya distancia puede llegar a 160m para ensayos de 200°C [6]. Las variaciones en cuanto a la carga no mantiene una tendencia clara, se observaron distancias de rodaje variables [5]. Se ha concluido que el coeficiente de rozamiento final, de los compactos de aluminio en contacto con pin de acero, no tiene una tendencia definida en relación al nivel de carga y se mantiene en valores entre 0.4-0.6 para ensayos secos; y entre 0.1-0.15 para los ensayos lubricados [5, 6, 10], pero si varía proporcionalmente con la temperatura de ensayo hasta valores de 0.84 en caso de ensayos secos para 200°C de temperatura [6, 10].

Se han realizado ensayos para aluminios aleados en atmósfera de aire, con *variación del % de ACP*, en concreto, para 1.5%p/p y 3%p/p de ACP (EBS). Los resultados mostraron un mejor comportamiento frente a desgaste por parte de los aleados con mayor cantidad de ACP. Se observó un nivel de carga normal aplicada umbral, para la cual hay un cambio de pendiente en cuanto a la tasa de desgaste, que es mayor respecto aumenta el nivel de ACP [6]. Este efecto no solo se limita a la cantidad de ACP, sino también, a la dureza del compacto, esto se ha determinado realizando ensayos lubricados para los cuales se ha visto una clara tendencia en cuanto a su nivel de dureza [7, 10].

Hay datos que demuestran una tendencia muy clara del *volumen perdido* variando la carga y la temperatura de ensayo, para casos lubricados. Resultó, que a mayor nivel de dureza y fracción en volumen de compuestos, el volumen perdido disminuye en proporción. Este volumen tiene divergencias en cuanto al método de estimación; cuando se obtiene a través del ancho del surco siempre es mayor que el obtenido por la diferencia de masa, diferentes trabajos convergen en que se debe a deformación plástica, flujo lateral de material o por la formación de capas de alúmina de diferente espesor, por tanto el surco es mayor al resultante exclusivamente por el desgaste [10]. Para las condiciones de contacto más severas es el aluminio aleado con 5%p/p de AlN el que resultó más resistente [10].

Otros compactos, nitrurados por atmósfera de amoníaco de AM Al-NH₃ han resultado ser los más resistentes para las condiciones de contacto más severas (Tabla I - 44 y Tabla I - 55). Donde se pueden ver *los coeficientes de degaste absolutos* (K).

Material ensayado a 1.23 N	K[mm ³ /m]20°C	K[mm ³ /m]100°C	K[mm ³ /m]200°C
AM Al-NH ₃	2.34·10 ⁻³	4.91·10 ⁻³	1.95·10 ⁻²
AM Al-aire	3.15·10 ⁻³	5.04·10 ⁻³	3.55·10 ⁻²

Tabla I - 4 Coeficiente de desgaste para ensayos secos a diferentes temperaturas y con 1.23 N

Material ensayado a 2.49 N	K[mm ³ /m]20°C	K[mm ³ /m]100°C
AM Al-NH ₃	4.08·10 ⁻³	1.16·10 ⁻²
AM Al-aire	5.73·10 ⁻³	1.46·10 ⁻²

Tabla I - 5 Coeficiente de desgaste para ensayos secos a diferentes temperaturas y con 2.49 N

No solo se comprueba por los valores del K, sino que para evaluar los mecanismos de desgaste se utilizaron *imágenes por microscopía electrónica de barrido (SEM)*, donde se describe un fuerte desgaste abrasivo, dada la formas de las partículas de desgaste y los surcos formados en la huella de desgaste. Una explicación para la resistencia contra el desgaste adhesivo se puede encontrar en la formación de una capa de transferencia estable que evita el contacto directo, y su espesor aumenta con el nivel de carga aplicada [7]. En los ensayos lubricados no se adhiere una capa de material al pin, tras el ensayo, y se advierte desgaste por deformación por contacto adhesivo, abrasión, oxidación de partículas de desgaste y delaminación, esto puede deberse a que el material bajo el pin se sale del surco con mayor facilidad [10]. En cuanto al rodaje, las partículas de desgaste al inicio de los ensayos son polvos finos que conforme avanza el ensayo comienzan a aparecer formas de compactas placas típicas de un desgaste abrasivo [5, 6].

Con la microscopía SEM se han evaluado los daños en los surcos, de manera que se ha determinado desgaste adhesivo, puesto que se forman zonas suavizadas y para niveles de contacto más severos aparecen grietas debidas a un contacto adhesivo de mayor importancia; además, se advierten hoyos en los surcos y microsurdos típicos de desgaste abrasivo [5-7, 10]. Para 2.49N de carga, en ensayos secos a temperatura ambiente se compara el nivel de desgaste para Al-NH₃ y para Al-Aire, el resultado es que para el caso del aluminio nitrurado se obtienen partículas de desgaste más pequeñas, signo de ser un material más resistente mecánicamente [5].

Otro tipo de aluminio aleado mecánicamente con níquel se ensayó, y al compararse con otro AM de aluminio sin níquel, se observó que no dejan una capa de transferencia en el pin de acero con lo que su resistencia al desgaste no se debe a una capa de transferencia estable que evita el contacto directo con el pin. Esto pone de relevancia que estos refuerzos de aluminio y níquel consiguen una mejora contra el desgaste [5].

Aunque se han abierto caminos interesantes, que mejoran las propiedades tribomecánicas, hay que seguir avanzando en la caracterización de estos materiales. No existe una variedad de ensayos suficiente, para elaborar un estudio estadístico y, así, definir el comportamiento tribomecánico de una forma fiable. Falta conocer de forma más completa las propiedades mecánicas.

En cuanto a propiedades tribológicas, los materiales que mejores propiedades tribomecánicas necesitan un estudio más amplio. Hay eventos, como el de rodaje, que aún no están debidamente definidos. Uno de los objetivos del AM es mantener el tamaño de grano que se consigue en el polvo metálico resultante, en cuanto a esto, no se ha indagado en variaciones de los parámetros que afectan a la molienda de forma extensa. Se ha variado, principalmente, la cantidad de ACP y la atmósfera de molienda. Con estas variaciones se ha conseguido llegar a, pasar de 25nm a 200nm en el tamaño de grano ya sinterizado. Por otro lado, se sabe que una mejora sustancial de las propiedades tribomecánicas depende fuertemente de la cantidad de refuerzos en volumen y de su homogeneidad. En cuanto a mecanismos de desgaste, se han detectado

umbrales de carga para los cuales cambia sus condiciones de desgaste y por tanto los mecanismos que gobiernan la pérdida de material.

Índice del capítulo I: Introducción

II.1. Introducción.....	1
--------------------------------	----------

Índice de tablas del capítulo I: Introducción

Tabla I - 1 Parámetros de molienda mecánica.....	3
Tabla I - 2 Parámetros de consolidación y dureza de aluminios aleados mecánicamente	4
Tabla I - 3 Propiedades físicas y mecánicas	4
Tabla I - 4 Coeficiente de desgaste para ensayos secos a diferentes temperaturas y con 1.23 N.....	6
Tabla I - 5 Coeficiente de desgaste para ensayos secos a diferentes temperaturas y con 2.49 N.....	7