

ÍNDICE

1	INTRODUCCION.....	1
2	BASES TEORICAS	3
2.1	CONCEPTOS BÁSICOS ACERCA DEL ALEADO MECANICO	3
2.1.1	DEFINICION, FUNDAMENTOS Y MECANISMOS DEL ALEADO MECANICO.....	3
2.2	TEORIA DEL REFORZAMIENTO DE METALES	5
2.2.1	POR PARTICULAS DE SEGUNDAS FASES	5
2.2.2	POR AFINO DE GRANO.....	6
2.3	ESTADO ACTUAL DEL PROCESADO POR A.M DEL AL DE PUREZA COMERCIAL.....	8
2.4	ADHESION DE POLVOS COMPACTADOS EN FRIO	9
2.5	EL PROCESO DE SINTERIZACION	10
2.5.1	NOMENCLATURA.....	10
2.5.2	EL CONCEPTO DE SINTERIZACION	11
2.5.3	SINTERIZACION EN ESTADO SÓLIDO	11
2.5.3.1	ESTADOS BÁSICOS	11
2.5.3.2	ETAPAS DE LA SINTERIZACION EN ESTADO SÓLIDO	12
2.5.3.3	MECANISMOS DE TRANSPORTE DE MASA	13
2.5.4	SINTERIZACION EN EST. SÓLIDO DE MEZCLAS DE POLVO....	14
2.5.5	SINTERIZACION EN FASE LIQUIDA, SFL.....	15
2.5.5.1	ASPECTOS BASICOS	15
2.5.5.2	SINTERIZACION EN FASE LIQUIDA PERSISTENTE, SFL- P...	17
2.5.5.3	SINTERIZACION EN FASE LIQUIDA TRANSITORIA, SFL – T	22
2.5.5.4	SINTERIZACION SUPERSOLIDUS	23
2.5.6	VENTAJAS E INCONVENIENTES DE SFL FRENTE A SFS.....	24
2.6	DIAGRAMA DE EQUILIBRIO AL-SI.....	25
3	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	28
3.1	TECNICAS DE CARACTERIZACION DEL POLVO	28
3.1.1	MUESTREO DEL POLVO	28
3.1.2	GRANULOMETRIA	29
3.1.3	FLUIDIMETRIA DEL POLVO.....	30
3.1.4	MEDIDA DE LA DENSIDAD DEL POLVO	31
3.1.4.1	DENSIDAD APARENTE.....	31
3.1.4.2	DENSIDAD DE GOLPEO.....	32
3.1.5	MORFOLOGIA DE LAS PARTICULAS	32
3.1.6	MICROESTRUCTURA.....	34
3.2	PROCESO PRIMARIO. MOLIENDA	35
3.2.1	DESCRIPCION DE UNA MOLIENDA.....	37
3.2.2	MEZCLADO DE LOS POLVOS	38
3.2.3	LIMPIEZA DE LA CARGA DE BOLAS	39

3.3	PROCESADO DEL POLVO POR CICLO SIMPLE DE PRENSADO Y SINTERIZACION.....	39
3.3.1	COMPACTACION DE LOS POLVOS.....	39
3.3.1.1	LUBRICACION EN PARED	41
3.3.1.2	DETERMINACION DE LA COMPRESIBILIDAD DE LOS POLVOS.....	41
3.3.1.3	DESCRIPCION DE UN PRENSADO.....	43
3.3.2	SINTERIZACION DE LOS COMPACTOS	43
3.4	MEDIDA DE LAS PROPIEDADES DURANTE Y DESPUÉS DEL PROCESADO PULVIMETALÚRGICO.	44
3.4.1	MEDIDA DE LAS DIMENSIONES	45
3.4.2	MEDIDA DE LA MASA DE LOS COMPACTOS.....	45
3.4.3	DENSIDAD APARENTE.....	45
3.4.4	DENSIDAD ABSOLUTA	45
3.4.5	DENSIDAD RELATIVA.....	46
3.4.6	MEDIDA DE LA DUREZA BRINELL DE LOS COMPACTOS	46
3.4.7	RESULTADOS DEL ENSAYO DE TRACCION	47
3.4.8	ENSAYO DE TRACCIÓN EN CALIENTE	50
3.4.9	CARACTERIZACION MICROESTRUCTURAL.....	50
3.4.9.1	MICROSCOPIA OPTICA	50
3.4.9.2	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	51
3.4.9.3	ANALISIS FRACTOGRAFICO DE LOS COMPACTOS	52
4	MATERIAS PRIMAS	53
4.1	ASPECTOS PRELIMINARES	53
4.2	MATERIAS PRIMAS. CARACTERIZACION	53
4.2.1	ALUMINIO	53
4.2.1.1	GRANULOMETRIA	54
4.2.1.2	OTRAS PROPIEDADES PULVIMETALURGICAS.....	55
4.2.1.3	COMPRESIBILIDAD DEL POLVO.....	56
4.2.2	CERA EN POLVO.....	56
4.2.3	SILICIO	57
4.2.3.1	GRANULOMETRIA	57
4.2.3.2	OTRAS PROPIEDADES PULVIMETALURGICAS.....	58
5	RESULTADOS Y DISCUSION.....	60
5.1	DESIGNACION DE LAS EXPERIENCIAS	60
5.2	PROCESADO PRIMARIO.....	62
5.2.1	MOLIENDAS.....	62
5.2.1.1	CONDICIONES OPERATIVAS	62
5.2.1.2	RENDIMIENTOS DE MOLIENDA	62
5.2.2	MEZCLADO	63
5.3	INFLUENCIA DEL PORCENTAJE DE ACP	64
5.3.1	GRANULOMETRÍA	64
5.3.2	DENSIDAD RELATIVA DE LOS COMPACTOS	66
5.3.3	DUREZA DE LOS COMPACTOS.....	67
5.3.4	PROPIEDADES A TRACCIÓN.....	69
5.3.5	MICROESTRUCTURA Y FRACTOGRAFÍA	74
5.3.5.1	MICROESTRUCTURA Y FRACTOGRAFÍA DEL 3 % ACP	74
5.3.5.2	MICROESTRUCTURA Y FRACTOGRAFÍA DEL 4 % ACP	76
5.3.5.3	MICROESTRUCTURA Y FRACTOGRAFIA DEL 5 % ACP	77

5.3.5.4	MICROESTRUCTURA Y FRACTOGRAFÍA DEL 7 % ACP	78
5.3.6	ENSAYO DE TRACCIÓN EN CALIENTE	79
5.4	INFLUENCIA DEL SILICIO	81
5.4.1	COMPRESIBILIDAD DEL POLVO.....	81
5.4.2	DENSIDAD RELATIVA DE LOS COMPACTOS	82
5.4.3	DUREZA DE LOS COMPACTOS.....	83
5.4.4	PROPIEDADES A TRACCIÓN.....	85
5.4.5	MICROESTRUCTURA Y FRACTOGRAFÍA	87
5.4.6	ENSAYO DE TRACCIÓN EN CALIENTE	91
6	CONCLUSIONES.....	93
6.1	EFFECTO DEL PORCENTAJE DE AC.P	93
6.2	EFFECTO DE LA ADICION DE SILICIO EN LA MOLIENDA DE POLVO CON 4 % DE ACP	94
6.3	EFFECTO DE LA ADICION DE SILICIO MEDIANTE MEZCLA CON POLVO DE 4 % ACP	95
7	CAPÍTULO	96

1.1 INTRODUCCION

Hoy en día, es continua la investigación de nuevos materiales para aplicaciones industriales. En concreto, la industria automovilística precisa cada vez más reducir costes de fabricación, así como el consumo de los vehículos. Es por esto que se usan materiales ligeros como el aluminio.

Hace medio siglo que el Al viene utilizándose a gran escala en la industria. Este material destaca por sus propiedades físicas y mecánicas como baja densidad (tres veces inferior a la del acero), elevada resistencia a la corrosión, aceptable resistencia mecánica a temperatura ambiente y facilidad de moldeado entre otras. Además, es de los elementos metálicos más abundantes del planeta. Sin embargo, para que el aluminio pueda reemplazar a los materiales férreos dentro de la industria, es preciso mejorar sus propiedades. Así por ejemplo en la aeronáutica se necesitan materiales ligeros pero resistentes a elevadas temperaturas, condición que no cumple el Al, puesto que a unos 100 °C deja de ser resistente.

Las primeras investigaciones de aluminio resistentes a alta temperatura, datan de los años 40 cuando Irmann [1,2] introduce el SAP (Al-Al₂O₃). Se han desarrollado otras aleaciones endurecidas por dispersión de óxidos como el TD-Ni [3] (ThO₂-Ni) y más recientemente las superaleaciones de níquel endurecidas por dispersión conjunta de compuestos intermetálicos y óxidos mediante aleado mecánico [4,5,6].

Para solventar el problemas de la baja resistencia a alta temperatura de materiales de base Al, es necesario que en la matriz de aluminio haya fases refractarias, nanométricas, termodinámicamente estables y bien distribuidas, es decir, aleaciones de Al endurecidas por dispersión. En contra, las aleaciones de aluminio endurecidas por precipitación (como las series 2xxx), dejan de tener resistencia a unos 200 °C, cuando

ocurre transformación de las fases metaestables coherentes con la matriz a la fase de equilibrio θ (Al_2Cu), entonces el material se reblandece y queda sobremadurado.

El aleado mecánico (AM) es un proceso que permite obtener aleaciones metálicas endurecidas por dispersión. El proceso de aleado mecánico, empleado inicialmente por las superaleaciones de níquel [4] se ha extendido a otros metales, en particular al Al [7,8,9]. Durante el aleado mecánico, las partículas de polvo se someten a procesos continuos de deformación, fractura y soldadura, lo que origina en el caso de moler polvos de Al, que las capas de óxidos que recubren las superficies de las partículas, sean fragmentadas e incorporadas en el interior de cada una de ellas. La molienda de los polvos se realiza en presencia de un lubricante o agente controlador del proceso (ACP), el cual previene la excesiva soldadura de las partículas de polvo que se da durante la molienda de éstos, estableciéndose un equilibrio dinámico entre los procesos de fractura y soldadura de las partículas, también el carácter orgánico de este lubricante va a dar lugar a precipitados submicroscópicos de carbono y oxígeno, quedando incorporados en el interior de las partículas de polvo. Es posible mediante el aleado mecánico obtener aleaciones de componentes inmiscibles en estado líquido o con gran diferencia entre sus puntos de fusión.

A través del AM, el aluminio se refuerza con una diversidad de precipitados submicroscópicos tales como la alúmina, carburo de silicio, carburo de aluminio, nitruro de aluminio y otros. Sin embargo, el reforzamiento de los polvos de aluminio es más efectivo cuando se introducen dichos dispersoides a través de reacción directa del aluminio con su medio, antes que por una molienda puramente mecánica de la mezcla aluminio más compuestos cerámicos [10].

El presente trabajo tiene como propósito continuar la línea de investigación existente en el Departamento, basada en aumentar los escasos alargamientos ante la rotura que poseen este tipo de materiales preparados a partir de polvo de aluminio aleado mecánicamente. Se pretende además profundizar en el comportamiento de estos materiales al variar el porcentaje de ACP.

Debido a la importancia de ésta característica en los materiales requeridos hoy en día, apoyándonos en estudios precedentes [11] se procede a seguir la siguiente línea de estudio:

- Obtener aleaciones de Al molido añadiendo diferentes porcentajes de ACP para determinar composiciones óptimas en lo referente a resistencia-alargamiento.
- Añadir a la mejor solución anterior diferentes porcentajes de silicio con objeto de conseguir un aumento en la ductilidad de dichos materiales sin repercutir demasiado en su resistencia a tracción.

2.1 CONCEPTOS BÁSICOS ACERCA DEL ALEADO MECANICO

Existen ciertas aleaciones, resultado de la combinación de metales u otros elementos o compuestos que pueden ser muy difíciles o imposibles de realizar mediante procedimientos tradicionales, es decir, fusión y posterior solidificación. En el caso de dos metales con muy distinto punto de fusión se nos presenta esta dificultad. En los últimos años se ha desarrollado otro método de obtención de materiales compuestos de base metálica, que subsana las limitaciones del procedimiento convencional. El aleado mecánico (mechanical alloying) se utiliza para crear composites de metales y partículas de segunda fase, tales como carburos, nitruros, óxidos y otras, que son muy difíciles o imposibles de realizar por otros medios.

2.1.1 DEFINICION, FUNDAMENTOS Y MECANISMOS DEL ALEADO MECANICO

El aleado mecánico es un medio de producción de polvos compuestos con microestructuras controladas extremadamente finas.

Fue desarrollado como un medio para superar los dos inconvenientes en la obtención de aleaciones por la pulvimetalurgia tradicional, a saber, las desventajas del mezclado de polvos y las dificultades de los polvos ultrafinos.

Se descubrió que, cuando ciertas combinaciones de metales eran molidas juntas, en ausencia de un lubricante, tendían a formar compuestos metálicos. Por otra parte,

polvos duros como el carburo de wolframio que, normalmente, no forman compuestos, pueden alearse para formar una solución sólida con un polvo blando como el cobalto mediante molienda en un molino de bolas.

A fin de acelerar la formación de los materiales metálicos, eliminar la dependencia de la homogeneidad final del polvo del tamaño inicial de mismo y evitar los peligros de los polvos finos, se necesitaba un molino de mayor energía que los convencionales de bolas.

En un molino de alta energía las partículas de polvo metálico son repetidamente aplanadas, fracturadas y soldadas de nuevo. Cada vez que dos bolas de acero colisionan, atrapan partículas de polvo entre ellas. La fuerza del impacto deforma las partículas y crea nuevas superficies de átomos. Como tales superficies se oxidan pronto, la operación de molienda, en la mayoría de los casos, se realiza en atmósfera de nitrógeno o de gas inerte, o en condiciones de vacío.

En las primeras etapas del proceso, el polvo metálico es todavía bastante blando, y su tendencia es a soldarse para formar grandes partículas. Como consecuencia se genera una distribución amplia de tamaños de partículas, algunas 2 y 3 veces mayores en diámetro (10 veces en volumen) que las partículas originales. Conforme el proceso de molienda continua, las partículas se endurecen y, su habilidad para oponerse a la deformación sin fracturarse, disminuye.

Las partículas compuestas que se forman por soldadura de partículas más pequeñas tienen una estructura en capas. Aunque hay pocos cambios en tamaños de partícula después de alcanzado el equilibrio entre la soldadura y la fractura, la estructura de las partículas se refina constantemente.

Hay una ligera tendencia a la disminución de la velocidad de afinamiento de la estructura interna después de un período grande de procesado debido al endurecimiento progresivo de las partículas. La dureza es el resultado de la acumulación de la energía de deformación. Finalmente se alcanza un valor de dureza constante, denominado *dureza de saturación*.

Sorprendentemente, hay poca contaminación en la molienda por el hierro de las bolas de acero. En el curso de la molienda las bolas llegan a recubrirse de una capa de los metales molidos, de forma que esta capa y el polvo libre que es atrapado en cada colisión absorben la mayor parte de la energía que se pone en juego en la colisión impidiendo la abrasión de la superficie de las bolas.

En cuanto a sus posibilidades, el aleado mecánico puede producir partículas compuestas con estructura interna homogénea. El valor de este proceso es evidente cuando se pretende hacer una aleación que no puede ser realizada por ningún otro medio.

El aleado mecánico se desarrolló primero para añadir a las aleaciones, ciertas fases (óxidos) que son, generalmente, insolubles en líquidos. Puede ser considerado como un modo de formar una dispersión de cualquier fase insoluble en líquido dentro de un metal o una aleación estipulada de un polvo metálico bastante más dúctil.

Otras posibilidad del aleado mecánico es, además de mejorar la homogeneidad, posibilitar que la distribución de fases y el tamaño de grano se reduzca al orden de los nanómetros (nanocristalinidad). Esto da lugar a una destacada gran densidad de intercaras que pueden ser sintetizadas por otros métodos. Las propiedades de estos materiales pueden ser utilizadas directamente o bien ser empleadas como precursores para formar fases de equilibrio con una singular microestructura.

Se han preparado aleaciones reforzadas por dispersión de alúmina para lograr una distribución más uniforme de las dispersiones con respecto a las mismas aleaciones preparadas por simple mezcla de Al más óxido de aluminio. Sin embargo, debido a la tendencia pronunciada de aluminio a la soldadura en frío, se ha debido emplear en la molienda un agente controlador del proceso (A.C.P.), cuya descomposición, da lugar a la formación de dispersoides de alúmina y de carburo de aluminio, que también contribuyen a la mejora de las propiedades de los materiales aleados mecánicamente, las cuales son superiores a las obtenidas por otros métodos.

Existen ya un gran número de aplicaciones potenciales para el proceso de aleado mecánico. Sin embargo, con respecto a una mayor comercialización, es importante bajar los costes de producción, que parece ser el principal inconveniente para la ampliación tecnológica de las aplicaciones. La solución de estos problemas requerirá, por otro lado, una profunda comprensión de los mecanismos que determinan la formación de la aleación.

2.2 TEORIA DEL REFORZAMIENTO DE METALES

El reforzamiento, en este caso, ocurre tanto por la presencia de partículas de segundas fases (Al-Fe) como por el afino de grano producido en la molienda.

2.2.1 POR PARTICULAS DE SEGUNDAS FASES

El reforzamiento producido por una segunda fase insoluble y finamente dispersa en una matriz metálica se conoce como *endurecimiento por dispersión* [12]. Un fenómeno de reforzamiento muy similar, el *endurecimiento por precipitación o endurecimiento por envejecimiento*, [13] se produce por tratamiento y envejecimiento de una aleación en la que una segunda fase es una solución sólida a elevada temperatura pero precipita al enfriarse y envejecerse a temperatura más baja.

Para que el envejecimiento ocurra, la segunda fase debe ser soluble a elevada temperatura pero ha de tener una solubilidad menor al disminuir la temperatura. Por el contrario, la segunda fase en los sistemas endurecidos por dispersión, tiene muy poca solubilidad en la matriz, incluso, a elevadas temperaturas.

El requerimiento de la solubilidad decreciente con la disminución de temperatura, da lugar a una limitación en el número de sistemas posibles endurecidos por precipitación. Por el contrario es factible, al menos teóricamente, un número casi infinito de sistemas de aleaciones endurecidas por dispersión, mezclando polvos

metálicos muy finamente divididos y partículas de segunda fase (óxidos, carburos, nitruros, boruros, etc.) y procesándolos por vía pulvimetalúrgica.

Una ventaja adicional del método de endurecimiento por dispersión es que estos sistemas son estables térmicamente a muy altas temperaturas. Estas aleaciones son mucho más resistentes a la recristalización y al crecimiento de grano que las aleaciones monofásicas, debido a las partículas de segunda fase finamente dispersas.

El grado de reforzamiento resultante de las partículas de segunda fase depende de la distribución de las partículas en la matriz dúctil. Además de la forma, la dispersión de la segunda fase puede describirse por la especificación de la proporción en volumen, diámetro medio de partícula y espaciado medio interparticular.

Se han comprobado varios mecanismos mediante los cuales los dispersoides pueden actuar como barreras a las dislocaciones. Por un lado se comportan como fuertes e impenetrables partículas no coherentes a través de las cuales las dislocaciones sólo pueden moverse por cambios agudos de la curvatura de la línea de dislocaciones. Por otro lado, cuando las dislocaciones pueden pasar, las partículas de segunda fase actúan, tanto las coherentes como las no coherentes, haciendo que los niveles de tensión estén muy por encima de los requeridos para mover las dislocaciones a través de sólo la fase matriz.

Para que una dislocación supere en su movimiento a una partícula, pueden ocurrir dos fenómenos. Esta última puede ser cortada por la dislocación cuando las partículas son pequeñas o/y blandas, o bien pueden resistir el corte y forzar a la dislocación a rodearla.

2.2.2 POR AFINO DE GRANO

La presencia de límites de grano tiene un efecto adicional sobre el comportamiento y la deformación del material, ya que sirven de barreras al movimiento de las dislocaciones. Según consideraciones puramente geométricas, los límites de grano han de proporcionar un mayor endurecimiento que los defectos lineales (dislocaciones) o puntuales (átomos soluto), puesto que la interacción del defecto superficial (límite de grano) con el plano de deslizamiento de la dislocación, es una línea en vez de un punto. Con esto se impide el movimiento de la dislocación a lo largo de toda la superficie de deslizamiento.

Los límites de grano son obstáculos insalvables para las dislocaciones, siendo imposible para estas saltar de un grano a otro. Así, se produce un apilamiento de dislocaciones sobre el límite de grano, que puede generar una concentración de tensiones suficiente como para activar una fuente de dislocaciones, Fig 2.1.

Si se supone que τ^* es la tensión requerida para activar las dislocaciones situadas a una distancia r del límite de grano, la concentración de tensiones aumenta con el número de dislocaciones en el apilamiento. Este número será mayor mientras más lo sea el tamaño de grano. Así pues, la activación de dislocaciones en el grano adyacente ocurre cuando:

$$\tau^* = \frac{(\tau_a - \tau_0)}{2} \sqrt{\frac{d}{r}} \quad (2-1)$$

donde:

τ_a ≡ tensión aplicada

τ_0 ≡ tensión intrínseca resistente al movimiento de las dislocaciones

d ≡ tamaño de grano

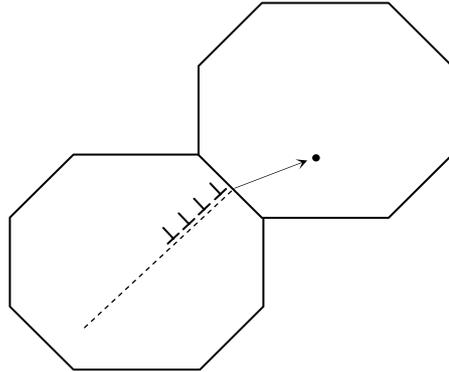


Fig 2.1 Apilamiento de dislocaciones en un límite de grano, y fuente de dislocaciones generada en el grano contiguo.

Ordenando términos en la ecuación anterior:

$$\tau_a = \tau_0 + 2\tau^* r^{1/2} d^{-1/2} = \tau_0 + k_y' d^{-1/2} \quad (2-2)$$

En función del límite elástico, quedaría:

$$\sigma_{ys} = \sigma_0 + k_y d^{-1/2} \quad (2-3)$$

A esta ecuación se le conoce con el nombre de Hall-Petch, y predice que el límite elástico en un material policristalino aumenta proporcionalmente con la raíz cuadrada de la inversa de su tamaño de grano. Es decir, si el tamaño de grano es grande, también lo será la concentración de tensiones en el grano adyacente y, por tanto, la tensión que es necesario aplicar para activar el flujo en este grano será relativamente pequeña. Mientras mayor sea el valor de k_y , mayor será el endurecimiento producido en el material. El elevado número de sistemas de deslizamiento del aluminio (fcc) hace que su k_y valga $0.068 \text{ MN/m}^{3/2}$.

Conrad ha demostrado claramente que σ_0 puede dividirse en dos componentes: σ_{ST} , la cual no es sensible a la temperatura sino a la estructura, y donde las interacciones dislocación-dislocación, dislocación-precipitado y dislocación-átomos de soluto son importantes; y σ_T , la cual es fuertemente sensible a la temperatura y está relacionada con la tensión de Peierls. El límite elástico de un material puede entonces ser expresado como:

$$\sigma_{ys} = \sigma_T + \sigma_{ST} + k_y d^{-1/2} \quad (2-4)$$

donde:

- σ_T ≡ efecto de la tensión de Peierls. Del orden de corto alcance ($<10\text{\AA}$)
 σ_{ST} ≡ efecto del campo de tensiones de las dislocaciones. Del orden de largo alcance (100-1000 \AA)
 $k_y d^{1/2}$ ≡ efectos del tamaño estructural. Del orden de muy largo alcance ($>10^4\text{\AA}$)

El uso universal de la relación de Hall-Petch para caracterizar el comportamiento de una aleación metálica se debe hacer con precaución, ya que otras ecuaciones pueden, algunas veces, describir mejor la relación tamaño microestructural-fortalecimiento observado.

Como se ha indicado, los límites de grano son barreras muy efectivas para el movimiento de las dislocaciones. Sin embargo, sólo en materiales con tamaños de grano fino ($\leq 5\ \mu\text{m}$), los límites de grano aumentan de un modo importante la resistencia del material. También hay que considerar que los límites de cristalita son, en general, menos efectivos en el endurecimiento que los límites de grano.

2.3 ESTADO ACTUAL DEL PROCESADO POR AM DEL AL DE PUREZA COMERCIAL

El aleado mecánico (A.M.) es un proceso de molienda de alta energía mediante el cual partículas de polvos metálicos se deforman intensa y repetidamente, dando lugar a un aleado íntimo. Pueden producirse, de esta manera, polvos metálicos composites con una fina microestructura [14]. Esta técnica fue desarrollada originalmente por Benjamin [15] para obtener superaleaciones de base níquel endurecidas por dispersión de óxidos y de compuestos intermetálicos. Posteriormente se ha usado también este procedimiento para producir aluminio (A.M.), por molienda de polvos de aluminio en presencia de aditivos, tales como el negro de humo [16], conocidos por "agentes controladores del proceso" (ACP), los cuales establecen un equilibrio entre las tendencias opuestas, a la fractura y a la soldadura, de las partículas. En metales dúctiles, estos aditivos impiden el excesivo engrosamiento de las partículas por soldadura y, a mismo tiempo, reaccionan con el aluminio, bien durante la molienda o tras un tratamiento térmico subsiguiente de desgasificado, introduciendo finos dispersoides (Al_2O_3 y Al_4C_3) en la matriz [17]. Las propiedades de los materiales específicos obtenidos por (A.M.) dependen grandemente de las condiciones experimentales (tipo de molienda, aporte energético, naturaleza y cantidad del ACP, atmósfera, etc.).

Las características generales y los mecanismos del (A.M.) han sido descritos [18]. Las partículas de polvos de Al (A.M.) son duras y sus superficies están cubiertas por capas de óxidos e hidróxidos. Esto origina grandes dificultades en el proceso de consolidación, es decir, en la fabricación de piezas y componentes. Para conseguir una fuerte adhesión entre las partículas, es necesario romper y desprender estas capas superficiales. Esto precisa del empleo de procedimientos que produzcan un alto grado

de deformación. Por ello, la consolidación suele efectuarse mediante trabajo en caliente (generalmente, extrusión en caliente) como la etapa principal del proceso [19].

En nuestro laboratorio se ha desarrollado un procesado alternativo de consolidación que elimina la utilización de una etapa final de deformación o extrusión en caliente del producto. Los polvos de Al (A.M.), eventualmente sin desgasear, se procesan por un procedimiento pulvimetalúrgico consistente en un ciclo de prensado en frío y sinterización en vacío. Este método de consolidación puede ser de interés en la fabricación de grandes series de piezas pequeñas, típicas en la industria del automóvil.

2.4 ADHESION DE POLVOS COMPACTADOS EN FRIO

La aportación de Easterling [20] demostrando que se pueden formar uniones metálicas en los contactos refuerza la idea de que la adhesión se produce como consecuencia de interacciones físico-químicas en las superficies de contacto.

Cuando la masa de polvos metálicos se vierte en el interior de la matriz con el fin de efectuar el prensado, las partículas descansan unas sobre otras a través de los puntos de contacto, usualmente asperezas. Al comenzar a aplicar presión, los contactos habrán de soportar dicha presión además del propio peso de los polvos. Casi desde el primer momento, se presenta una deformación plástica en los contactos más desfavorables [21] que comporta un crecimiento de las áreas de transmisión de esfuerzos.

Conforme la presión aumenta, la deformación de las asperezas permite el acercamiento de las partículas, dando lugar a la aparición de nuevos puntos de contacto. En el desarrollo de estas áreas de contacto juegan un importante papel tanto la geometría de las partículas como sus características elastoplásticas.

El posibilitar que se pongan en contacto íntimo las partículas a través de áreas suficientemente extensas, sin embargo, no significa necesariamente que se vaya a conseguir una alta adhesión. La presencia de capas de óxidos y gases absorbidos dificultan el verdadero contacto metal-metal, y las uniones producidas serán débiles.

La eliminación de los óxidos superficiales mediante un tratamiento de reducción química beneficia, en cualquier caso, la obtención de un compacto de alta resistencia.

La deformación plástica de las asperezas y de las zonas de contacto conlleva, además del acercamiento de las partículas, un endurecimiento por deformación local que requiere mayores compresiones para proseguir la deformación, que ahora se va generalizando a la totalidad de la partícula.

En resumen, la adhesión durante el prensado, sin dejar de reconocer que en alguna medida pueda cooperar el enganche mecánico, puede explicarse como el resultado de la formación de unas uniones de naturaleza físico-química entre las partículas a través de las áreas de contacto. Partículas de forma irregular y de diferentes tamaños promueven mayor cantidad de contactos por lo que dan lugar a compactos más resistentes. Del mismo modo, materiales blandos y de bajo módulo de elasticidad

favorecen la adhesión. Las asperezas limitan la formación de amplias zonas de contacto, pero más importante que su presencia en sí, es su distribución de tamaños y agudeza: cuanto más homogéneas y menos agudas sean las asperezas, más se favorece la adhesión. La existencia, por último, de capas superficiales de óxidos o gases absorbidos disminuye en gran medida las resistencias que pueden alcanzarse, debiendo, por consiguiente, eliminarse mediante un tratamiento.

En el presente trabajo se estudia el comportamiento con la presión del polvo de Al y Si. El objetivo es mejorar las propiedades mecánicas del Al AM mediante una mejor unión de las partículas de metal a través de la formación de fases líquidas durante la sinterización. Para ello, se han mezclado ambos polvos y aleado mecánicamente buscando la homogeneidad de las partículas.

2.5 EL PROCESO DE SINTERIZACION

2.5.1 NOMENCLATURA

A lo largo de este trabajo se hará uso de una serie de términos relativos al fenómeno de sinterización, que conviene ser aclarados.

La **densidad aparente** (d_a) es la masa por unidad de volumen. Con frecuencia, es expresada como una fracción o porcentaje de la densidad teórica a la que se denomina **densidad relativa**, (D). Alternativamente, la **porosidad** (ε) es la fracción de espacio vacío en el compacto. Por definición, la densidad relativa + la porosidad debe ser igual a la unidad,

$$\varepsilon + D = 1 \quad (2-5)$$

La **densidad en verde** (d_v) se refiere a la condición tras prensado, pero, no sinterizado de un compacto de polvo. Por tanto, la **porosidad en verde** (ε_v) corresponde al espacio vacío inicial antes de la sinterización. La **densidad teórica** o **absoluta** (d_t) corresponde a la densidad de un sólido libre de poros. Para una mezcla de dos fases, la densidad absoluta del sólido puede ser estimada a partir de las densidades de los constituyentes como sigue:

$$d = \frac{d_1 d_2}{x_1 d_2 + x_2 d_1} \quad (2-6)$$

Donde x es la fracción en peso de cada constituyente, y d_1 y d_2 son las densidades teóricas de los constituyentes. La densificación es un concepto útil al estudiar sistemas que sinterizan por fases líquidas, SFL, especialmente cuando comparamos sistemas de diversas densidades teóricas o porosidades iniciales. La **densificación** (ψ), según German^[1], es el cambio en porosidad desde la condición en verde debida a la sinterización, dividida por la porosidad inicial:

$$\psi = \frac{\varepsilon_v - \varepsilon_s}{\varepsilon_v} \quad (2-7)$$

Donde los subíndices v y s representan las condiciones en verde y sinterizada, respectivamente. Ya que la densificación es adimensional, frecuentemente, se expresa como un porcentaje. Una densificación del 100%, corresponde a un compacto el cual ha sinterizado a la densidad teórica.

La **contracción** se refiere a la disminución en las dimensiones lineales, mientras que **expansión** se refiere al aumento en dimensiones. Dos medidas frecuentemente aplicadas a la SFL son los **cambios dimensionales normalizados** (o movimientos) lineal y volumétrico, $\Delta L/L_0$ y $\Delta V/V_0$ los cuales son normalizados por la longitud o volumen inicial, respectivamente.

Las variaciones en densidad en un compacto P/M son comunes. La compactación del polvo en matrices rígidas conduce a densidades en verde anisotrópicas, con gradientes en dirección radial y axial. Aquí, las variaciones en la densidad en verde serán ignoradas.

2.5.2 EL CONCEPTO DE SINTERIZACION

La masa de polvo metálico, que se ha compactado mediante presión, resulta frágil debido al débil enlace entre las partículas. Para remediarlo se recurre a la sinterización, que consiste en calentar la masa de polvo a temperatura inferior a su punto de fusión (temperatura de sinterizado, T_s (K) = 2/3 a 4/5 de temperatura de fusión, T_f (K)), durante el tiempo suficiente para que las partículas se suelden y el componente resultante, muchas veces poroso, adquiera resistencia mecánica.

Termodinámicamente es lógico que el sistema evolucione hacia un sistema compacto, ya que la masa de polvo, debido a la gran cantidad de intercaras, tiene exceso de energía libre, la cual tenderá a eliminarse cuando las condiciones lo permitan. Estas condiciones se presentan precisamente en el proceso de sinterización. Por otra parte, desde el punto de vista cinético, la movilidad atómica en estado sólido es función de la temperatura. Por lo tanto, para que las partículas de polvo puestas en contacto se sintericen es necesario que los átomos estén animados de cierta movilidad lo que se consigue aumentando la temperatura del sistema, produciéndose así más zonas de contacto.

2.5.3 SINTERIZACION EN ESTADO SÓLIDO

2.5.3.1 ESTADOS BÁSICOS

La fuerza que promueve el proceso de sinterización en estado sólido es la disminución de la energía libre del sistema, que resulta de:

- Disminución del área superficial específica debido al crecimiento de las áreas de contacto interpartícula.

- Disminución de la porosidad y/o la esferoidización de los poros.
- Eliminación de la concentración de defectos cristalinos (defectos puntuales, dislocaciones) en la masa de polvos, que resultan de los procesos de fabricación.
- En sistemas multicomponentes, eliminación de estados de no-equilibrio debido a la solubilidad sólida mutua (homogenización de gradientes de concentración) o reactividad química, caracterizados por las energías libres de solución o formación de compuestos, respectivamente.

2.5.3.2 ETAPAS DE LA SINTERIZACION EN ESTADO SÓLIDO

El proceso de sinterización puede ser dividido en tres etapas, Fig 2.2:

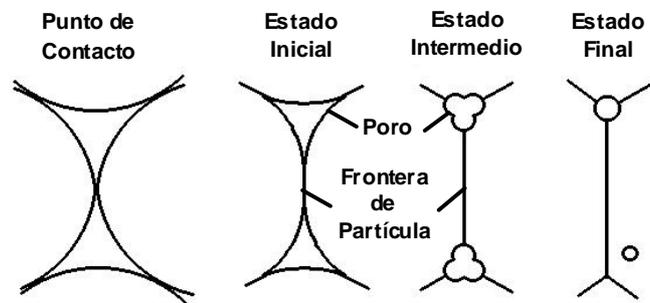
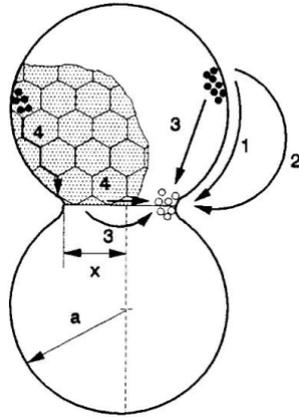


Fig 2.2 Diagrama que ilustra las tres etapas de sinterización, partiendo del contacto puntual de las partículas.

- **Primera etapa.** Los contactos interpartícula son transformados a puentes, llamados cuellos. Antes de la sinterización, los contactos existen en la forma de microplanos, en lugar de puntos de contacto, y cuya magnitud depende de la presión de compactación. De acuerdo a modelos experimentales [23] el cuello crece siguiendo una ley exponencial en el tiempo. Durante esta etapa las partículas permanecen en forma discreta. Límites de grano son, normalmente, formados entre dos partículas adyacentes en el plano de contacto.
- **Etapa intermedia.** Cuando el crecimiento del cuello excede un valor crítico las partículas individuales comienzan a perder su identidad. Una red coherente de poros es formada y ocurre el crecimiento de granos, que resultan en una nueva microestructura. La porosidad es básicamente abierta, es decir, conectada con la superficie. La mayor proporción de contracción tiene lugar en esta etapa.
- **Etapa final.** Entre 90 y 95% de la densidad teórica, la porosidad se vuelve cerrada y los poros aislados tienden a ser esféricos. En los casos, donde los gases creados no pueden difundir a través del compacto ellos quedarán atrapados en los intersticios o poros, y una densificación posterior será imposible tan pronto como la presión del gas alcance el equilibrio con la presión debida a la tensión superficial. Pero, si los poros están, esencialmente, vacíos (sinterización en vacío) o, si, los gases atrapados pueden, fácilmente, difundir por la matriz sólida, una densificación adicional puede ocurrir aunque más lenta.

2.5.3.3 MECANISMOS DE TRANSPORTE DE MASA

Hay diversos caminos posibles para el transporte de masa durante la sinterización. Las dos principales categorías son transporte superficial y transporte volumétrico, Fig 2.3. Aunque ambos contribuyen a la adhesión entre las partículas, el último es el responsable de la densificación durante la sinterización.



1. **Difusión Superficial**
2. **Evaporación-Condensación**
3. **Difusión volumétrica**
4. **Difusión por límites de grano**

Fig 2.3 Posibles mecanismos de sinterización en el cuello interparticular (a = radio de la partícula, x = radio del cuello).

Los procesos de transporte superficial más comunes son: difusión superficial y evaporación-condensación. Materiales sometidos a alta presión de vapor o aquellos que forman especies volátiles por reacción con la atmósfera de sinterización son candidatos para procesos controlados por evaporación-condensación. Una pérdida de peso (a un nivel mayor que el medido por evaporación de contaminantes superficiales) es un indicativo del mecanismo evaporación-condensación. Para muchos materiales la contribución de transporte de la fase vapor es tan pequeña que puede ser ignorada. La difusión superficial, también, produce una pérdida de área superficial durante el crecimiento del cuello interparticular, pero, es insuficiente para inducir contracción o densificación. Este mecanismo contribuye al inicio de la sinterización y a la bastedad microestructural en muchos materiales, especialmente, aquellos con baja energía de activación para la difusión superficial. Los procesos de transporte superficial están asociados al suavizado de los poros y migración atómica durante las últimas etapas de la sinterización.

En materiales amorfos el mecanismo de sinterización es, usualmente, flujo viscoso. Mientras que, los materiales cristalinos densifican por procesos de transporte volumétrico, a saber, difusión a través de límite de grano, difusión volumétrica, y flujo plástico. Las vacantes migran desde los poros a través de la red o lo largo de fronteras de partícula, resultando en un flujo reverso de masa hacia los poros. La densificación sucede debido a que las vacantes son eliminadas en las fronteras interpartículas, dislocaciones, fronteras de fase, u otras interfaces microestructurales. Mientras más brusco sea el contorno de los poros, más grande, será la velocidad de emisión de vacantes, y, por tanto, en mayor rapidez de la sinterización. Normalmente, la difusión volumétrica es activa en muchos sistemas, pero, la energía de activación más baja para la difusión por límite de grano hace que ésta domine en muchos casos. En muchos materiales, la difusión por límite de grano está activa durante todo el ciclo de

sinterización. La frontera interpartícula provee un camino de flujo efectivo. El flujo plástico es favorecido durante el calentamiento hasta la temperatura de sinterización y comprende tanto trepado (climb) de dislocaciones (vía eliminación de vacantes) como deslizamiento de dislocaciones. Éste es sólo un proceso transitorio durante la sinterización.

El proceso de transporte real es una combinación de estos mecanismos individuales. Además, eventos cooperativos son requeridos para evitar acumulación de masa o vacantes a microestructuras específicas. Adicionalmente, la difusión de masa a lo largo de una frontera de grano requiere de una redistribución de átomos a lo largo de la superficie, por cooperación de la difusión superficial. Por tanto, la sinterización comprende múltiples mecanismos que se turnan el dominio durante su desarrollo.

2.5.4 SINTERIZACION EN ESTADO SÓLIDO DE MEZCLAS DE POLVO

La sinterización de mezclas de polvos puede ocurrir con o sin la presencia de una fase líquida, y en la sinterización en estado sólido con o sin solubilidad sólida de los componentes. En estos sistemas muchas respuestas son posibles, dependiendo de los atributos físicos y químicos de la mezcla. En materiales composites densificaciones diferenciales pueden surgir, especialmente, cuando una fase es inerte y no sinteriza. En tales casos, la densificación global es retardada y la contracción local alrededor de la fase inerte puede agrietar la matriz. Los gradientes de concentración química dominan la sinterización si hay solubilidad entre los polvos mezclados. Dependiendo de la solubilidad y difusividad, la expansión podría surgir durante el calentamiento o formarse aleaciones a través de la homogenización difusional.

La racionalización de los diversos fenómenos de sinterización de mezcla de polvos depende tanto de factores físicos como químicos. Los factores físicos implican a la , composición, homogeneidad y densidad en verde. Las interacciones químicas en la mezcla de polvos, usualmente, dominan durante el calentamiento. En una mezcla binaria, dos polvos A y B son intermezclados, siendo la cantidad de B (material base) mayor al de A (aditivo).

En la sinterización en estado sólido de esta mezcla, cuatro situaciones extremas son posibles:

- Homogenización cuando hay intersolubilidad.
- Sinterización mejorada cuando la base es soluble en el aditivo, pero, no lo contrario.
- Formación de poros cuando el aditivo es soluble en la base, pero, no lo contrario.
- Composites cuando ambas fases son insolubles.

Un ejemplo, del primer caso, es la formación de acero inoxidable a partir de la mezcla de polvos de Fe, Ni, y Cr. Para el segundo, ejemplos comunes son los metales refractarios (W, Mo, Cr y Ta) con adiciones de Ni, un proceso denominado sinterización activada. El tercer caso es observado en sistemas tales como Ti-Al, Al-Zn, y Fe-Ti. Y, el cuarto caso es observado en muchas mezclas de polvo no reactivas metal-cerámico

como Fe-Al₂O₃. Es una práctica muy común el uso de aditivos para modificar la conducta de la sinterización. Los aditivos son, normalmente, pequeñas partículas que son usadas en bajas concentraciones, pero, que son efectivas en cambiar la energía interfacial, movilidad de frontera de grano, concentración de vacantes, velocidad de difusión, y estabilidad de fases [24]. La sinterización de mezclas de polvos que forman una fase líquida a la temperatura de sinterización, dada su importancia industrial, será esbozada con más detalle en la siguiente sección.

2.5.5 SINTERIZACION EN FASE LIQUIDA, SFL

2.5.5.1 ASPECTOS BASICOS

El enfoque de la sinterización en fase líquida, SFL, estará referido a sistemas que no experimentan reacciones químicas entre sus constituyentes. Por tanto, la tensión superficial asociada a la fase líquida es el factor que determina la velocidad de sinterización. En tales sistemas, las características principales son: solubilidad del sólido en el líquido, mojado del líquido sobre las partículas y/o granos, y difusión desde la fase sólida en el líquido [22]. Las fuerzas capilares inducidas por el mojado del líquido, actúan sobre las partículas para eliminar la porosidad y reducir la energía de interfaz. Además, las velocidades de difusión en el líquido son relativamente altas, resultando en crecimientos de cuellos interparticulares y velocidades de densificación más altas comparadas con su equivalente de sinterización en estado sólido.

Cuando un líquido se forma durante la sinterización de fase líquida la microestructura consiste de, al menos, tres fases: sólido, líquido y vapor. La fuerza promotora del proceso es la disminución de la energía de superficie específica del sistema, $\Delta\gamma$, también, llamado trabajo de adhesión, que resulta de las energías de superficie de las fases presentes:

$$\Delta\gamma = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (2-8)$$

Donde, γ_{sv} = Energía de superficie específica sólido/gas

γ_{lv} = Energía de superficie específica líquido/gas

γ_{sl} = Energía de frontera de fase específica sólido/líquido

Una disminución de energía tiene lugar cuando

$$\gamma_{sl} < \gamma_{sv} + \gamma_{lv} \quad (2-9)$$

De este modo, la sinterización de fase líquida es notoria sólo en sistemas de buenas características de mojado, en los que γ_{sl} es pequeña. El mojado describe el equilibrio entre las tres fases. El ángulo de contacto (θ) es una característica física que representa un balance entre las energías de interfaz, y que caracteriza el grado de mojado, Fig 2.4a y 8b. Esta energías están correlacionadas con el ángulo de contacto, θ , que resulta del balance de energías superficiales (Fig 2.4c), ecuación de Young-Dupré:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (2-10)$$

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (2-11)$$

o, también, combinando estas ecuaciones resulta:

$$\Delta\gamma = (1 + \cos \theta)\gamma_{lv} \quad (2-12)$$

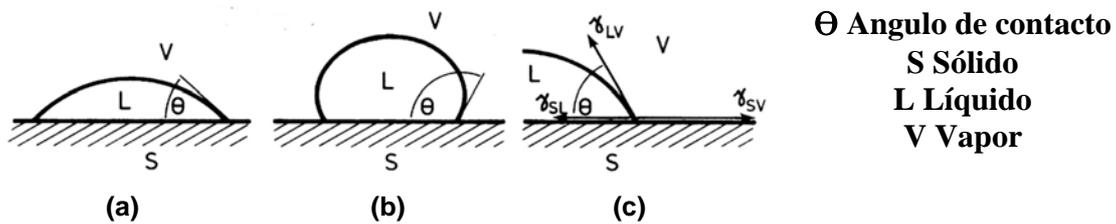


Fig 2.4 Equilibrio de energías de interfaz sólido-líquido-vapor para buen mojado (a) y pobre mojado (b), y relación entre el ángulo de contacto y el balance de energías (c).

Mientras $\cos \theta$ sea alto (es decir, θ más pequeño), mayor será la fuerza promotora, $\Delta\gamma$. El ángulo para mojado total es 0° , que ocurre a valores muy bajos de γ_{sl} . Fases líquidas con ángulos de mojado altos ($\theta \geq 90^\circ$) son desfavorables y pueden inhibir la sinterización causando expansión del compacto. El líquido puede ser exudado desde los poros superficiales como gotas, aun en contra de la gravedad.

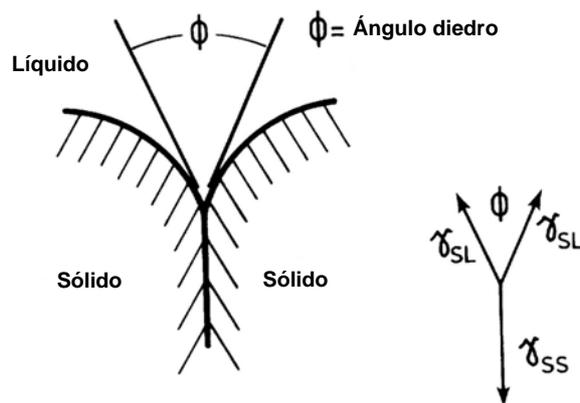


Fig 2.5 Ángulo diedro y equilibrio de energías superficiales que resulta de la intersección entre dos fronteras de grano con penetración parcial de un líquido.

La fase líquida puede, también, penetrar las fronteras de grano cuando la energía de frontera específica sólido/sólido (γ_{ss}), Fig 2.5 es:

$$\gamma_{ss} > 2\gamma_{sl} \quad (2-13)$$

El ángulo que resulta entre el líquido y dos partículas sólidas es llamado ángulo diedro (ϕ):

$$\cos \frac{\phi}{2} = \frac{\gamma_{ss}}{2\gamma_{sl}} \quad (2-14)$$

Pequeños ángulos diedros resultan en valores pequeños de γ_{sl} . Por consiguiente, la densificación durante la sinterización de fase líquida depende tanto del ángulo diedro como del ángulo de contacto. Generalmente, la efectividad de la SFL está asociada con pequeños valores de ambos ángulos.

2.5.5.2 SINTERIZACION EN FASE LIQUIDA PERSISTENTE, SFL- P

El ejemplo clásico, de la SFL-P, es atribuido a Price *et al.*[25] en su investigación sobre aleaciones resistentes de W-Ni-Cu (heavy metal). En dicho sistema el líquido persiste o coexiste durante todo el periodo de alta temperatura del ciclo de sinterización, lo cual provee la fuerza para la densificación, pero, es acompañado por la bastedad microestructural. Las energías superficiales dominan la evolución microestructural a alta temperatura. La densificación, después que el líquido se forma, ocurre en tres etapas [26] reordenamiento, solución-reprecipitación, y estado final. La Fig 2.6 muestra una secuencia esquemática de las etapas.

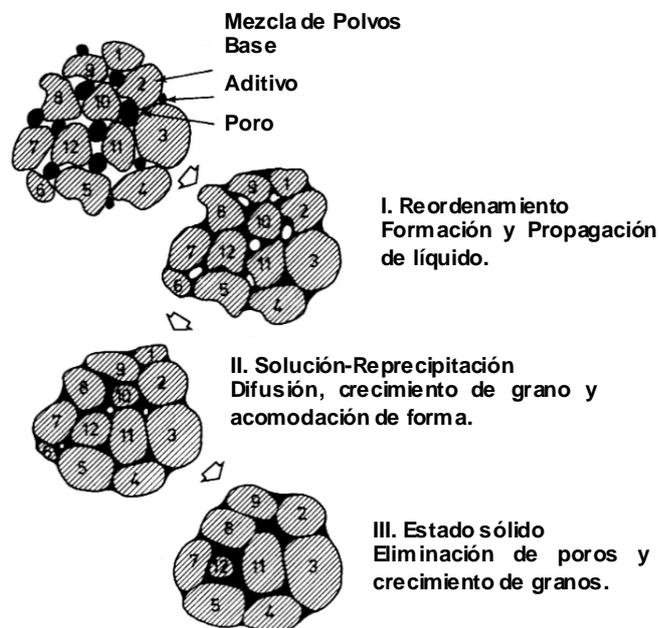


Fig 2.6 Etapas de la SFL-P de una mezcla de polvos.

Solubilidad y Reordenamiento. Inicialmente, la mezcla de polvos (compactada) es sometida a calentamiento, durante el cual se produce sinterización en estado sólido promovida, en parte, por gradientes de concentración química de la microestructura. El compacto experimentará densificación, si la relación de solubilidades base/aditivo

(S_B/S_A) favorecen el flujo del material base en el aditivo (componente minoritario del cual se forma el líquido), mientras que, un valor bajo de dicha relación conduce a la expansión o formación de poros en los sitios previos de las partículas aditivas (Fig 2.7.a). Posteriormente, la densificación depende de la cantidad de líquido. En general, existen cuatro combinaciones posibles que determinan las interacciones de solubilidad durante la SFL: (i) baja solubilidad del líquido en el sólido junto con alta solubilidad del sólido en el líquido, promueven alta densificación (situación ideal en materiales estructurales), (ii) la situación de solubilidad opuesta a la primera conduce a expansión y a líquido transitorio, (iii) la combinación de solubilidades de líquido y sólido bajas requiere de alta temperatura para inducir SFL. En tales sistemas la sinterización en estado sólido del esqueleto estructural puede ser más importante, y (iv) intersolubilidades altas produce efectos alternos de expansión y densificación dependiendo de los parámetros de procesamiento.

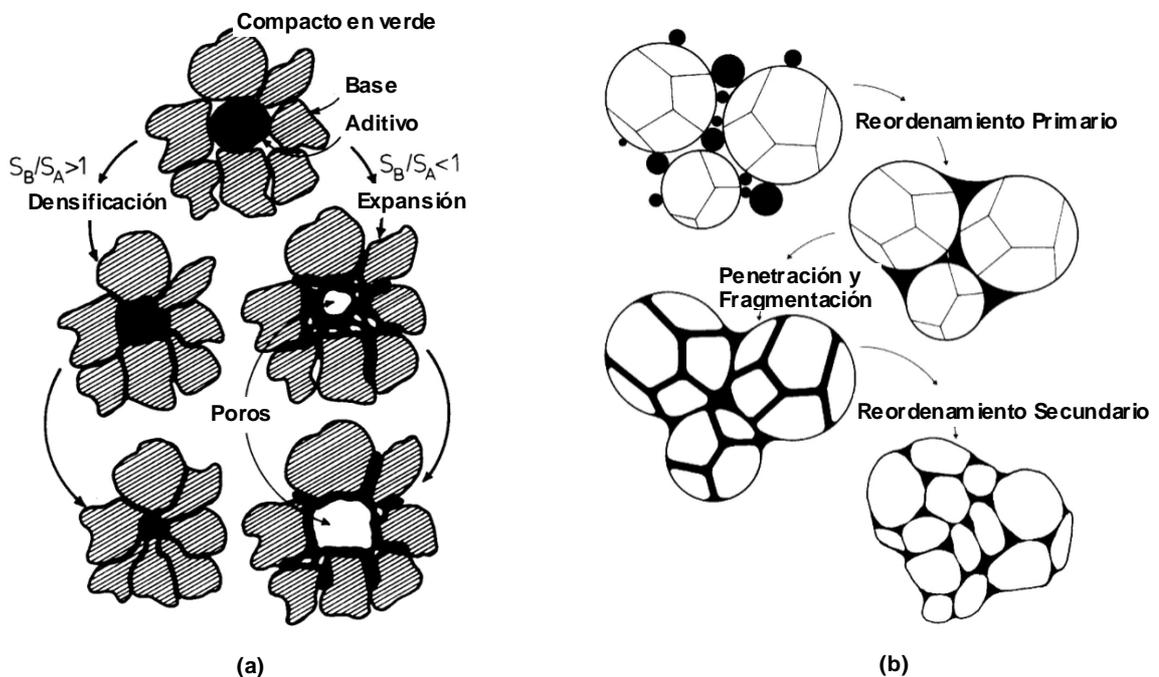


Fig 2.7 Efecto de la solubilidad sobre el encogimiento o expansión (a), y reordenamiento y fragmentación de partículas policristalinas (b).

Subsiguientemente, a una temperatura, característica para cada sistema, un líquido se forma y gran densificación por reordenamiento tiene lugar, debido a la fuerza, capilarmente, ejercida por el líquido sobre las partículas sólidas. Esto genera fuerzas atractivas entre ellas, sometiendo los contactos interpartículas a compresión. Consecuentemente, las partículas se reordenan a la coordinación más alta posible bajo la propagación del líquido. El reordenamiento ocurre en dos etapas (Fig 2.7.b): (i) el reordenamiento primario comprende a las partículas -originales- primarias. El empaquetado aleatorio de los polvos mezclados y la desigual distribución del líquido origina un proceso de agrupamientos sucesivos. El líquido se forma en el sitio ocupado por la partícula aditiva, y se propaga para crear un grupo de partículas mojadas con mayor grado de empaquetamiento. Los grupos continúan comprimiéndose como el líquido se propague, y (ii) el reordenamiento secundario implica la desintegración de las

partículas en fragmentos y, subsiguiente, reempaquetado de esos fragmentos. Esto ocurre a pocos minutos después de la formación del líquido. El reordenamiento de fragmentos o grupos libera líquido a las regiones intergrupos. Consecuentemente, la extensión de la microestructura sujeta a reordenamiento aumenta con el tiempo, mientras, el tamaño del grupo aumenta continuamente. Durante el reordenamiento, el compacto responde como un sólido viscoso a la acción capilar. La eliminación de la porosidad se produce en la medida que el sistema minimiza su energía superficial. Esto incrementa la viscosidad del compacto y, por tanto, la velocidad de densificación progresivamente disminuye.

La magnitud de densificación alcanzada, por reordenamiento, depende de la cantidad de líquido, tamaño y estado superficial de la partícula, y solubilidad del sólido en el líquido. Normalmente, las partículas más finas proporcionan un mayor reordenamiento. La densidad total (porosidad cero) es posible en esta etapa si suficiente líquido es formado. Se estima que se requiere un 35% de volumen de líquido para obtener la densidad total. No obstante, el proceso puede ser inhibido por una densidad en verde alta o por partículas de forma irregular. Esto es, los contactos interpartícula que resultan de la compactación forman uniones sólidas durante el calentamiento que dificultan su reordenamiento. Las altas temperaturas son útiles para el proceso, puesto que, incrementa la solubilidad del sólido en el líquido y disminuye la viscosidad del líquido. La etapa inicial, típicamente, finaliza dentro de los primeros 10 minutos después de la formación del líquido.

Solución-Reprecipitación. En la medida que la densificación por reordenamiento disminuye los efectos de solubilidad y difusividad se vuelven dominantes. El término solución se refiere a la disolución de sólido en el líquido, mientras que, reprecipitación indica precipitación, a través del líquido, de ese producto sobre las partículas existentes. Ambos eventos ocurren simultáneamente durante la SFL. El resultado neto es un progresivo crecimiento de los granos más grandes a expensas de los más pequeños, resultando en pocos granos y mayor tamaño promedio. El proceso se conoce como bastedad microestructural o, maduración de Ostwald (Ostwald ripening). Dichos eventos requieren solubilidad del sólido en el líquido, y son caracterizados por: disolución de pequeñas partículas, redondeo y crecimiento de partículas, acomodación de forma, eliminación de poros, coalescencia de partículas, y desarrollo de un esqueleto sólido. La densificación depende de la transferencia de masa que tiene lugar por difusión a través del líquido, y está asociada con: (a) la acomodación de forma, que tiene lugar por aplanado del contorno de partícula en los puntos de contacto partícula-partícula, y (b) la coalescencia de partículas que involucra la migración de fronteras de partícula y procesos de solución-reprecipitación cooperativa.

La acomodación de forma de partícula (o grano) es importante en sistemas con bajas fracciones de volumen de líquido. Las partículas se desvían de su forma geométrica, de área superficial pequeña, para permitir una densidad de empaquetamiento más alta y proveer líquido para el llenado de poros. Esta modificación desde una morfología de mínima energía, no obstante, resulta en una disminución neta de la energía del sistema, debido a la eliminación de la porosidad residual y a la energía superficial asociada a ella. La Fig 2.8.a sugiere tres formas en las que la acomodación de forma puede ser realizada por disolución-reprecipitación, liberando líquido para

llenar los poros remanentes. Tanto la solubilidad del sólido en el líquido como altas velocidades de difusión son favorables en esta etapa.

La coalescencia de partículas en contacto ocurre al principio del estado intermedio contribuyendo transitoriamente a la bastedad microestructural. Tres formas de transporte de masa pueden coalescer granos en contacto (Fig 2.8.b); migración de frontera de partícula por difusión en estado sólido, migración de frontera por difusión a través de una fina capa de líquido intermedia, o por solución-reprecipitación desde el grano pequeño al más grande a través del líquido. Diferencias en la composición química o tamaños de partícula promueven la fuerza para la migración.

Por su parte, el crecimiento de cuello, entre partículas en contacto, sucede cuando el ángulo diedro es mayor que cero. Los mecanismos para el crecimiento de cuello interparticular son similares a los de acomodación de forma. El llenado de poros es la acción final asociada con la etapa intermedia. Normalmente, los poros más grandes permanecen estables hasta el final del ciclo de sinterización. La eliminación de estos poros requiere crecimiento de grano y acomodación de forma. El crecimiento de grano cambia el tamaño del menisco de líquido en la interfaz sólido-líquido-vapor, permitiendo, eventualmente, el rellenado de los poros capilarmente. Todos estos eventos dependen de la velocidad de transporte de masa a través del líquido, lo cual justifica el énfasis en el proceso de solución-reprecipitación durante la segunda etapa.

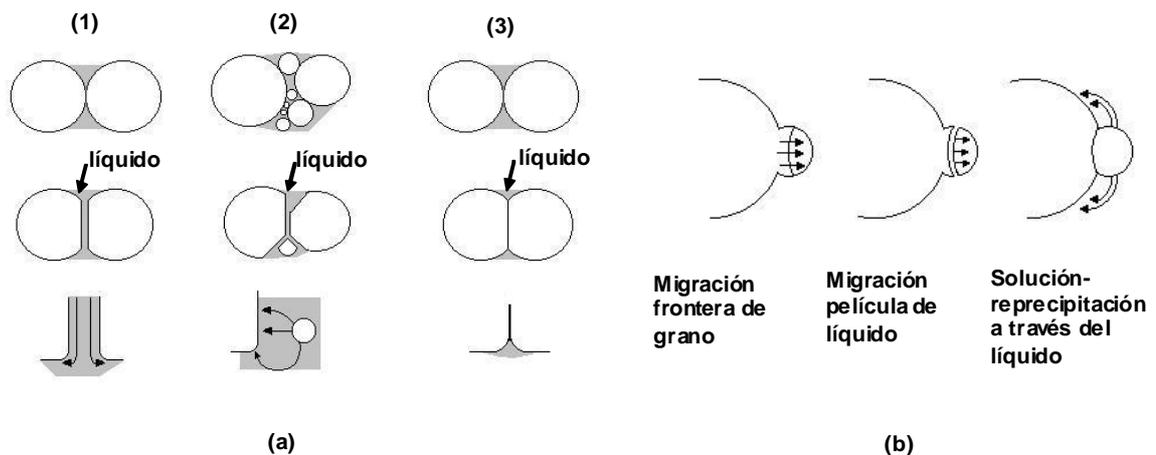


Fig 2.8 (a) Mecanismos de acomodación de forma de grano y crecimiento de cuello: (1) contacto plano, (2) disolución de granos finos, y (3) difusión en estado sólido. (b) Posibles mecanismos de coalescencia entre granos en contacto.

Estado sólido o bastedad microestructural. La última etapa de la SFL-P está determinada por densificación de la estructura sólida o sinterización controlada en estado sólido. Los eventos dominantes están, también, presentes en todo el ciclo térmico; sin embargo, a causa de su naturaleza lenta, la sinterización en estado sólido, no es importante sino hasta el final del ciclo de sinterización. En esta última etapa la microestructura se acerca al equilibrio, y es determinada por la fracción de volumen de sólido y las energías de interfaz. Dependiendo de la atmósfera, la porosidad puede estabilizarse o ser totalmente eliminada. Sí, no hay gas atrapado en los poros, entonces, el tiempo para alcanzar la densidad total es relativamente corto, en general, menos de 1 hora. Alternativamente, si un gas insoluble queda atrapado en los poros, la densidad

final quedará limitada por la presión en el poro. Durante el calentamiento prolongado, los poros residuales crecerán por mecanismos de coalescencia y del tipo “Ostwald Ripening”. Estos eventos pueden resultar en expansión en vez de densificación. Asimismo, una baja densidad de poros puede inducir a fuerzas ascensionales que promuevan la migración de poros, y eventual densificación total, si hay suficiente líquido.

En general, la densificación es baja debido a la existencia de un esqueleto sólido formado durante la compactación (estructura formada por las partículas a través de uniones localizadas, soldaduras en frío, entre ellas) y fortalecido en la sinterización (crecimiento de cuellos interparticulares). Los contactos de partícula permiten la sinterización en estado sólido. La rigidez del esqueleto sólido inhibe un reordenamiento adicional, aunque la bastedad microestructural continúa por difusión.

Uno de los eventos característicos de la etapa final es el crecimiento de partícula o de grano; esto es, las partículas más pequeñas, preferentemente, se disuelven y reprecipitan sobre las partículas más grandes. En consecuencia, el tamaño medio de grano aumenta con el tiempo, resultando en una disminución neta del número de partículas y del área de interfaz sólido-líquido, y, adicionalmente, en aumento de la separación media entre partículas. La cinética de crecimiento de partícula depende de la separación entre partículas, que a su vez, depende del tamaño de partícula y fracción de volumen de líquido. La difusión a través del líquido es el mecanismo usual de crecimiento de partícula. En general, las propiedades de la mayoría de los materiales sinterizados por fase líquida son deterioradas por prolongación de la etapa final. Por ende, tiempos cortos de sinterización son preferidos en la práctica.

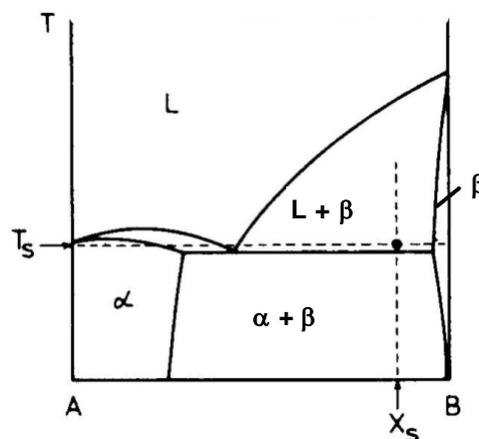


Fig 2.9 Diagrama de fases que señala la composición final (X_s) y temperatura (T_s) asociada con SFL-P en la región bifásica $L+\beta$.

El éxito de la sinterización de la SFL-P depende que se satisfagan simultáneamente diversos criterios: (i) baja solubilidad del aditivo en la base, (ii) alta solubilidad de la base en el aditivo y líquido (buen mojado), (iii) baja temperatura eutéctica, y (iv) disminución pronunciada (alta pendiente) de las curvas de liquidus y solidus. Por el contrario, un atributo desfavorable sería una alta solubilidad del aditivo en la base, ya que, produciría expansión durante el calentamiento. La Fig 2.9 muestra un diagrama de fases binario para un sistema potencial para SFL-P.

Se observa, baja temperatura eutéctica, baja solubilidad del líquido en el sólido, alta solubilidad del sólido en el líquido, gran disminución de las curvas de liquidus y solidus.

2.5.5.3 SINTERIZACION EN FASE LIQUIDA TRANSITORIA, SFL - T

Una variante de la sinterización de fase líquida involucra un líquido de carácter transitorio el cual solidifica por homogeneización difusional durante la sinterización. El líquido transitorio se forma entre los constituyentes de la mezcla durante el calentamiento hasta la temperatura de sinterización. La Fig 2.10 presenta los diagramas de fase de dos sistemas candidatos para ser sinterizados por SFL-T, usando la composición (X_s) y temperatura indicada (T_s). En el primer caso, Fig 2.10.a el líquido se forma a partir de una reacción eutéctica entre los componentes de la mezcla. En el segundo caso, Fig 2.10.b el líquido se forma desde la mezcla de A (aditivo) y B (base) cuando el aditivo se funde. A diferencia de la SFL-P, el líquido tiene una alta solubilidad en el sólido (B) y desaparece con el tiempo de sinterización. Las ventajas de la SFL-T son: (i) facilidad en la compactación de polvos elementales (en comparación con polvos prealeados), y (ii) sinterización sin las dificultades de bastedad microestructural asociadas con un líquido persistente. No obstante, la relación de solubilidades necesaria para que el líquido sea transitorio induce a expansión durante el calentamiento. Para aplicaciones tales como cojinetes de bronce porosos esto resulta ventajoso, mientras que, para materiales estructurales la porosidad y expansión son dañinos.

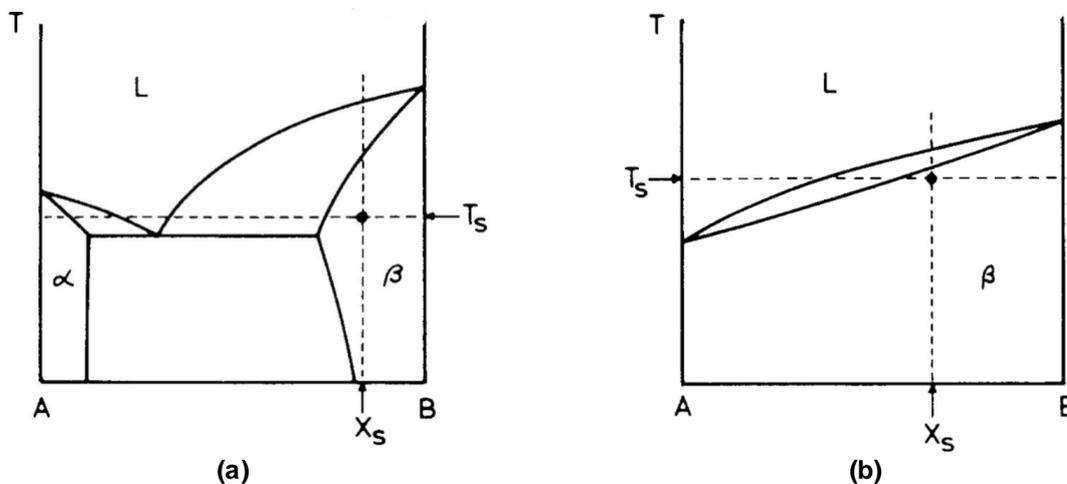


Fig 2.10 Diagrama de fases con características favorables para SFL-T. (a) Baja temperatura eutéctica, alta solubilidad de A en B, ausencia de compuestos intermetálicos. (b) Bajo punto de fusión de A, alta solubilidad de B en el líquido, alta solubilidad de A en B.

Los requisitos para que la SFL tenga carácter transitorio son: (i) intersolubilidad mutua entre los constituyentes de la mezcla, cuya composición nominal esté dentro de una región unifásica a la temperatura de sinterización, y (ii) el líquido debe mojar el sólido y tener una alta velocidad de difusión en él. Bajo estas condiciones una sinterización rápida es de esperarse una vez el líquido se forma. Generalmente, los etapas observadas son las siguientes: (1) expansión por interdifusión antes de la formación de líquido (porosidad Kirkendall), (2) formación de líquido, (3) propagación

del líquido y generación de poros en los sitios previamente ocupados por las partículas aditivas, (4) penetración del líquido a través de contactos sólido-sólido, (5) reordenamiento de las partículas sólidas, (6) densificación inducida por solución-reprecipitación, (7) homogeneización difusional, (8) disolución del líquido, y (9) formación de una estructura sólida rígida. Las etapas reales dependen de las diversas variables del proceso, tales como: tamaño de partícula, cantidad de aditivo, velocidad de calentamiento, y temperatura máxima. La expansión es común durante el calentamiento a causa de la solubilidad del aditivo en la base, especialmente, si intermetálicos se forman entre los constituyentes. La densificación asociada con la SFL-T depende de la cantidad de líquido formado y del intervalo de tiempo en que hay líquido. Gran cantidad de líquido puede generar poros grandes, debido a la propagación y penetración del líquido por la matriz desde los sitios antes ocupados por las partículas aditivas. Típicamente, el líquido permanece por sólo pocos minutos; así, el rellenado de poros no continúa, y poros grandes son formados. Pero, si el líquido persiste, entonces la densificación prosigue. Alternativamente, con poco líquido es posible un mínimo de densificación.

Como es de esperarse con un técnica de procesamiento compleja, hay diversos problemas potenciales. La formación de poros durante el calentamiento es una de las mayores dificultades. Estos poros pueden volverse estables y permanecer en equilibrio durante el ciclo de sinterización. En algunos casos, los procesos de expansión asociados con la alta solubilidad del aditivo en el material base puede generar esfuerzos y agrietar el compacto.

2.5.5.4 SINTERIZACION SUPERSOLIDUS

La sinterización supersolidus es similar a la sinterización en fase líquida permanente, SFL-P. La mayor diferencia es el uso de polvos prealeados en vez de polvos mezclados. La temperatura de sinterización se elige de modo que esté entre las temperaturas de liquidus y solidus para la composición dada. A la temperatura de sinterización, el líquido se forma dentro de cada partícula. En consecuencia, cada partícula sufre fragmentación y re-empaquetamiento, resultando en una distribución homogénea de líquido. La velocidad de sinterización que resulta es muy alta una vez que el líquido se forma. La Fig 2.11.a ilustra las etapas asociadas con la sinterización supersolidus. En secuencia, las etapas son: formación de líquido, fragmentación de las partículas, reordenamiento de los fragmentos, reempaquetamiento y deslizamiento de granos (proceso creep), bastedad microestructural, y eventual eliminación de poros por solución-reprecipitación.

A la temperatura de sinterización, una amplia separación entre las temperaturas de liquidus y solidus es deseable. La Fig 2.11.b corresponde a un sistema isomorfo potencial para sinterización supersolidus. En general, la formación uniforme de líquido en toda la microestructura resulta en una sinterización más homogénea que la obtenida con la mezcla de polvos elementales.

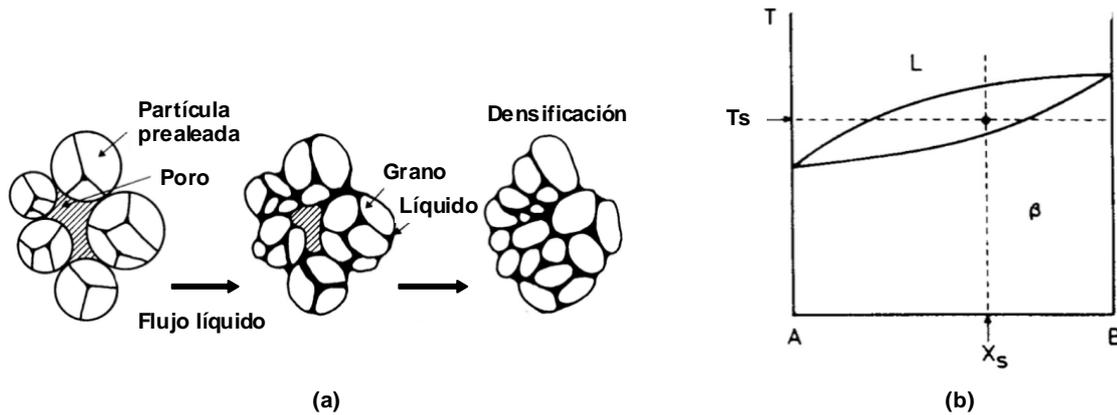


Fig 2.11 Etapas de la sinterización supersolidus (a), y diagrama de equilibrio que sugiere sinterización supersolidus, a la temperatura T_s , para una muestra de composición X_s (b). Obsérvese la amplia separación de liquidus y solidus.

Los parámetros claves del proceso son la temperatura y composición del polvo, puesto que determinan la fracción de volumen de líquido. La densificación y contracción del compacto se incrementan al aumentar la cantidad de líquido. Una temperatura de sinterización muy alta produce una cantidad excesiva de líquido. En este caso, el colapso del compacto (pérdida de forma) es inminente y la microestructura exhibe bastedad extensiva (granos grandes). Alternativamente, una baja temperatura de sinterización es inadecuada, ya que, no habría suficiente líquido para mojar los contactos interpartículas. Por su parte, la composición tiene un efecto similar en la fracción volumétrica de líquido que se forma a la temperatura de sinterización. Dado que estos dos parámetros son interdependientes, la sinterización supersolidus requiere de un control estrecho de la temperatura para obtener la densidad total, evitar la distorsión de forma, y minimizar la bastedad microestructural. El éxito en la sinterización supersolidus depende de la homogeneidad del líquido por todo el compacto.

2.5.6 VENTAJAS E INCONVENIENTES DE SFL FRENTE A SFS

Desde un punto de vista técnico la principal ventaja de la SFL es que da lugar a una sinterización rápida, ya que el líquido proporciona una mayor difusión atómica que en sinterización en fase sólida (SFS). La acción capilar, debida al mojado del líquido sobre las partículas sólidas, proporciona una rápida densificación del compacto. Además el líquido reduce la fricción interparticular con lo que se facilita el rápido reordenamiento de las partículas sólidas.

Sin embargo, no todo son ventajas en la SFL y también hay una serie de desventajas. Un problema común es el hundimiento del compacto (compact slumping) que se caracteriza por una distorsión en la forma del compacto, y que suele deberse a un exceso de líquido. Además, en el compacto suelen coexistir inicialmente al menos tres fases (sólido, líquido, vapor), por lo que habrá diferentes energías interfaciales. Por último, la SFL es muy rápida y los fenómenos que tienen lugar en ella, por lo tanto, también lo son [27], y ello ha provocado que el tratamiento que tiene sea cualitativo, teniendo menor predictibilidad que la SFS.

2.6 DIAGRAMA DE EQUILIBRIO Al-Si

En el diagrama de equilibrio Al-Si, Fig 2.12, se observa que el aluminio sólido tiene alguna solubilidad por el silicio que a la temperatura eutéctica de 577 °C es de 1.6%. En cambio, el aluminio no es soluble en el silicio o casi nulo en todo el rango de temperatura del diagrama. El líquido eutéctico tiene la composición de Al- 12.6%Si, y en el rango de temperatura desde 577 a 650 °C el líquido tiene poder de licuefacción sobre partículas sólidas de aluminio o silicio en su contacto. No obstante, en ese rango de temperatura estos materiales -sólidos- en su forma elemental no alcanzan a fundir sólo por efecto de la temperatura, debido, a sus altos puntos de fusión de 660.5 y 1414 °C, respectivamente. Los eventos que tienen lugar durante el ciclo térmico se describen a continuación con la ayuda del diagrama de fases Al-Si.

El calentamiento hasta la temperatura de sinterización (650 °C) induce, en las áreas de contacto, interdifusión atómica en la frontera del par Al/Si, estableciendo, de este modo, zonas locales de Al saturadas en silicio. Esto es confirmado por McCaldin y Sankurt [28], y Best y McCaldin [29], en sus investigaciones sobre interdifusión en el sistema aluminio-silicio, quienes han demostrado que el aluminio es la especie móvil menos dominante. Asimismo, Fujikama *et al.* [30] quienes investigaron los coeficientes de interdifusión en pares de difusión Al/Si, observaron que el marcador Kirkendall se desplazó hacia las regiones ricas en silicio, indicando que los átomos de silicio difunden más rápidamente que los átomos de aluminio, es decir, $D_{Si/Al} > D_{Al/Si}$. Por su parte, Vermolen y Van der Zwaag [31] desarrollaron un modelo numérico, con buen ajuste, que describe el proceso experimental de disolución de partículas esféricas de silicio en una matriz de aluminio. Ellos determinaron que la energía de activación -aparente- requerida durante el proceso de disolución es mayor que la requerida para la difusión. Y, Song *et al.* [32] observaron, en sus estudios con composites de matriz de aluminio puro reforzado con 40%/vol de partículas de Si, que, por debajo de 570 °C, ningún cambio microestructural fue apreciable, y, a 580 °C, creación de una nueva fase por descomposición de las partículas de Si debido a la reacción eutéctica.

Sobre la temperatura eutéctica (577 °C) una fase líquida (L) se origina en regiones concretas de la interfaz Al AM/Si que han alcanzado la composición eutéctica (Fig 2.13). El incremento de temperatura subsiguiente producirá un gradiente de concentración en el charco líquido formado como sugieren las curvas de liquidus a ambos lados de la composición eutéctica (Fig 2.12b). Es decir, por un lado el líquido (L₁) en equilibrio con el Al AM -sólido- tiende a enriquecerse en átomos de aluminio (al desplazarse hacia el lado izquierdo del diagrama) y, por otro, el líquido (L₂) en equilibrio con el Si -sólido- a enriquecerse en átomos de silicio (lado derecho).

El aumento de la temperatura conduce, por tanto, a la licuefacción “local” del Al AM y Si en contacto directo con L₁ y L₂, respectivamente. Por ejemplo, a 577 °C el líquido formado (L) tiene la composición Al-12.6%Si (eutéctica) en la interfaz Al AM/Si, pero, a 650 °C, L₁ tiene la composición Al-1.5%Si, mientras que, la fracción de líquido en contacto con la partícula de Si, L₂, tiene la composición Al- 17%Si. De este modo, L₁ está continuamente empobreciéndose de átomos de silicio desde 12.6% a 577 °C hasta 1.5% a 650 °C. Estos pasan a formar solución sólida con el aluminio, es decir, Al AM(Si), debido a la alta movilidad de esta especie desde el líquido, la alta temperatura (650 °C), y duración de la sinterización (1 h). El silicio agotado en L₁, por

esta vía, es reemplazado por átomos provenientes desde L_2 y éste, a su vez, al estar en contacto con el reservorio de silicio es renovado instantáneamente.

A su debido tiempo se habrá agotado todo el silicio, no obstante, el líquido habrá persistido durante gran parte de la sinterización debido al proceso de disolución progresivo del silicio. Las zonas de difusión local en el seno de las partículas de Al, Al(Si), en contacto directo con L_1 , pueden incluso sobresaturarse de silicio, ya que, a 577 °C el Al disuelve un máximo de 1.6%Si que pasa a ser de 0.2%Si a 650 °C, en condiciones de equilibrio. No obstante, como estas zonas tienden al equilibrio termodinámico, una vía, unidireccional preferente, muy probable, es la de proveer átomos de Si a las extensas regiones vecinas e intactas de Al, que, en las condiciones de sinterización están en capacidad de disolver silicio.

Hacia el final (1 h) de la etapa de sinterización, el líquido remanente estará muy enriquecido en aluminio, que podrá ser absorbido por las partículas de Al por interdifusión, ó persistir hasta la solidificación durante el enfriamiento.

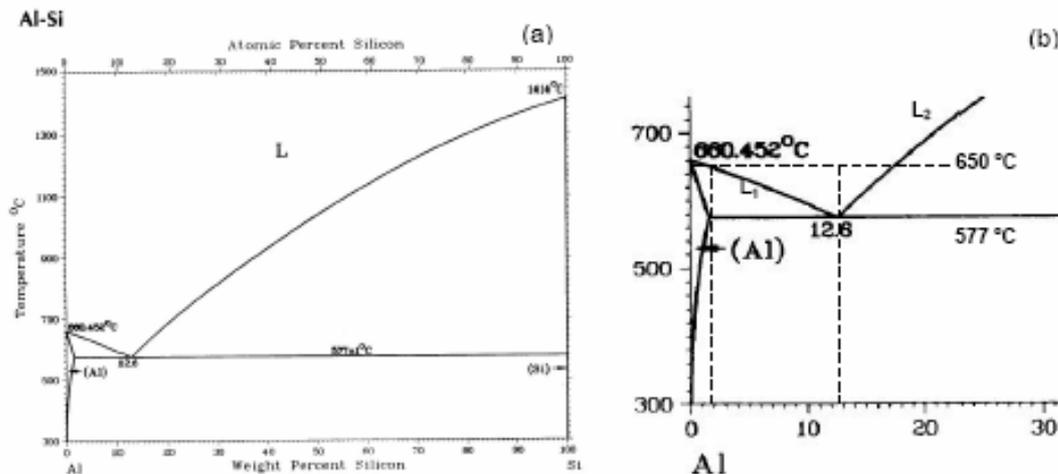


Fig 2.12. (a) Diagrama de equilibrio binario Al-Si, y (b) Porción ampliada del diagrama.

Al final del enfriamiento, a temperatura ambiente, queda una microestructura formada por una fase sólida Al(Si), muy pobre en silicio, una fase sólida de Al, proveniente del líquido de composición eutéctica, y una fase sólida de Si, proveniente del líquido de composición eutéctica y también de átomos de silicio que han sido expulsados de la fase sólida Al(Si) en el enfriamiento.

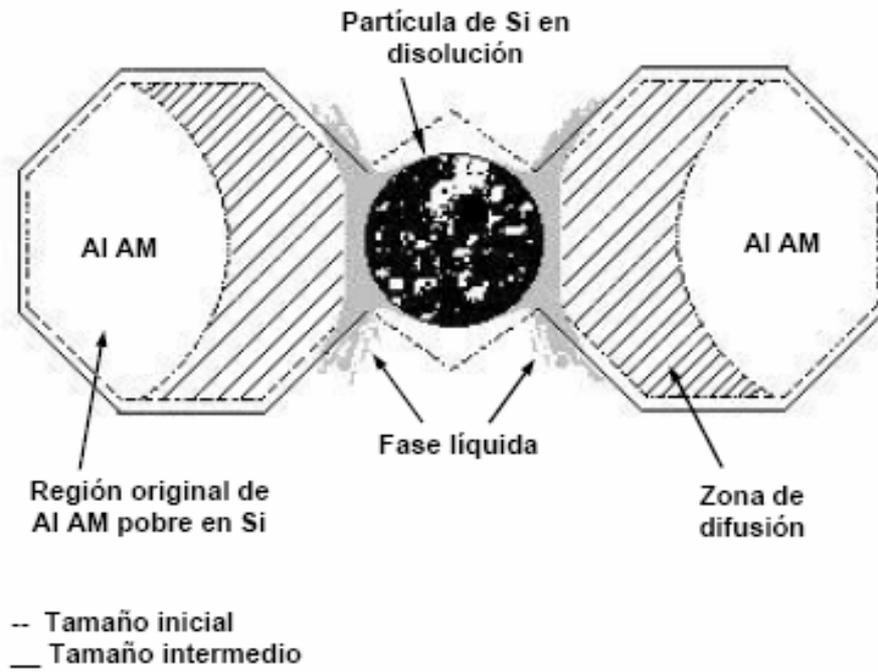


Fig 2.13. Representación esquemática del proceso de disolución del Si en el Al y formación de la fase líquida.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 TECNICAS DE CARACTERIZACION DEL POLVO

El éxito de los métodos de fabricación vía P/M depende en gran medida del conocimiento de las propiedades físicas y químicas de los polvos metálicos, tanto de las partículas individuales, como de la masa de polvos. El procesamiento de un polvo a un compacto y las propiedades resultantes del producto son influenciados por las características físicas de las partículas, tales como: tamaño de partícula, distribución de tamaños de partícula, y estructura y condición superficial. Otras características como la densidad y fluidez, también, dependen de dichas propiedades básicas.

Igualmente, son importantes las propiedades químicas del polvo; contaminantes e impurezas tienen un efecto negativo sobre la compresibilidad y sinterabilidad de los polvos. La caracterización y ensayo de los polvos parte de un muestreo, es decir, la extracción de una muestra representativa del material.

El número de propiedades caracterizables en un polvo metálico es muy elevado, tanto en lo referente a cada partícula metálica, como al considerar la masa de polvos [33], [34]. Sin embargo, para el objeto de este trabajo, sólo se ha considerado necesaria una descripción básica de los mismos. Así, se ha estudiado su granulometría, densidad aparente, densidad de golpeo, fluidez, morfología y microestructura. Las técnicas utilizadas para ello se describen a continuación.

3.1.1 MUESTREO DEL POLVO

Los polvos utilizados en la investigación son el polvo de aluminio en estado de recepción, Al (E.R.), y el polvo de silicio en estado de recepción (Si) suministrados por la empresa GOODFELLOW del Reino Unido. Durante el transporte y manejo de los

polvos puede producirse en el contenedor una segregación de los mismos, de forma que las partículas de menor tamaño ocupan, preferentemente, el fondo del envase, sobrenadando en la masa del polvo las de mayores dimensiones [35]. Por consiguiente, para evitar la utilización de muestras poco representativas del lote recibido, tanto en los ensayos de caracterización de los polvos, como en las experiencias de pulvimetalurgia, se ha procedido siguiendo algunas de las consideraciones tipificadas en la norma ASTM B 215, “Test Methods for Sampling Finished Lots of Metal Powders” [36], o de la norma homóloga MPIF Standard 01 [37]. Brevemente se describe el método empleado en la extracción de muestras de polvo del contenedor, en el que se recibieron .

Para extraer las muestras de polvo del contenedor en el que se recibieron, se ha utilizado un tubo de vidrio de 10 mm de diámetro y 300 mm de longitud. Éste, introducido en la masa de polvo, hasta el fondo del contenedor, permite obtener un testigo en toda la profundidad del mismo. Así, tanto si se han producido o no segregaciones de las partículas de diversos tamaños durante el transporte, se tienen muestras más representativas del lote recibido. Por extracciones sucesivas se completa la cantidad de polvo necesaria, la cual se ha depositado en un recipiente de plástico. Para el muestreo del polvo se ha elegido el método por el cual se va depositando el polvo en un vidrio reloj de tamaño apropiado, describiendo círculos concéntricos con el fluidímetro de Hall, determinándose posteriormente las muestras del polvo a partir sectores circulares del anillo que se fue generando anteriormente.

3.1.2 GRANULOMETRIA

La distribución de tamaños de partícula de un polvo metálico afecta su comportamiento en el procesado pulvimetalúrgico. Para su determinación se ha usado el equipo MASTERSIZER de la firma Malvern (Fig 3.1). Este instrumento se basa en la dispersión de un haz de luz coherente para medir la distribución de tamaños de partícula de una muestra de polvo. El procedimiento ha sido el siguiente:

a. Puesta a cero del equipo. Para ello se han realizado las siguientes operaciones: (i) alineamiento del haz, los detectores de refracción están situados de forma concéntrica al haz y, en ausencia de muestra, el láser incide directamente en el detector central si está bien alineado. Se ha comprobado, por tanto, si la alineación del haz y detectores es correcta, (ii) medición del fondo, se ha medido la intensidad del haz que llega a cada detector en vacío, así, determinado en la muestra la intensidad debida a la refracción de ésta en cada uno de los detectores, (iii) introducción del número de refracción de la muestra en el programa del equipo. A la longitud de onda del haz He-Ne del que dispone este equipo ($\lambda = 633$ nm.) se conoce el índice de refracción de la muestra, tanto la parte real como la imaginaria ($r + ia$).

b. Dispersión de la muestra en el líquido. La dispersión, en agua, se ha realizado durante 5 minutos, y mediante ultrasonido y desfloculantes para deshacer los cúmulos de partículas.

c. Se ha puesto la muestra en el *dispositivo agitador-bomba*, que pone en movimiento el agua.

d. Finalmente, se ha conectado *el láser*. En función de la intensidad y el ángulo de incidencia de la luz recogida por cada uno de los detectores concéntricos, el software del equipo calcula la distribución de tamaños de partículas en dispersión.



Fig 3.1. Equipo para ensayo de granulometría marca MASTERSIZER.

3.1.3 FLUIDIMETRIA DEL POLVO

La fluidez es la capacidad del polvo de fluir a través de un orificio practicado en la base de un recipiente cónico donde se encuentra el polvo. Si el polvo fluye, se define la velocidad de fluidez como la razón entre la masa de polvo de la que se parte y el tiempo empleado en fluir por el polvo. La fluidez de un polvo metálico determina la velocidad de llenado de la cavidad de un molde en la operación de prensado. Altas velocidades de flujo (tiempos cortos) del polvo son deseables en ambientes de alta producción.

Para determinar la fluidez, según indica la norma "Test Method for Flow Rate of Metal Powder" de ASTM [38], se parte de una muestra de 50g de polvo, libre de humedad, el cual se coloca en el fluidímetro de Hall, Fig 3.2, mientras se mantiene cerrado el orificio de descarga por medio de un dedo seco. Un cronómetro se pone en marcha, simultáneamente, al retirar el dedo del orificio, y se ve si el polvo fluye o no. Si lo hace se registra el tiempo que tarda en fluir y se calcula la velocidad de fluidez. En la Fig 3.3(a) se muestra el montaje.

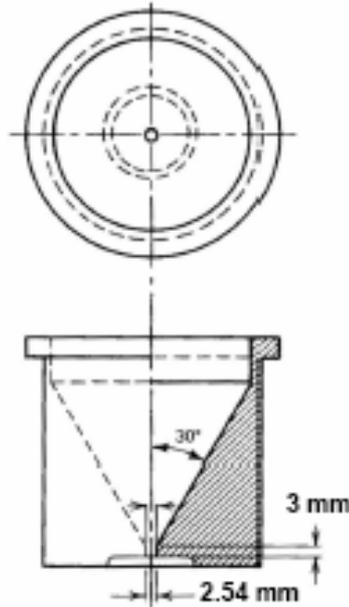


Fig 3.2. Cono fluidimetro de Hall

3.1.4 MEDIDA DE LA DENSIDAD DEL POLVO

La densidad de los polvos puede ser medida utilizando diferentes técnicas. A continuación se definen las diversas densidades medidas en la investigación.

3.1.4.1 DENSIDAD APARENTE

La densidad aparente de una masa de polvo se define como la masa por unidad de volumen de la misma, incluyendo la porosidad. Por lo tanto, como volumen hay que emplear el del recipiente donde se encuentre contenido el polvo. Para la determinación de esta densidad se ha aplicado la norma titulada "Test Method for Apparent Density of Free-Flowing Metal Powders" de ASTM [39].

Según esta norma, se llena el fluidímetro de Hall con una muestra de 50g, se coloca dicho fluidímetro a una determinada altura normalizada de una cubeta de latón de 25 cm³ que ha sido previamente tarada en la balanza, Fig 3.3. A continuación se hace fluir el polvo a través del fluidímetro, llenando y rebosando la cubeta colocada debajo. Después esta cubeta se enrasa y se pesa. Finalmente, se calcula la densidad aparente como la relación entre la masa de polvo pesada y el volumen de la cubeta.

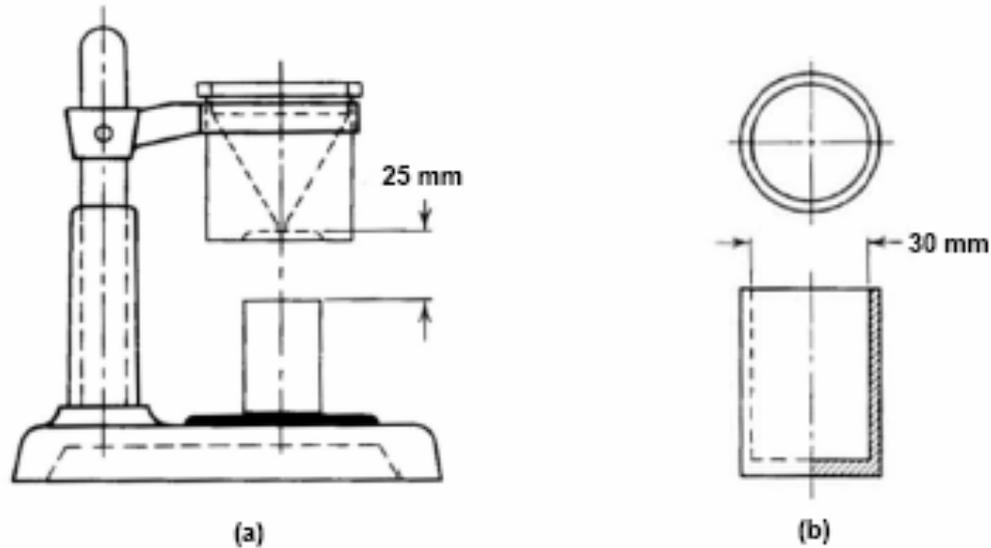


Fig 3.3. (a) Montaje para determinar la densidad aparente, y (b) cubeta cilíndrica de 25 cm³

3.1.4.2 DENSIDAD DE GOLPEO

La densidad de golpeo, y su relación con la densidad aparente, da una medida de densificación del polvo por vibración, es decir, sin aplicación de presión. Para su determinación se ha aplicado algunas de las consideraciones de la norma ASTM titulada "Test Method for Tap Density of Refractory Metals and Compounds by Tap-Pak Volumeter" [40]. Para ello se colocan 5 g de polvos en una probeta seca y graduada de 10 cm³ con apreciación de 0.1 cm³. La base de la probeta se sitúa en una pulidora vibratoria sobre una base de goma dura durante 1 minuto y se anota el volumen alcanzado. A continuación, se calcula el valor de la densidad.

3.1.5 MORFOLOGIA DE LAS PARTICULAS

La morfología y microestructura de los polvos dependen directamente del proceso a que hayan sido sometidos. Debido a esto, al igual que en multitud de trabajos, [41] se han llevado a cabo estudios de la geometría y características externas de los diferentes polvos, así como análisis de su estructura interna.

El reducido tamaño de los polvos utilizados, hace que la microscopía electrónica de barrido (SEM) sea la más adecuada para su caracterización microestructural. Este tipo de microscopía resulta fundamental para el estudio superficial de materiales en forma de polvo, ya que su principal ventaja radica en la gran profundidad de campo que permiten alcanzar. Las imágenes de microscopía óptica son representaciones bidimensionales, mientras que la profundidad de campo alcanzada por la microscopía electrónica de barrido permite obtener representaciones con apariencia tridimensional. De este modo, trabajando con la señal de electrones secundarios (SE), se pueden distinguir en el material características como rugosidad y porosidad superficial abierta.

Además, al tener una visión casi completa de las partículas, se puede observar con claridad su morfología.

Por otra parte, la molienda de polvo de aluminio, trae consigo importantes cambios en la morfología y microestructura del material. Las partículas, inicialmente cuasi-equiaxiales, pasan por varias etapas que incluyen el aplanado, soldadura de las láminas formadas, plegado de estas partículas generando estructuras de convolución, y formación de partículas equiaxiales de estructura homogénea [42]. Además, se produce la rotura de las capas de óxido superficial, que son disgregadas e incorporadas al interior de las partículas de Al. Si el aluminio es aleado mecánicamente con otro material de refuerzo, este último se va introduciendo paulatinamente en las partículas de aluminio, a medida que transcurre la molienda. Preparando una sección de estas partículas de polvo molido y empleando la señal de electrones retrodispersados (BSE) se ha estudiado la evolución y el estado final de la microestructura de los materiales preparados.

Si a los dos tipos de técnicas de imagen electrónica mencionadas (SE y BSE), se une el microanálisis de energía dispersiva de rayos X (EDS), se tiene una de las herramientas más potentes para comprender la composición y estructura de materiales. La técnica de EDS es un ensayo no destructivo, que permite la determinación de la composición química local de muestras sólidas en la escala microscópica. Los átomos del material, como consecuencia de su interacción con el haz de electrones generado por el microscopio, emiten rayos X. Estos tienen una energía característica del elemento químico que los emite, lo cual permite no sólo la identificación, sino también la cuantificación de los diferentes elementos químicos presentes en la muestra.



Fig 3.4. Microscopio electrónico de barrido PHILIPS XL-30.

El SEM utilizado para estos trabajos es un PHILIPS XL-30 del Servicio de Microscopía de la Universidad de Sevilla con un sistema de microanálisis por EDS (Fig 3.4). Los valores de los parámetros más significativos de trabajo empleados son los que se indican a continuación:

Polvo

- Tensión: 10KV
- Tamaño de Spot: 4.5-5.0
- Magnificación Display: 1000X
- Distancia de trabajo (WD): 10
- Imágenes y Videoprints: 5

3.1.6 MICROESTRUCTURA

Para la observación metalográfica de la estructura interna de las partículas de polvo y de las distintas zonas de compactos estudiadas ha sido necesaria una cuidadosa preparación previa. El procedimiento ha sido:

1. **Montaje.** Se ha seccionado, longitudinalmente, mediante cortadora de disco de SiC refrigerado con taladrina, un compacto cilíndrico sinterizado de cada serie, y montado en caliente, uno de los semicilindros, en resina de poliéster. Al efecto, se ha usado una prensa para empastillado en caliente marca Buehler/Metaserv modelo 20-1395-220, y empleado una presión de 32 psi durante un ciclo de calentamiento y enfriamiento de 10 y 2.5 min., respectivamente. El empastillado de los compactos se ha hecho en caliente, ya que como han sido sometidos a 650 °C durante la sinterización, la temperatura de empastillado no afecta a su estructura.
2. **Preparación metalográfica.** Se ha realizado mediante desbaste medio, en húmedo, sobre papel de carburo de silicio (n° 600, 1200, 2400 y 4000), marca Struers, soportado por un disco rotatorio. Luego, se ha continuado mediante un desbaste muy fino con aplicación de suspensión de diamante de 3 µm (DiaPlus -Struers) y aceite lubricante (DP-Lubricant Blue, Struers) aplicados sobre un paño de pulido MD-Struers, PoliPan2. Por último, el acabado final, sobre paño de pulido (Microcloth-Buehler) se ha realizado usando polvo de óxido de magnesio muy fino (Magomet-Buehler) humedecido con agua destilada. Entre cada paso se ha limpiado la superficie de la probeta con agua y jabón aplicado con un algodón bajo un chorro de agua de grifo, rociado con alcohol, y secado bajo un flujo de aire caliente.
3. **Revelado de la microestructura.** Se ha empleado el reactivo de Keller, es decir, 2.5 ml. NO_3H , 1.5 ml. ClH , 1 ml. FH y 95 ml. de H_2O . La probeta ha sido sumergida en este reactivo durante un tiempo de 5 s.
4. **Observación de la microestructura y toma de micrografías.** Se ha usado el microscopio óptico de luz reflejada marca Nikon modelo EIPHOT con dispositivo de revolver manual para objetivos de 5X, 10X, 20X, 50X, y 100X. El equipo de fotografía utilizado es una cámara digital marca Nikon modelo COOLPIX950, que permite obtener imágenes de la microestructura en formato jpg.

3.2 PROCESO PRIMARIO. MOLIENDA

Como medio para procesar los diferentes materiales en forma de polvo empleados, se optó por el aleado mecánico. Básicamente, consiste en la molienda de polvo, o mezcla de polvos de diferentes materiales, en un molino de bolas. La gran energía transferida al polvo a través de las bolas, hace que se obtengan materiales pulverulentos muy homogéneos y de estructura controlada. Esta técnica se ha empleado, entre otras muchas cosas, para obtener aleaciones sobresaturadas, materiales con estructura nanocrystalina, amorfos y para sintetizar compuestos inorgánicos [42,43,44,45].

Las variables que intervienen en el proceso de molienda son muy numerosas. A continuación, se indican los criterios seguidos en este trabajo para seleccionar los valores empleados en cada una de ellas:

- **Tipo de molino.** El attritor es considerado, por diversos autores, [46, 47, 48] como uno de los mejores para el proceso de aleación mecánica. Teniendo en cuenta lo anterior y que, además, permite procesar cantidades considerables de polvo en tiempos no muy elevados, se eligió dicho tipo de molino para esta investigación.

El molino empleado, de la casa UNION PROCESS, consta de un motor eléctrico de 1/4 HP con variador continuo de velocidad entre 0 y 650 rpm, Fig 3.5 (a). La vasija, de acero inoxidable, tiene una capacidad de 1400 cm³ y está refrigerada mediante una camisa. El agitador es de acero inoxidable y los brazos son de *colmonoy* (Ni-17Cr-3Fe). Incorpora un barrefondo para desplazar las bolas de la zona muerta del fondo de la vasija [49] hacia regiones más activas, mejorándose la circulación de polvo y bolas.

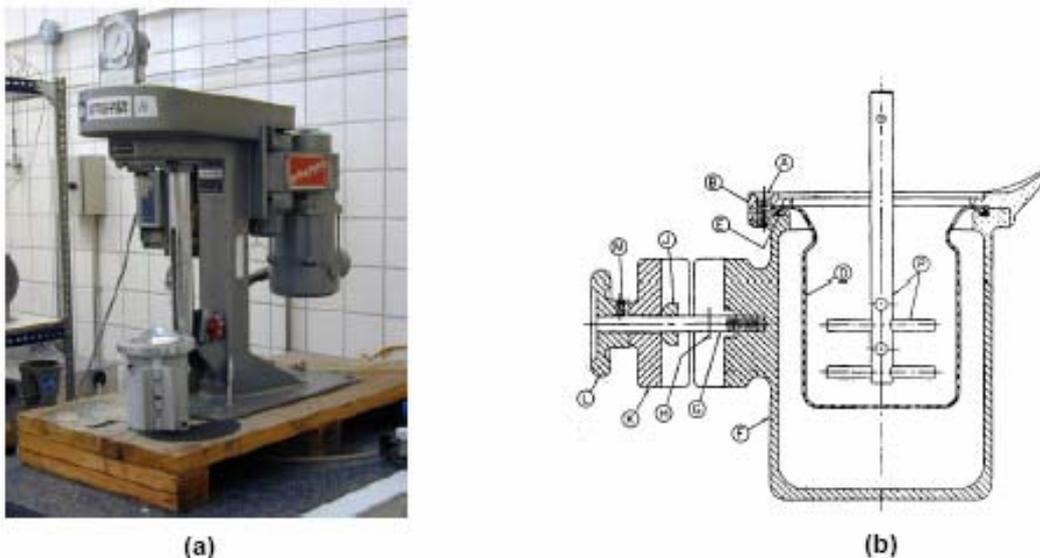


Fig 3.5. (a) Molino vertical de bolas tipo Attritor Szegvari y (b) Dibujo de la vasija de molienda.

- **Relación de carga.** Se ha escogido una relación de carga de 50:1, a efecto de poder comparar resultados con trabajos anteriores llevados a cabo en nuestro laboratorio [50, 51].
- **Carga total del molino.** Por motivos de comparación con otros trabajos del Grupo, se ha cargado el molino con 72 g de polvo y 3600 g de bolas (relación de carga 50:1).
- **Tamaño y densidad de las bolas.** Generalmente, se han utilizado bolas de acero al cromo níquel, Fig 3.6, con un diámetro de 4.65 mm, empleadas en rodamientos. Este acero se ajusta a las especificaciones DIN 1.3505 y AISI E52100 pudiéndose encontrar comercialmente con las denominaciones SKF-3 ó Rodfor, Forjas Alavesas.

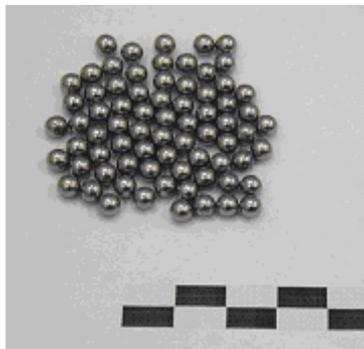


Fig 3.6. Bolas para la molienda de Acero al cromo.

- **Atmósfera de molienda.** Se han realizado moliendas tanto en atmósferas inertes, como en presencia de diferentes mezclas de gases. Con el propósito de poder controlar la atmósfera en la que ocurre el proceso, se ha diseñado una tapadera especial, Fig 3.7. para la vasija del molino. De este modo, es posible llevar a cabo una gran diversidad de moliendas, tanto en vacío de hasta unos 10^{-3} Pa, como en flujo continuo, o en sobrepresión de gases.



Fig 3.7. Tapadera para la realización de moliendas en diferentes atmósferas.

- **Porcentaje de agente controlador del proceso (ACP).** Se han empleado cuatro porcentajes de ACP, 3, 4, 5 y 7 %, con la intención de chequear su efecto en el propio proceso de molienda, y en las propiedades de los polvos.
- **Velocidad y tiempo de molienda.** Se han tomado los valores de velocidad y tiempo empleados habitualmente en nuestro grupo (500 rpm y 10 h, respectivamente).
- **Temperatura de refrigeración.** En este trabajo se ha refrigerado con agua a 15 y 28 °C, con objeto de estudiar su posible influencia en la activación de reacciones químicas durante la molienda.

El equipo de vacío está formado por una bomba rotativa EDWARDS E2M2 de dos etapas y 2.8 m³/h, una bomba difusora de aceite EDWARDS de 150 l/s y un controlador de presión BALZERS TPG 300. El vacío utilizado es de 5 Pa.

3.2.1 DESCRIPCION DE UNA MOLIENDA.

El proceso empleado consta de los siguientes aspectos:

- *Carga y puesta en funcionamiento del molino*

Como hemos visto en el apartado anterior una de las variables en la molienda es la relación de carga de bolas a carga de polvos, denominada R. El fabricante recomienda se emplee una carga de bolas de 3.600 g como máximo, para hacer la molienda más efectiva. Se ha empleado una relación de carga R = 50:1. Se han utilizado diversos porcentajes de agente controlador del proceso (A.C.P.), muy importante, entre otras razones, para controlar la tendencia a la soldadura del aluminio en la molienda. En las

pesadas de los polvos se ha empleado una balanza Mettler PB 300 con apreciación de centésimas de gramo.

Esta etapa del proceso consiste en verter las bolas en la vasija del molino y, a continuación el agente controlador del proceso (A.C.P.). Cerrar la vasija, colocarla en el molino y poner en funcionamiento la refrigeración de la vasija, que no se interrumpirá en toda la molienda.

- *Impregnación de las bolas con el A.C.P.*

Poner en funcionamiento el molino y subir gradualmente la velocidad hasta 300 rpm, manteniéndola así durante 5 minutos.

- *Molienda*

Transcurrido el tiempo anterior añadir, por una abertura de carga superior en la tapa de la vasija, los correspondientes polvos, los cuales se han pesado con anterioridad. Subir la velocidad de giro de molino hasta la empleada en la experiencia, manteniéndola hasta la finalización de la molienda.

- *Separación del polvo y control del rendimiento de la molienda*

Verter el contenido de la vasija en un tamiz de 3 mm de apertura que dejará caer el polvo sobre una bandeja, separándolo de las bolas, que quedarán retenidas. A continuación, vibrar el conjunto y separar así el polvo molido de las bolas completamente. Pesar el polvo y determinar el rendimiento de la molienda como razón entre el polvo molido (extraído tras la molienda) y el polvo a moler (introducido antes de la molienda).

3.2.2 MEZCLADO DE LOS POLVOS

Previamente a la fase de compactación, el aluminio base obtenido de las moliendas es mezclado con el porcentaje deseado de elementos aleantes y posteriormente se ha homogeneizado en un agitador mecánico tipo “Turbula Type T2 C”, Fig 3.8. durante un tiempo aproximado de 30 minutos.



Fig 3.8. Molino Mezclador “Turbula Type T2 C”

3.2.3 LIMPIEZA DE LA CARGA DE BOLAS

La limpieza de las bolas se ha realizado sumergiéndolas en una solución de NaOH al 5% durante un tiempo suficiente. Luego se han lavado con agua corriente, rociado con alcohol etílico y secado en chorro de aire caliente. El mismo procedimiento de limpieza se ha seguido con la vasija.

3.3 PROCESADO DEL POLVO POR CICLO SIMPLE DE PRENSADO Y SINTERIZACION.

La consolidación del polvo de aluminio y de silicio aleado mecánicamente, como sale de la molienda, se ha efectuado mediante un ciclo simple de prensado mecánico en frío y sinterización al vacío.

3.3.1 COMPACTACION DE LOS POLVOS

Se ha empleado a este efecto las máquinas universales de ensayos MALICET ET BLIN U-30 y SUZPECAR MUE-60, Fig 3.9, entre cuyos platos de compresión ha sido colocada la matriz.



Fig 3.9. Máquina universal de ensayos para el prensado de los polvos.

A lo largo de las experiencias realizadas han sido fabricados compactos cilíndricos y de tracción plana. En la Fig 3.10 se presenta los esquemas de las mismas con sus dimensiones. Ambos compactos tienen una masa de 4 g. En la Fig 3.11 se muestran algunos de los compactos cilíndricos y de tracción fabricados.

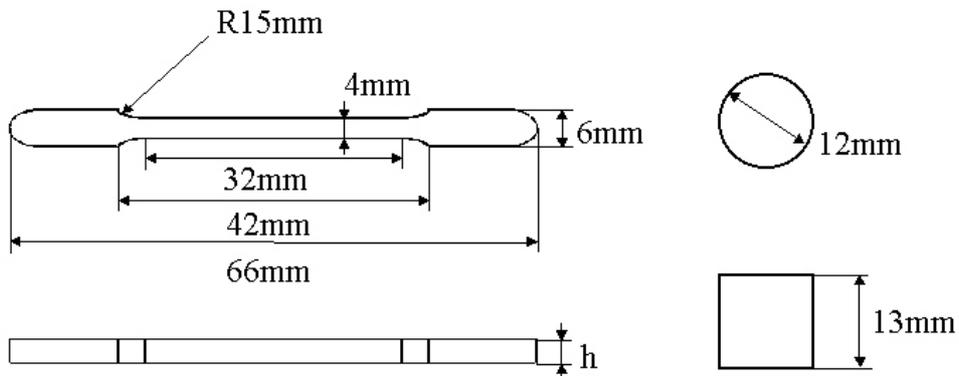


Fig 3.10. Tipos de compactos fabricados.

Las matrices empleadas son de acero F-522 (\equiv DIN 1.2419) bonificado. Además, en el caso de la empleada para los compactos con forma de probeta de tracción plana, el núcleo de F-522 tratado, está zunchado por medio de un anillo de acero F-127 (\equiv DIN 1.6561) normalizado.

Las compactaciones se han llevado a cabo siguiendo el método operatorio usual de laboratorio, es decir, mediante prensado mecánico en frío y lubricación en pared.



Fig 3.11. Compactos de tipo cilíndrico y de tracción.

3.3.1.1 LUBRICACION EN PARED

Para la lubricación en pared se ha dispuesto de la propia cera empleada como agente controlador del proceso (A.C.P.) en la molienda. La deposición del lubricante se ha llevado a cabo llenando la probeta con la suspensión de 10 g de A.C.P. + 100 cm³ de acetona, se vacía súbitamente, y se espera a la volatilización de la acetona.

3.3.1.2 DETERMINACION DE LA COMPRESIBILIDAD DE LOS POLVOS

La forma en que densifican los polvos se determina por la curva de compresibilidad, entendiéndose por ella la representación de la densidad relativa del compacto frente a la presión de compactación. Para su determinación es necesario prensar polvo a diferentes presiones y, una vez extraídos los compactos de la matriz, pesarlos y medir sus dimensiones a fin de calcular su densidad relativa (normas MPIF Standar 45 [53] y ASTM B331 [54]).

Existe un procedimiento, utilizado en este trabajo y también empleado por diferentes investigadores, [55, 56, 57, 58] que permite obtener, con un sólo compacto cilíndrico, los puntos experimentales necesarios para trazar la curva de compresibilidad. De este modo, se evita tener que fabricar un compacto por cada punto experimental a determinar.

El ensayo se ha realizado con una máquina universal de ensayos MALICET ET BLIN U-30, Fig 3.12. Un reloj comparador de 50 mm de recorrido y una apreciación de 0.01 mm, permite registrar la penetración del punzón superior en la matriz, ver Fig 3.13.



Fig 3.12. Prensa utilizada para el ensayo de compresibilidad.

Para realizar estos ensayos, se han fabricado compactos cilíndricos de 12 mm de diámetro y 4 g de masa. Una vez lubricada la matriz y llena con el polvo, se han aplicado cargas de 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 y 16 toneladas. La velocidad para aplicar las últimas dos toneladas de cada una de estas etapas es de 10^4 N/min, mientras que la velocidad inicial es de $4 \cdot 10^4$ N/min. Alcanzada la presión de compactación de cada etapa, la carga se detiene durante dos minutos, de modo que se produzca la relajación del polvo. Posteriormente se retira la carga hasta hacer nula la presión y se mide la nueva altura del compacto mediante el uso del reloj comparador.

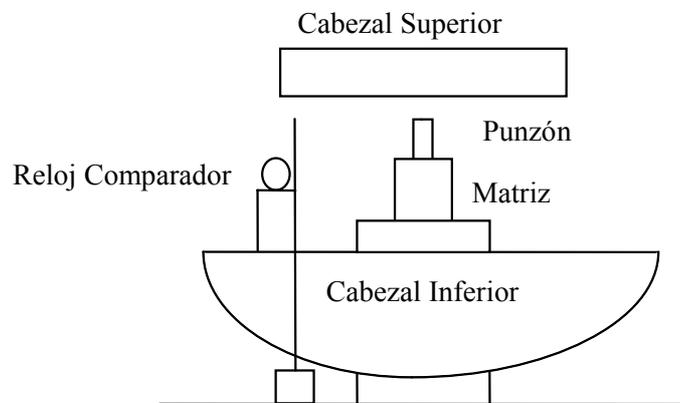


Fig 3.13. Esquema del montaje para el ensayo de compresibilidad del polvo.

Es importante resaltar que la limpieza de la matriz, punzón y sufridera, esencial en cualquier compactación, es de suma importancia en este ensayo, para no introducir factores que puedan alterar el resultado real.

3.3.1.3 DESCRIPCION DE UN PRENSADO

El procedimiento utilizado puede resumirse del siguiente modo:

- Se toma una muestra de 4 g de polvo en un vidrio reloj (*apartado 3.1.1*), se lubrica según el procedimiento descrito en el *apartado 3.3.1.1* y se llena el molde.
- Aplicación de la carga de compresión: La máquina de ensayos universal SUZPECAR MUE-60 dispone de un software que permite en todo momento el control y seguimiento del ensayo.
- La velocidad de aplicación de la carga es 110 Kg/s para los compactos de tracción y de 60 Kg/s para los compactos cilíndricos.
- A todas las probetas se le da una precarga inicial de 10 KN.
- Las probetas de tracción y cilíndricas se realizan con 4 g de mezcla.

3.3.2 SINTERIZACION DE LOS COMPACTOS

Se describe en este apartado la técnica empleada en la sinterización. El ciclo de sinterización aplicado se muestra en la Fig 3.14.

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

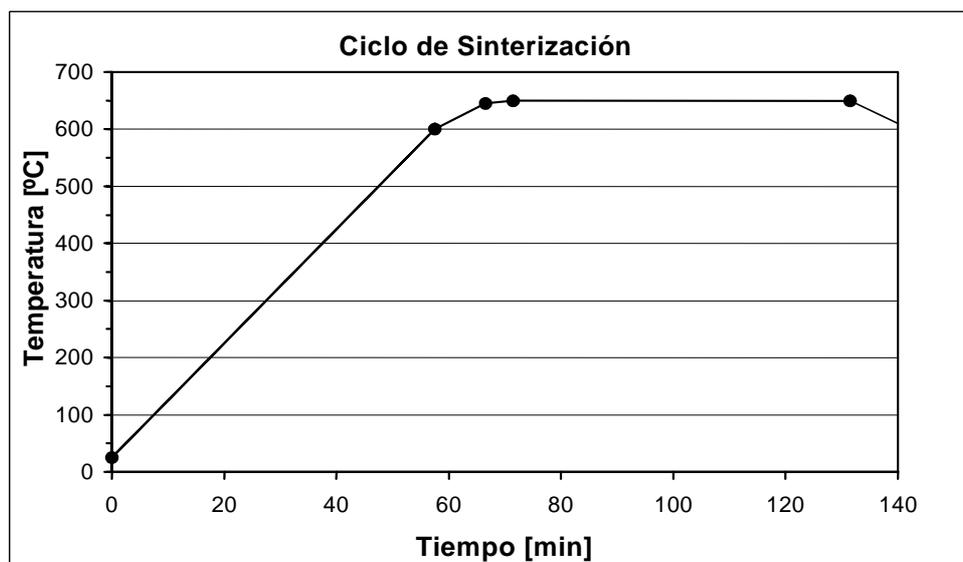


Fig 3.14. Programa de sinterización a 650°C durante 1 hora.

La sinterización se ha realizado en un horno de tubo horizontal. Este horno incorpora un controlador programable de temperaturas EURO THERM modelo 818P de 8 etapas de programación, Fig 3.15 (a). El tubo para vacío fue fabricado en acero inoxidable AISI 304 y está dotado de dispositivo de refrigeración en sus dos extremos. El sistema de vacío TELSTAR tipo G.V. 6/300 D consta de una bomba rotativa, una bomba difusora de aceite y un controlador de presión con sus correspondientes medidores Pirani y Penning, Fig 3.15 (b).

El procedimiento consiste en introducir las probetas dentro del horno, conectar el equipo de refrigeración y equipo de vacío, y cuando el vacío sea cercano a 0.5 mbar, comenzar la sinterización.



Fig 3.15. (a) Horno de tubo horizontal LINDBERG, y (b) equipo de vacío TELSTAR.

3.4 MEDIDA DE LAS PROPIEDADES DURANTE Y DESPUÉS DEL PROCESADO PULVIMETALÚRGICO.

Después de cada etapa de procesado han sido medidas las propiedades de las muestras, es decir, tras el prensado y tras el sinterizado. Antes de proceder a las medidas de los compactos, éstos eran ligeramente retocados por abrasión con papel de N° 1000 en seco, para quitar rebabas y obtener un mejor planificado de sus bases. Se realizaron los ensayos, para cada serie, sobre cuatro probetas cilíndricas y seis probetas de tracción.

Medidas sobre las probetas cilíndricas (4 por serie):

- Dimensiones (diámetro, altura).
- Masa.
- Dureza.

Medidas sobre las probetas de tracción (6 por serie):

- Dimensiones (ancho, espesor).
- Longitud antes y después del ensayo de tracción.

3.4.1 MEDIDA DE LAS DIMENSIONES

La medida de las dimensiones de las probetas se ha realizado empleando un calibre digital MITUTOYO con apreciación de centésimas de milímetro. En el caso de las probetas cilíndricas, se ha medido su diámetro a tres alturas, superior, media e inferior, tomando 2 lecturas en la zona media y 4 en cada una de las bases. La altura del compacto, se ha medido en 8 lugares alrededor del mismo.

En el caso de las probetas de tracción, se ha medido su ancho y espesor en cuatro puntos: en cada uno de los extremos del estrechamiento central y en el centro de la probeta, realizando 8 medidas de cada una de ellas.

De todas estas medidas, a efectos de cálculo, se ha considerado el valor promedio.

3.4.2 MEDIDA DE LA MASA DE LOS COMPACTOS

La determinación de todas las masas se ha llevado a cabo mediante una balanza METTLER modelo A-160, con apreciación de la diezmilésima de gramo.

3.4.3 DENSIDAD APARENTE

La densidad aparente de las probetas cilíndricas, en cada una de las etapas, se ha calculado por su masa, altura y diámetro medio:

$$\rho_{cil} = \frac{4.m_{cil}}{\pi.d^2.a} \quad (3.1)$$

donde:

ρ_{cil} = densidad

m_{cil} = masa

d = diámetro

a = altura

3.4.4 DENSIDAD ABSOLUTA

El valor de la densidad absoluta se determinó en una investigación previa [21], utilizando el método de metalografía cuantitativa, por medio de análisis de imágenes.

Se realizaron 180 medidas de campos distribuidos en 12 filas con 15 campos por fila. El proceso de captura de medidas se automatizó con la versión del programa MIP4.

3.4.5 DENSIDAD RELATIVA

Para comparar mejor las propiedades relacionadas con la densidad (evolución, porosidad, etc.), se ha calculado densidad relativa, ρ_{rel} en [%], como la relación entre la densidad aparente y la densidad absoluta:

$$\rho_{rel} = \frac{\rho_{ap.}}{\rho_{abs}} \cdot 100\% \quad (3.2)$$

donde:

ρ_{ap} = densidad aparente

ρ_{abs} = densidad absoluta

3.4.6 MEDIDA DE LA DUREZA BRINELL DE LOS COMPACTOS

La dureza Brinell ha sido medida tanto tras la etapa de prensado, como después del sinterizado. Las medidas se han llevado a cabo según las consideraciones de la norma MPIF Standar 43 “Determination of the apparent hardness of powder metallurgy products”, [60] y las correspondientes ASTM E 10 [61] y UNE-EN ISO 6506-1:2000, [62] realizando cuatro huellas en cada uno de los compactos, tal como indica la Fig 3.16., para seguidamente, medir las dimensiones de dichas huellas y realizar el cálculo de la dureza.

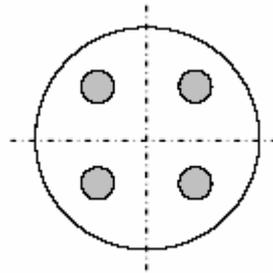


Fig 3.16. Huellas realizadas en los compactos para la determinación de la dureza Brinell.

Para las medidas de dureza se ha empleado un indentador con punta esférica de carburo de wolframio de $\text{Ø}2.5$ mm. En función de la dureza del material, se han aplicado cargas de 31.25 kg y 62.5 kg, las cuales, junto con el penetrador de $\text{Ø}2.5$ mm, dan lugar a medidas de dureza HB5 y HB10, respectivamente. Estos ensayos han sido realizados con una máquina universal de ensayos de dureza EMCO-M4U-025, Fig 3.17.



Fig 3.17. Durómetro universal empleado.

Para un correcto visionado de las huellas producidas en las probetas, se han preparado los compactos mediante un ligero desbaste en seco con lija N° 1000 de CSI.

Las medidas se han realizado usando las dos bases de los compactos cilíndricos, una para las 4 huellas correspondientes a la medida de dureza tras el prensado, y la otra para las 4 medidas en los compactos sinterizados.

3.4.7 RESULTADOS DEL ENSAYO DE TRACCION

Mediante este ensayo se obtienen una serie de datos muy importantes sobre el material, de entre los que destacan la resistencia a tracción, deformación experimentada, límite elástico y módulo de Young.

Se ha empleado una máquina universal de ensayos INSTRON 5505, con célula de carga de 100 kN y un extensómetro de 25 mm, dotada de las correspondientes mordazas para el ensayo de tracción, Fig 3.18. El control del ensayo ha sido por carga, fijando una velocidad de 100 N/s.

La máquina universal está controlada mediante un PC, a través del software suministrado por la empresa fabricante del equipo de ensayo. Además, del control, los programas se encargan de la captura y análisis de los datos resultantes de la experiencia.



Fig 3.18.. Máquina universal de ensayos INSTRON 5505.

Las probetas de tracción, antes de ser sometidas al ensayo, son marcadas con líneas separadas entre sí, aproximadamente, 25 mm desde cada uno de los extremos, Fig 3.20 .



Fig 3.19. Durómetro ZWICK 3212

A partir de las medidas de la separación entre líneas antes y después del ensayo, se puede determinar la deformación remanente que queda tras la rotura. Para aumentar la exactitud de la medida, se ha usado el dispositivo óptico del durómetro ZWICK 3212, apartado , con la lente de 40X, Fig 3.19.

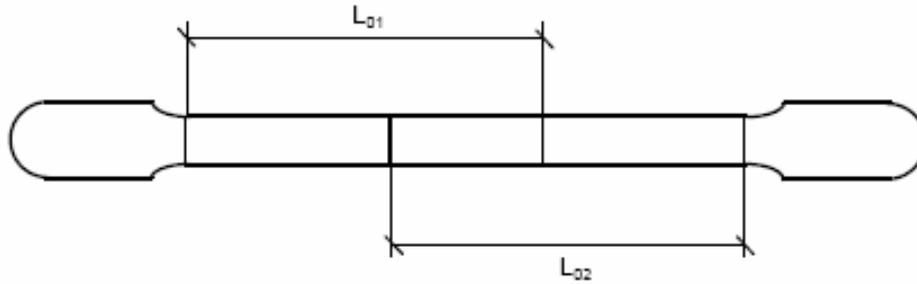


Fig 3.20. Compacto marcados para la medir su ductilidad.

La expresión utilizada para calcular el alargamiento tras la rotura es:

$$\Delta l[\%] = 100 \cdot \frac{l_f - l_0}{l_0} \quad (3-3)$$

donde l_f es la distancia final del intervalo de 25 mm en el que se haya producido la rotura, y l_0 la longitud del mismo intervalo antes de someter la probeta al ensayo.

Además de esta medida *manual* del alargamiento, el ensayo de tracción se realiza con ayuda de un extensómetro de 25 mm, que permite recoger las deformaciones del compacto por unidad de tiempo, Fig 3.21.



Fig 3.21. Montaje de las probetas y el extensómetro durante el ensayo de tracción.

Por otra parte, la resistencia a la tracción se determina como:

$$R[MPa] = \frac{9.81 \cdot C[kg]}{a \cdot e[mm]^2} \quad (3-4)$$

siendo a y e los valores de las dos dimensiones de la sección (ancho y espesor) de la probeta de tracción, y C el valor de la carga de rotura.

3.4.8 ENSAYO DE TRACCIÓN EN CALIENTE

Se ha realizado el ensayo de tracción a 250 °C, también, en la máquina de ensayos INSTRON 5505. Para ello, se ha hecho uso de la cámara de calefacción que incorpora la máquina, Fig 3.22. Dicha cámara dispone de los elementos necesarios para el suministro de energía y control de temperatura. Aberturas existentes en la parte superior e inferior de la cámara permiten la introducción de las mordazas necesarias para la realización del ensayo. El procedimiento de obtención de resultados fue descrito en el apartado anterior.



Fig 3.22. Montaje para el ensayo de tracción a temperatura.

3.4.9 CARACTERIZACION MICROESTRUCTURAL

Las propiedades fundamentales de los sólidos metálicos vienen determinadas por sus características a nivel atómico. No obstante, la estructura definida por agregados de gran número de átomos (granos), tiene un importante efecto sobre las propiedades, en particular la resistencia y la ductilidad. Por tanto, más que competencia entre los diferentes tipos de microscopía, óptica y electrónica, existe complementariedad entre ellas. Todo esto, sin olvidar la importancia que técnicas asociadas a la microscopía, como la microdureza o el microanálisis por EDS tienen en el proceso de identificación de las diferentes fases y microconstituyentes que forman el material.

3.4.9.1 MICROSCOPIA OPTICA

A pesar de la gran variedad existente de sofisticados microscopios electrónicos, la microscopía óptica sigue siendo una técnica muy útil para el estudio microestructural de los materiales. Los microscopios electrónicos de transmisión (TEM) y de barrido (SEM), superan con creces dos de las más importantes limitaciones de los microscopios ópticos, a saber, resolución y profundidad de campo. Sin embargo, el estudio de un material, hace necesaria una visión *global* de su microestructura, comenzando por su

observación macroestructural, para, progresivamente, emplear técnicas que permitan una mayor magnificación y resolución. Por tanto, el microscopio óptico es un eslabón fundamental en la cadena de la caracterización estructural de los materiales, sin el cual se pierde información básica acerca de ellos.



Fig 3.23. Microscopios ópticos utilizados.

Se han utilizado dos microscopios ópticos NIKON EPIPHOT, modelos TME y 200 (Fig 3.23). Ambos tienen oculares de 10X y objetivos de 5X, 10X, 20X, 40X y 100X. La captación de imágenes se realiza, mediante una cámara digital NIKON CoolPix 950.

3.4.9.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La temperatura alcanzada durante el sinterizado de los compactos, 650 °C, es suficiente como para producir la aparición de partículas de segundas fases, a partir de elementos disueltos durante la molienda. Estos intermetálicos van a influir en gran medida en el comportamiento mecánico de los compactos, por lo que su estudio es fundamental para la mejor comprensión del material. Mediante el modo BSE del microscopio (señal de electrones retrodispersados) se pueden observar los diferentes intermetálicos, así como su tamaño y morfología.

El análisis por energía dispersiva de rayos X (EDS) permite identificar la composición de las segundas fases que aparecen en el material. El mapeo de rayos X, basado en la técnica de microanálisis por EDS es una herramienta muy útil para mostrar sobre una imagen BSE la distribución de los diferentes intermetálicos.

La observación metalográfica de los compactos ha requerido una cuidadosa preparación previa, que se inicia con su empastillado en caliente. Como el material se ha sometido a 650°C durante la sinterización, la temperatura de empastillado no afecta para nada a su estructura. La preparación metalográfica consta de un desbaste muy leve, en húmedo, sobre papel de carburo de silicio (nº 600, 1000 y 2400), y un pulido dividido

en dos fases. La primera de ellas se realiza con polvo de diamante de $3\mu\text{m}$ y, para terminar, se emplea polvo de óxido de magnesio. A los compactos así preparados se les depone una capa de carbono para hacerlos conductores de la electricidad.

3.4.9.3 ANALISIS FRACTOGRAFICO DE LOS COMPACTOS

Para el caso del estudio fractográfico de los compactos ensayados a tracción, no se requiere ninguna preparación especial. Aprovechando la buena conductividad eléctrica del aluminio, únicamente ha habido que cortar muestras del orden de 7 mm de longitud, que son posteriormente colocadas sobre un soporte conductor.

Se ha usado un microscopio de barrido PHILIPS XL-30 del Servicio de Microscopía de la Universidad de Sevilla. En el apartado 3.1.5 se incluye una ilustración de este equipo.

MATERIAS PRIMAS

4.1 ASPECTOS PRELIMINARES

Este capítulo se centra en la caracterización de las materias primas empleadas. También, como se indicó en el apartado 3.2, se ha decidido incluir las especificaciones y propiedades suministradas por los fabricantes, evitando de este modo, dar información sesgada o distribuida en diferentes apartados, así los datos sobre propiedades físicas, químicas o tecnológicas suministradas por el fabricante para cada material se indican en los apartados siguientes.

4.2 MATERIAS PRIMAS. CARACTERIZACION

4.2.1 ALUMINIO

El polvo de aluminio empleado como material de partida (Al ER) para todas las experiencias, fue suministrado por la empresa alemana ECKART-WERKE. Su denominación comercial es Eckart Aluminium AS-61, y se obtiene mediante atomización, usando aire comprimido, de aluminio fundido. El fabricante asegura una pureza superior al 99.7 %, siendo el hierro la impureza principal. Además, dicho material cumple con la especificación DIN 1712/1 sobre aluminio de pureza comercial, Tabla 4.1.

Con el propósito de verificar los datos posteriores, se analizaron por vía húmeda en el CENIM, determinándose que la mayor impureza es el Fe, presente en el 0.25%. Las cantidades del resto de elementos son despreciables y ajustadas a la norma anterior.

Tabla 4.1 Contenidos máximos de impurezas según DIN 1712/1.

ELEMENTO	CANTIDAD MAX., (%)
Si	0.25
Fe	0.35
Zn	0.05
Cu	0.02
Ti	0.02
Otros (individuo)	0.03
Otros (total)	0.50

4.2.1.1 GRANULOMETRIA

La distribución de tamaños de partícula del polvo de aluminio, en estado de recepción, es representada en la Fig 4.1 como una curva de frecuencias de tamaños, que ilustra la distribución de las fracciones en volumen (%) de la masa de polvos por intervalos de tamaño. Prácticamente la totalidad de las partículas, el 99.4 %, tienen un tamaño menor de 125 μm , lo cual coincide con la especificación del fabricante. El rango de tamaños de partícula se comprende, principalmente, entre 10 μm y 125 μm , dando como resultado un tamaño medio de partícula algo menor de 44 μm . La anchura y forma no simétrica de la curva de distribución de tamaños sugiere una gran variedad de tamaños de partícula. El área superficial específica del polvo es de 768.5 cm^2/g .

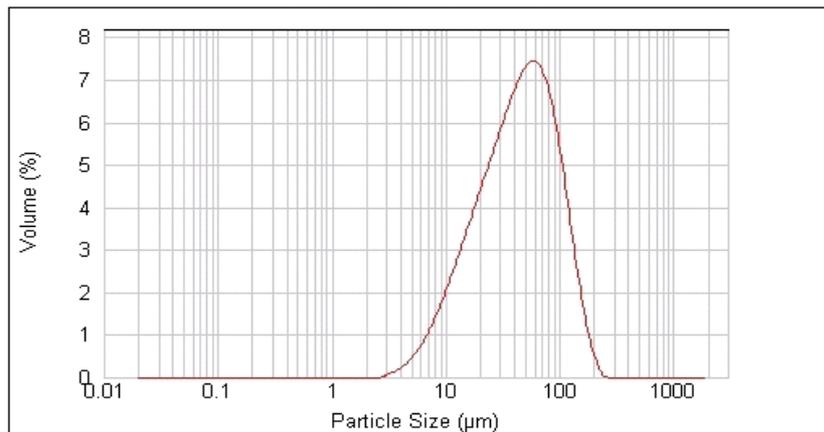


Fig 4.1 Porcentaje de partículas, en volumen, en función de diferentes intervalos de tamaños.

4.2.1.2 OTRAS PROPIEDADES PULVIMETALURGICAS

Para completar el estudio del polvo de aluminio, se han determinado otras propiedades interesantes desde el punto de vista pulvimetalúrgico, como son la fluidez del material, densidades aparentes y de golpeo, y dureza (Tabla 4.2).

Tabla 4.2 Propiedades pulvimetalúrgicas del Al ER.

PROPIEDAD	VALOR
Forma de las partículas	Irregular
Densidad absoluta	2.7 g/cm ³
Densidad aparente, g/cm ³ (%)	0.97 (35.9)
Densidad de golpeo, g/cm ³ (%)	1.5 (55.5)
Fluidez, s	No fluye libremente
HV ₂₀	23 ± 1.0

La observación microscópica del polvo, Fig 4.2, muestra partículas de morfología irregular, pero de superficies poco abruptas. La irregularidad de las partículas es responsable de la nula fluidez del polvo.

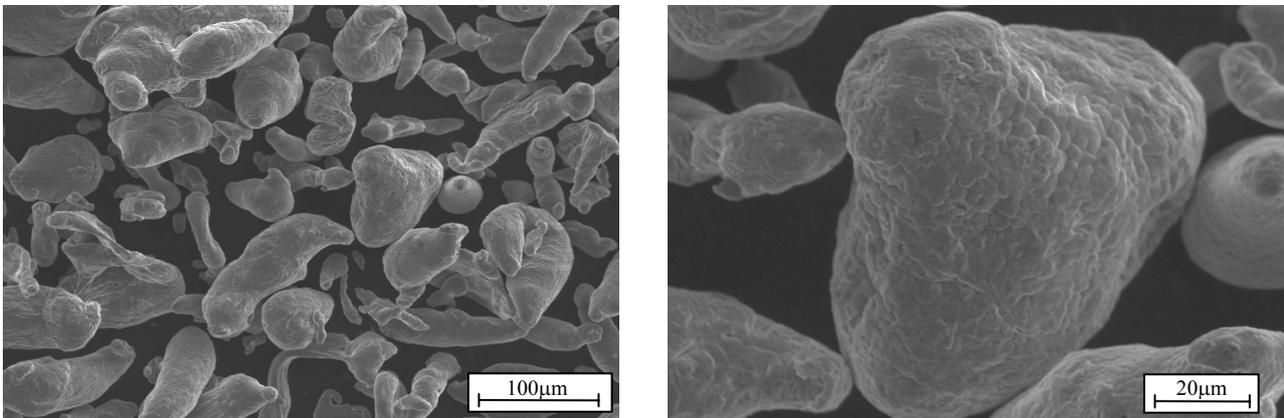


Fig 4.2 Micrografías SEM-SE del polvo Al ER

4.2.1.3 COMPRESIBILIDAD DEL POLVO

En la Fig 4.3 se muestra la curva de compresibilidad de este polvo, representada como la densidad relativa en verde (D1) frente a la presión de compactación aplicada. Resulta evidente que al aumentar la presión aplicada la densidad de la masa de polvos aumenta, o, también, equivalente a decir, que disminuye la porosidad en verde. El polvo alcanza el 90 % de la densidad teórica a una presión relativamente baja de 180 MPa, mientras que el 95 y 98 % de la densidad máxima se obtienen a 380 y 520 MPa, respectivamente. Aunque el polvo de Al tiene una alta compresibilidad debido a su baja dureza algunos factores, tales como, las características de endurecimiento por deformación, la presencia de óxidos superficiales, y la fina porosidad interna de los polvos perjudican su densificación. A presiones superiores a 750 MPa es posible la densidad total.

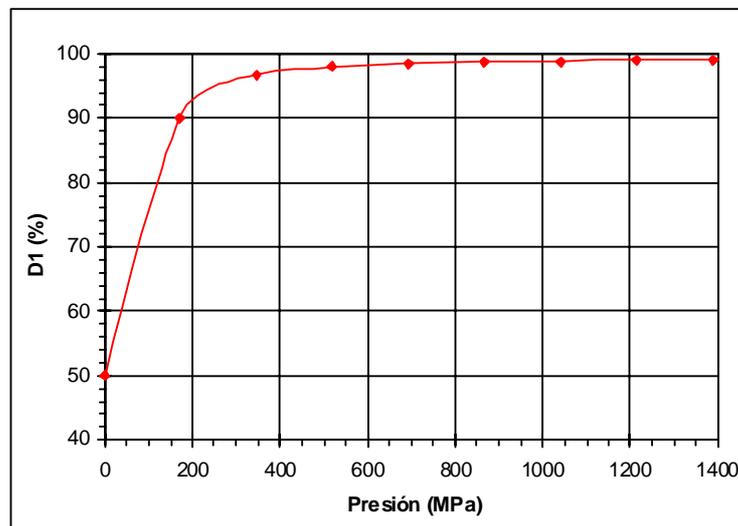


Fig 4.3 Densidad relativa del Al ER en función de la presión de compactación aplicada.

4.2.2 CERA EN POLVO

Como agente controlador del proceso (ACP) y para prevenir la soldadura excesiva de las partículas de aluminio entre sí, o con el medio de molienda (bolas, paletas, vasija attritor), y establecer un equilibrio dinámico entre la soldadura y fractura de las partículas [11], se ha utilizado una cera orgánica micropolvo (etilen bisestearamida) C microwax de la casa CLARIANT de Alemania. Por otra parte, esta cera orgánica posibilita el reforzamiento de los materiales sinterizados de aluminio por la formación de dispersoides de carburo de aluminio, Al_4C_3 , durante el procesado termomecánico de los polvos[63].

El agente controlador del proceso de molienda, es uno de los factores importantes que intervienen en el aleado mecánico de polvos. Al recubrirlos, dificulta la

soldadura, tanto entre sus partículas, como de estas con las paredes de la vasija. De este modo, favoreciendo o limitando los procesos de fractura y soldadura durante la molienda, ayuda a controlar el tamaño medio de partícula de los polvos molidos.

Además de controlar el equilibrio fractura-soldadura de los polvos durante el aleado mecánico, se empleó la cera como lubricante durante su compactación. Para ello, se aplicó en suspensión con acetona sobre las paredes de la matriz de prensado. En la literatura científica, pueden encontrarse diversos tipos de lubricante para reducir la fricción matriz de prensado-polvo, y diferentes modos de aplicarlos [64, 65, 66].

Con respecto a este último aspecto, nuestra experiencia, y la de diversos autores [67, 68] parece indicar que con la adición en paredes se mitigan los problemas de mala unión física entre las partículas de polvo durante el prensado, al limitarse la cantidad de lubricante residual en el material. En este sentido, durante toda la investigación, se empleó lubricación en paredes.

La cera utilizada, se emplea mucho en la pulvimetalurgia convencional, por sus buenas propiedades como lubricante y porque se quema en su totalidad por debajo de 500 °C, sin depositarse en las paredes del horno o en otros conductos.

En la Tabla 4.3 se indica la composición y principales propiedades de la cera empleada.

Tabla 4.3 Características de la cera micropolvo.

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

4.2.3 SILICIO

4.2.3.1 GRANULOMETRIA

El valor medio arrojado por los datos de la Fig 4.4, sitúan el valor medio del tamaño de las partículas de silicio en 15.1 μm, aunque a diferencias de las curvas granulométricas de otras materias primas, en este caso tenemos una más amplia dispersión de tamaños entre las partículas que conforman el polvo de Si.

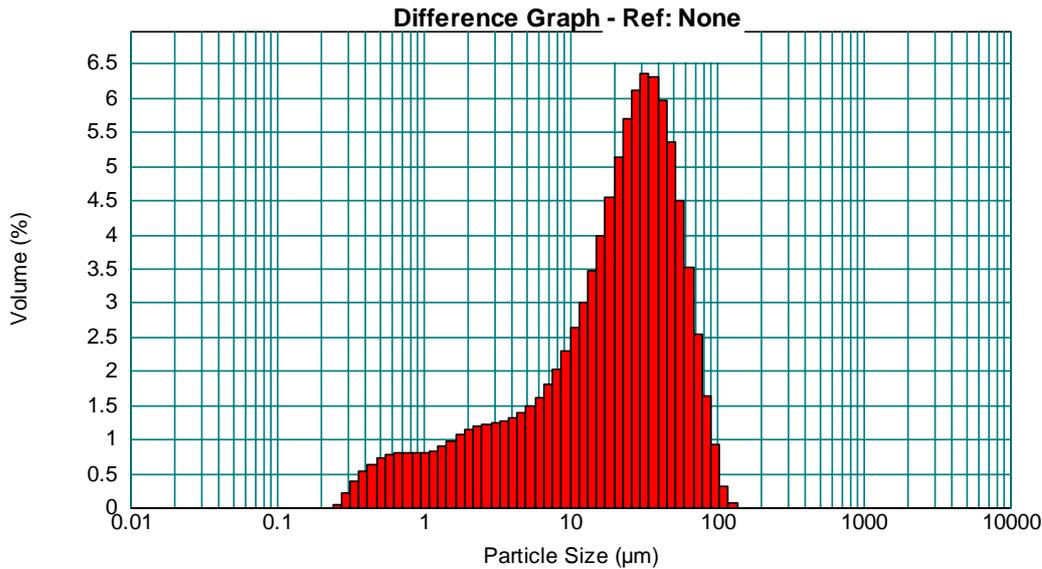


Fig 4.4 Porcentaje de partículas, en volumen, en función de diferentes intervalos de tamaños.

4.2.3.2 OTRAS PROPIEDADES PULVIMETALÚRGICAS

En la Tabla 4.4 se añaden las características de fluidez, densidad de golpeo, densidad aparente y densidad absoluta.

Tabla 4.4 Propiedades pulvimetalúrgicas del Si

PROPIEDAD	VALOR
Forma de las partículas	Irregular
Densidad absoluta	2.34 g/cm ³
Densidad aparente, g/cm ³ (%)	0.72 (30.8)
Densidad de golpeo, g/cm ³ (%)	1 (42.7)
Fluidez, s	No fluye libremente
HV ₂₀ (kg/mm ²)	730

La Fig 4.5 y Fig 4.6 ponen de manifiesto una gran variedad de tamaños de partícula de silicio (entre 2 y 70 μm) cuyas formas son angulares e irregulares. Estas características sugieren que el polvo, debido a su relativa alta dureza y fragilidad, es probablemente producido por conminución mecánica (reducción de tamaño de partícula) del material sólido y tamizado a la granulometría específica. Es deducible que tal morfología conduzca a la escasa fluidez del polvo.

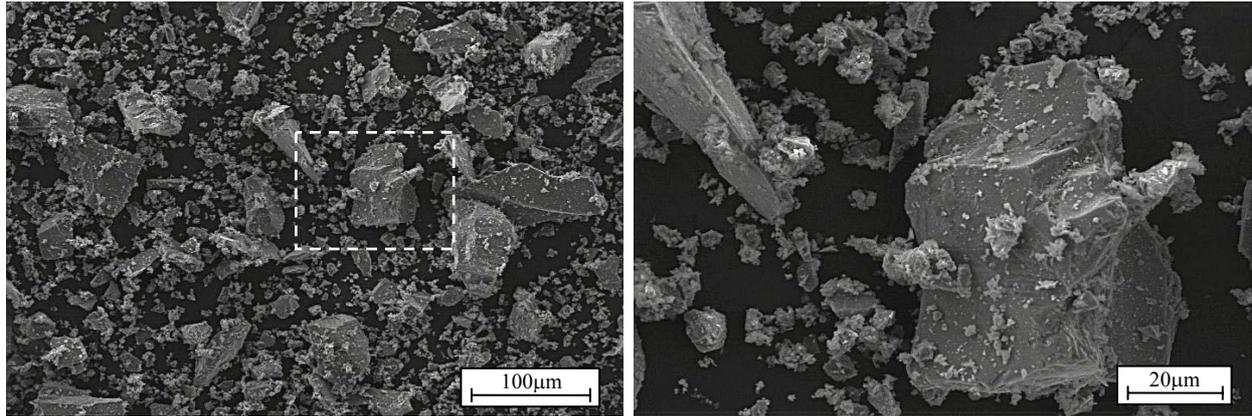


Fig 4.5 Morfología de polvo de Si obtenida por SEM – SE.

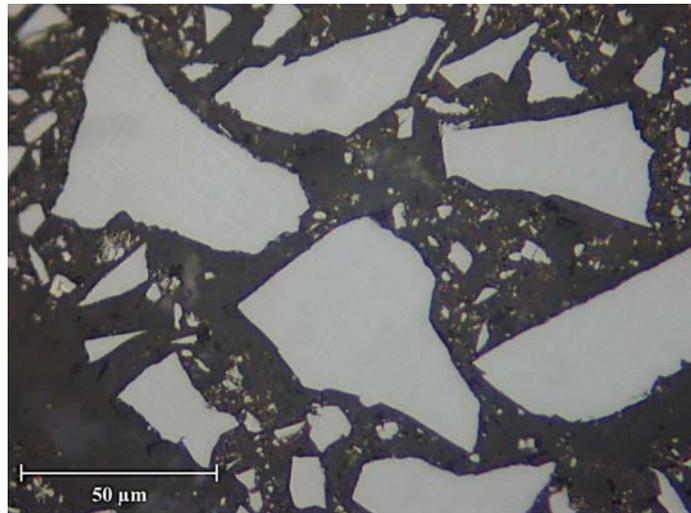


Fig 4.6 Fotomicrografía de la sección transversal de las partículas de Si.

RESULTADOS Y DISCUSION

5.1 DESIGNACION DE LAS EXPERIENCIAS

Todas las experiencias realizadas en este proyecto tienen características comunes. Estas se comentan a continuación para obviar su ausencia en la nomenclatura empleada para designarlas, que seguidamente se adjunta (Fig 5.1).

Hay que citar por tanto:

- Las moliendas se han realizado en vacío y con una temperatura del agua de refrigeración de 28 °C.
- Todas las moliendas han tenido una duración de 10 horas y con una velocidad de giro del rotor de 500 r.p.m.
- El sinterizado se realiza en vacío de 5 Pa, a 650 °C y durante 1 hora. Los compactos se han dejado enfriar en el interior del horno hasta una temperatura igual o inferior a 200 °C. El posterior enfriamiento desde esta temperatura hasta la ambiente se realiza al aire.

Todos estos detalles pueden ser consultados con más profundidad en el capítulo 3.

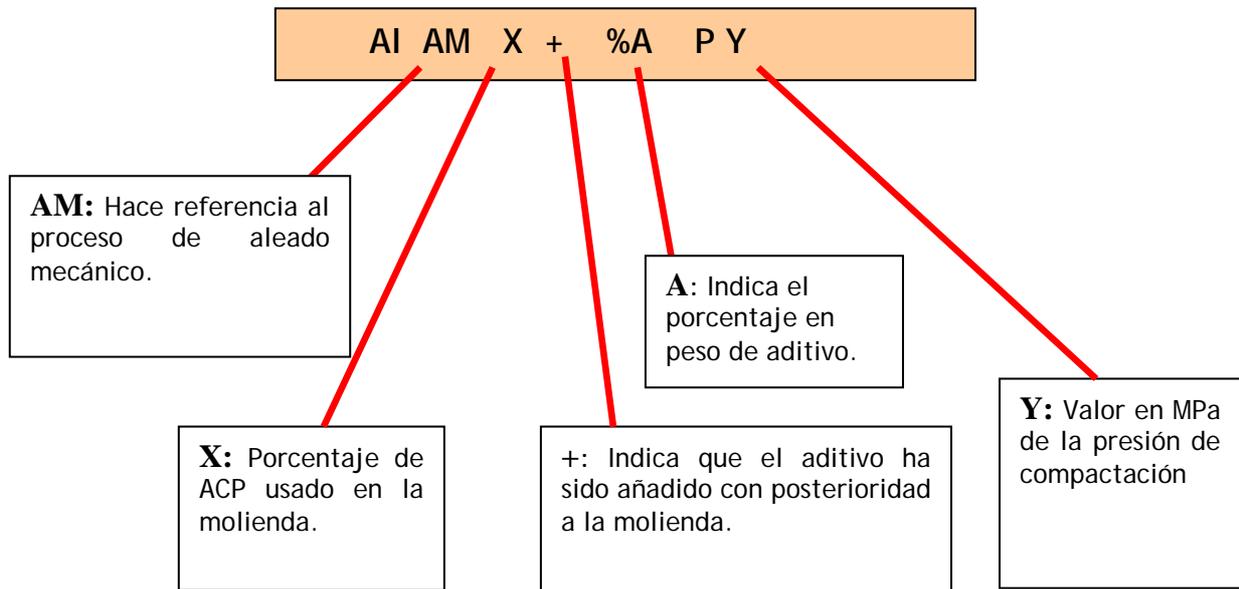


Fig 5.1 Esquema de la nomenclatura empleada.

Para aclarar la nomenclatura usada, se comenta dos ejemplos:

a) *Al AM 4 + 0.6 Si P 850*

Se trata de un material base aluminio, obtenido por aleado mecánico según el procedimiento descrito en el capítulo 3, siendo el porcentaje de ACP usado en la molienda del 4% en peso. La indicación 0,6 Si indica que se ha añadido un 0,6% en peso de Silicio, y el símbolo + significa que este ha sido añadido mediante mezcla, una vez realizada la molienda de aluminio con el 4% en peso de cera. Finalmente, los compactos se han consolidado usando una presión de compactación de 850 MPa.

b) *Al 4 0.6 Si AM P 850*

Se trata de un material base aluminio y silicio, obtenido por aleado mecánico según el procedimiento descrito en el capítulo 3, siendo el porcentaje de ACP usado en la molienda del 4% en peso y el porcentaje de Si de un 0.6 % en peso. La presión de compactación usada fue de 850 MPa.

Dentro de los subapartados de este capítulo hay condiciones que no variarán en algunos de ellos, como pudiera ser por ejemplo la presión. En estos casos, y con previo aviso dentro del apartado, se excluirá esta información de la nomenclatura de las series tanto en los textos como de las tablas informativas.

Hay que indicar que en el presente proyecto, se ha utilizado como único elemento aleante el Silicio, y además en ningún caso el polvo ha sido recocido.

5.2 PROCESADO PRIMARIO

Como procesado primario se entiende la fase de molienda del polvo. En los siguientes subapartados se comentan los principales datos de estas operaciones.

5.2.1 MOLIENDAS

Se procede a caracterizar con precisión tanto variables operativas de la molienda como sus rendimientos.

5.2.1.1 CONDICIONES OPERATIVAS

Para la realización del trabajo se realizaron moliendas con las características citadas en la Tabla 5.1 .

Tabla 5.1. Condiciones operativas de las moliendas

Propiedad	Valor
Volumen vasija, cm ³	1400
Velocidad, rpm	500
Tiempo, h	10
Relación de carga	50/1
Carga de Bolas, g	3600
Carga de ACP, %	3;4;5;7
Carga de Si,%	0,6; 1
Masa total polvo, g	72
Refrigeración agua, °C	28

5.2.1.2 RENDIMIENTOS DE MOLIENDA

El rendimiento se define como el porcentaje de la masa de polvo recogido tras la molienda, con respecto a la introducida inicialmente. En la Fig 5.2 está representado el rendimiento medio de las moliendas realizadas.

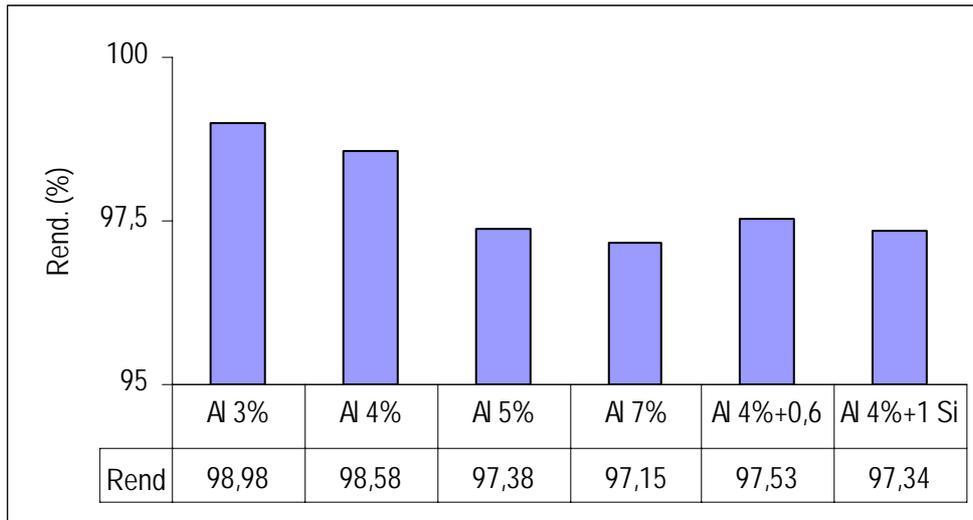


Fig 5.2 Rendimientos de las moliendas realizadas.

Los rendimientos de todas las moliendas son elevados, datos mostrados en la parte inferior de la Fig 5.2. Por tanto, durante el procesado primario, o de aleación mecánica, las pérdidas de material pueden considerarse despreciables. Desde el punto de vista industrial, este dato es importante, ya que garantiza que la molienda del polvo no va a suponer un gasto económico extra derivado de la pérdida de material y/o de la obligación de realizar limpiezas exhaustivas en el molino tras cada molienda.

5.2.2 MEZCLADO

Previamente a la fase de compactación, el aluminio base obtenido de las moliendas es mezclado con el correspondiente porcentaje de Silicio. Como ya se comento en el apartado 3.2.2, el mezclado se realiza durante un tiempo aproximado de 30 minutos.

5.3 INFLUENCIA DEL PORCENTAJE DE ACP

Como hemos comentado anteriormente se han realizado una serie de experiencias variando el porcentaje de cera en la molienda. En concreto, se han realizado moliendas de aluminio con 3, 4, 5 y 7 % de ACP. Usando la nomenclatura introducida en el apartado 5.1, los materiales se designan *Al AM 3*, *Al AM 4*, *Al AM 5* y *Al AM 7* respectivamente.

A continuación se comentan sus características principales.

5.3.1 GRANULOMETRÍA

La distribución de tamaños de partícula de un polvo metálico afecta a su comportamiento en el procesado pulvimetalúrgico. La distribución de tamaños de partícula de los polvos de aluminio es representada en la Fig 5.3 como una curva de frecuencias de tamaños, que ilustra la distribución de las fracciones en volumen (%) de la masa de polvos por intervalos de tamaño. La Tabla 5.2 recoge los tamaños medios de de partícula de los diferentes tipos de polvos, para el 50 % de la masa acumulada. Se ha incluido también el tamaño medio de las partículas del polvo de aluminio en estado de recepción (*Al ER*) comentado en el apartado 4.2.1. Se observa como al incrementar el contenido de cera en la molienda se produce un descenso en el tamaño medio de partícula.

Tabla 5.2. Tamaño medio partícula

Serie	Tamaño medio partícula, μm
Al ER	44,4
Al AM 3	19,2
Al AM 4	11,8
Al AM 5	8,2
Al AM 7	10,4

El desplazamiento de la curva de distribución de tamaños hacia menores tamaños, al aumentar el porcentaje de ACP, sugiere que durante el proceso de aleado mecánico dominan los eventos de fractura de las partículas frente a los de soldadura. En cuanto a la forma de las curvas de distribución de tamaños, destacar la anchura y forma no-simétrica de la curva de distribución del aluminio en estado de recepción, frente a la forma simétrica del resto de los polvos. La distribución simétrica de tamaños es ideal para el posterior consolidado de los polvos.

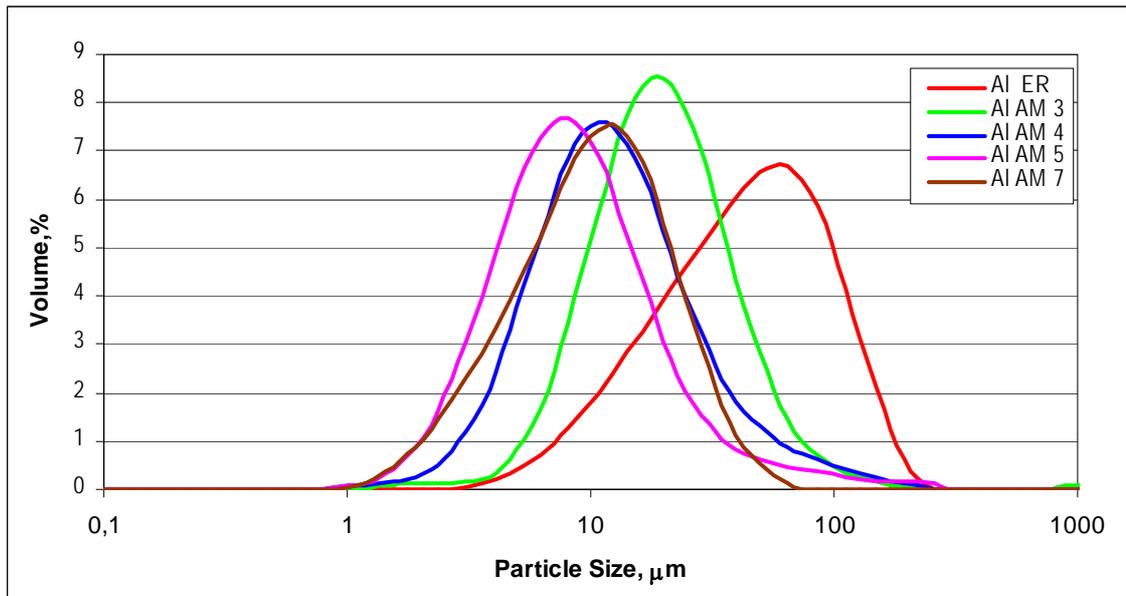


Fig 5.3. Distribución del tamaño partícula

En la Fig 5.4 se muestran las curvas de compresibilidad de los distintos polvos de aluminio molidos, representados como la densidad relativa (D, %) alcanzada en función de la presión de compactación (P, MPa). Se ha incluido también la curva de compresibilidad del polvo de aluminio en estado de recepción.

Resulta evidente que al aplicar mayor presión de compactación, se obtendrá una mayor deformación plástica y consecuentemente una disminución de la porosidad en verde. En las curvas podemos observar que el polvo de aluminio en estado de recepción alcanza el 90 % de su densidad teórica para valores relativamente pequeños de presión (180 MPa), siendo posible a presiones superiores a 750 MPa densificarlo totalmente. Si comparamos este dato con las curvas de compresibilidad de los distintos polvos, podemos constatar que a medida que aumentamos el porcentaje en contenido de cera, es necesario aumentar la presión para conseguir el 90 % de la densidad teórica del correspondiente polvo. Este es el caso de los polvos con un 3 y 4 % de ACP, siendo incluso imposible de conseguir esta densidad relativa en verde con los polvos molidos con un 5 y 7 % de ACP. Dicho de otro modo, a medida que aumenta el contenido en cera se produce un incremento en la dureza de las partículas de polvo, reduciendo significativamente su compresibilidad, y dando lugar a serias dificultades en las operaciones de prensado en frío. Este hecho se pondrá de manifiesto en posteriores apartados del presente proyecto.

Comentar que la mayor dureza de los polvos al aumentar el % de ACP se debe a que se está introduciendo una mayor cantidad de C y O en solución sólida.

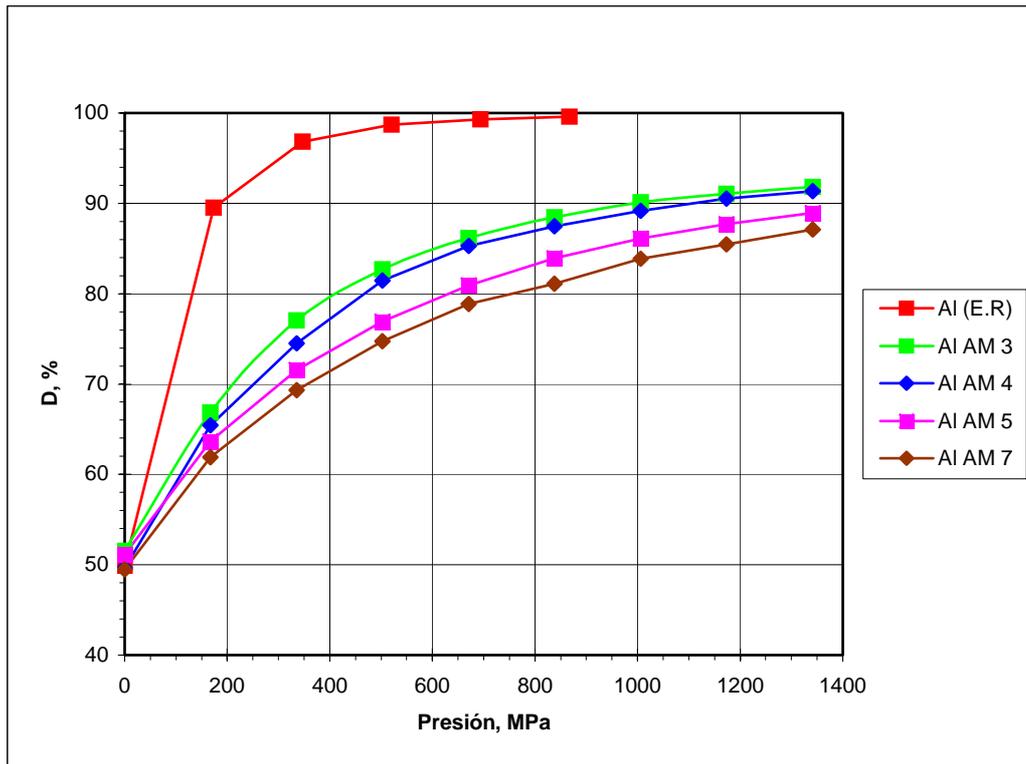


Fig 5.4. Densidad relativa de los diferentes polvos en función de la presión de compactación aplicada.

En consecuencia, debido a la información arrojada por las curvas de compresibilidad y a efectos comparativos con estudios anteriores, se decide trabajar con una presión de 850 MPa.

5.3.2 DENSIDAD RELATIVA DE LOS COMPACTOS

En la Tabla 5.3 se recogen los valores de algunas propiedades de los compactos cilíndricos, a saber: densidad relativa en verde (D_v), densidad relativa tras el sinterizado (D), densificación (Ψ), y cambios dimensionales de las probetas (movimientos). Los movimientos se han calculado con respecto a cambios dimensionales, al diámetro de las probetas ($\Delta\Phi$), a su altura (Δh) y a su masa (Δm).

Tabla 5.3. Propiedades de los compactos cilíndricos

Serie	D_v , %	D , %	Ψ	$\Delta\phi$, %	Δh , %	Δm , %
AI AM 3	88,6	98,2	0,76	-3,58	-2,61	-0,59
AI AM 4	86,2	99,5	0,96	-4,52	-4,04	-0,65
AI AM 5	85,4	92,4	0,48	-3,71	-2,22	-1,88
AI AM 7	81,5	90,6	0,49	-4,11	-2,75	-2,01

Se puede observar que a medida que aumenta el porcentaje en cera, la densidad relativa en verde va disminuyendo, con motivo del aumento en la dureza de las partículas de polvo. Como consecuencia, la deformación plástica de las partículas es menor, produciendo un menor número de contactos y, por tanto, una elevada porosidad.

En este comportamiento se aprecia una inflexión para el polvo molido con el 4 % ACP. La reducción de tamaño de partícula con respecto al polvo molido con el 3 % ACP (19,2 μm y 11,8 μm para Al AM 3 y Al AM 4, respectivamente) favorece su sinterabilidad, pese a que como se aprecia en la Fig 5.4, el polvo Al AM 4 es ligeramente más duro. En el caso de los polvos molidos con el 5 y 7 % ACP, el aumento de su dureza es tan alto que, pese a tener un tamaño medio de partícula pequeño, la sinterización se ve muy dificultada. Estos materiales, Al AM 5 y Al AM 7, tienen una densidad final de, tan solo, 92,4 y 90,6 %, respectivamente.

En cuanto a los movimientos experimentados por las probetas, observamos que el Al AM 4 tiene mayores incrementos de altura que Al AM 5 y Al AM 7. Este mayor incremento está relacionado con la mejor sinterabilidad del Al AM 4.

Se concluye por tanto, que el polvo Al AM 4. es el que mejor sinteriza.

5.3.3 DUREZA DE LOS COMPACTOS

La dureza de un material es una característica muy importante, que permite estimar su resistencia a tracción. En el caso de piezas pulvimetalúrgicas, la dureza suele estar íntimamente relacionada con su densidad relativa.

En la Fig 5.5 se muestran los resultados de dureza en los compactos antes y después de la fase de sinterización, así como el incremento de dureza experimentado por los mismos.

Para la dureza en verde (HB_v), se observa una clara tendencia a la disminución con el aumento del porcentaje en contenido de cera. Esto sucede pese al incremento de dureza de las partículas con el aumento de cera (Fig 5.4). Precisamente debido a este hecho, la deformación plástica de las partículas es menor mientras mayor sea el porcentaje de ACP con el que se han molido, lo cual produce un menor número de contactos, y por tanto una elevada porosidad. Este mismo hecho nos permite explicar las mayores variaciones de dureza tras el proceso de sinterizado que se obtienen con el aumento del contenido en cera.

Serie	HB _v , kp/mm ²	HB, kp/mm ²
AI AM 3	82	86
AI AM 4	82	120
AI AM 5	63	100
AI AM 7	51	88

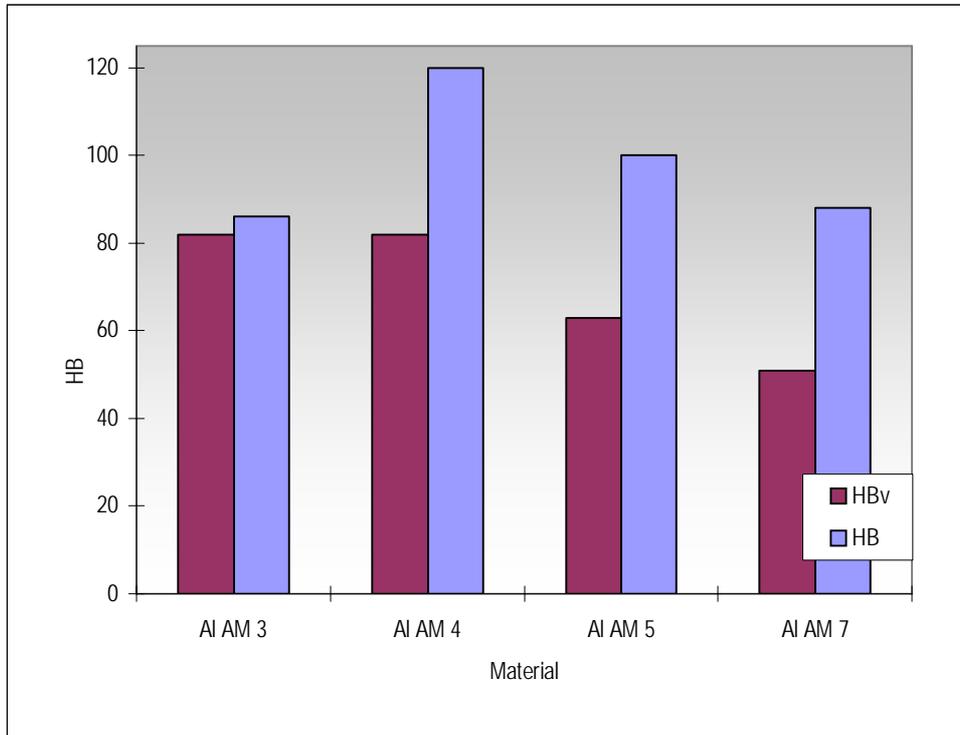


Fig 5.5. Dureza de los compactos tras el prensado (HB_v) y la sinterización (HB) frente al tipo de material.

La Fig 5.6 muestra la relación existente entre la dureza, tanto en verde como tras el sinterizado, y la densidad relativa. Podemos observar como tanto dureza y densidad relativa aumentan, al aumentar el porcentaje de cera desde el 3 al 4 %. A partir de este valor se produce un descenso de la dureza. Esto tiene su explicación en la menor densidad relativa que se obtiene cuando aumentamos el porcentaje de cera hasta el 5 y el 7 % (Fig 5.4). Con estos polvos es cada vez más difícil alcanzar la densidad relativa del 100 %, debido a la dureza de sus partículas.

Serie	D, %	HB _v , kp/mm ²	HB, kp/mm ²
AI AM 3	97,3	82	86
AI AM 4	99,5	82	120
AI AM 5	92,4	63	100
AI AM 7	90,6	51	88

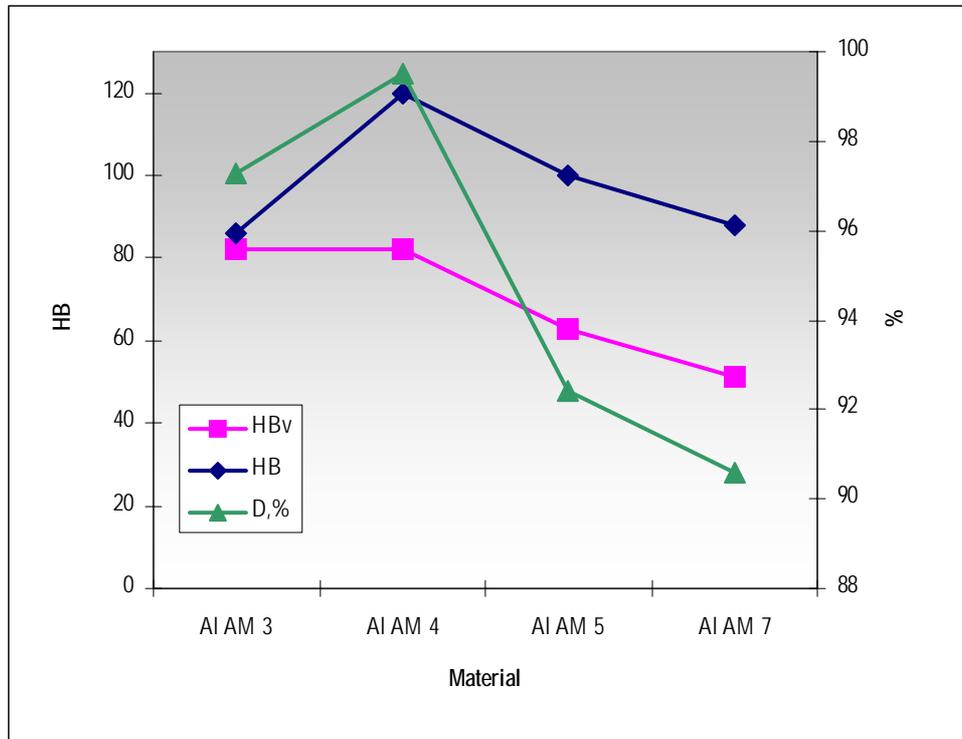


Fig 5.6. Dureza de los compactos tras el prensado y la sinterización, y densidad relativa final (D), frente al tipo de material.

5.3.4 PROPIEDADES A TRACCIÓN

Las pruebas realizadas a tracción con las diferentes series nos ofrecen los datos expuestos en la Fig 5.7. Solo ha sido posible extraer datos referentes a los compactos de polvo molido con el 3 y 4 % de cera. Podemos observar como al aumentar el porcentaje de cera del 3 al 4 % conseguimos un aumento considerable de la resistencia (32,96 %), por contra se produce una disminución del alargamiento (18 %). Podemos por tanto afirmar que el mejor compromiso resistencia-alargamiento se consigue con un 4 % de cera.

Serie	Al AM 3	Al AM 4	Al AM 5	Al AM 7
Resistencia (MPa)	270 ± 28,1	359 ± 12,4	-	-
Alargamiento (%)	1,24 ± 0,28	1,05 ± 0,34	-	-

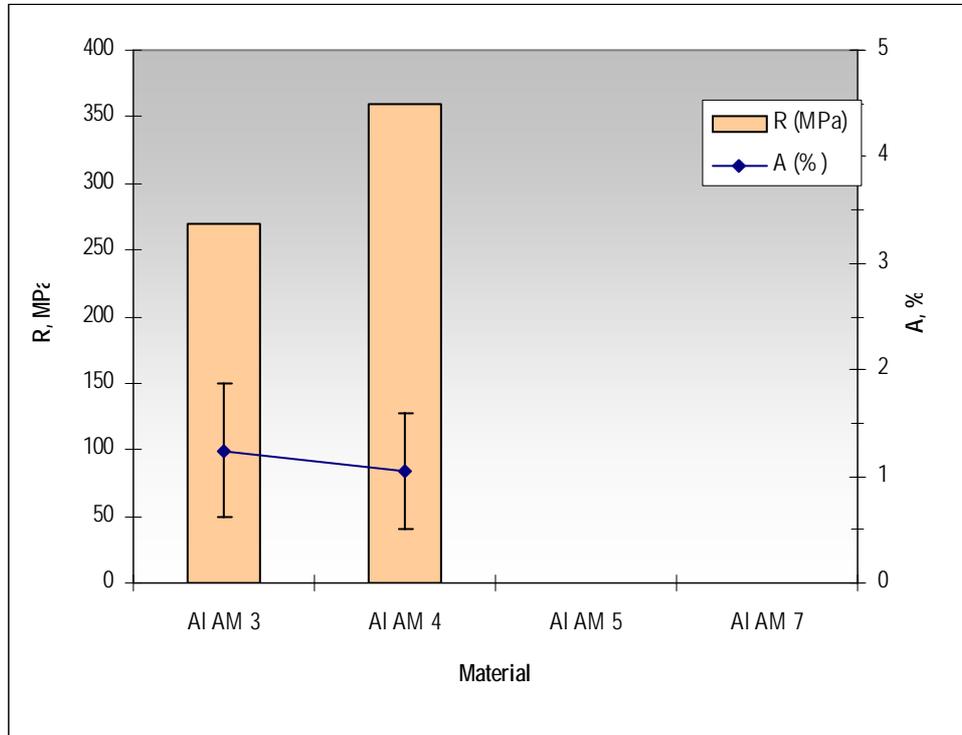


Fig 5.7. Resistencia a la tracción y alargamiento en función del tipo de material

Llegados este punto, hay que comentar la imposibilidad de obtener compactos de tracción sin defectos de las series Al AM 5 y Al AM 7. Se intentaron realizar compactos de tracción con polvo molido con un 5 % de ACP aplicando una presión de compactación de 850 MPa. Sin embargo, tras varios intentos no se logró producir la consolidación, extrayéndose las probetas de la matriz de tracción totalmente exfoliadas. Este hecho indicaba la necesidad de aumentar la presión de compactación, debido a que las partículas de polvo del 5 % de ACP poseen una dureza (véase la Fig 5.4) tal que si se mantiene la presión de compactación de 850 MPa, la deformación de las partículas será escasa y, en consecuencia, no se producirá la unión suficiente entre las partículas de polvo como para que las probetas mantengan su geometría tras la recuperación elástica que se produce en su extracción de la matriz de prensado. La Fig 5.8 muestra las probetas de Al AM 5 tras la extracción de la matriz.



Fig 5.8 . Probetas Al AM 5 prensadas a 850 MPa tras su extracción de la matriz de prensado.

En vista a los resultados se optó por aumentar la presión de compactación hasta los 1125 MPa. Esta presión produce la misma densidad en verde que la obtenida al prensar a 850 MPa el polvo Al AM 4 (Fig 5.4). Sin embargo, no se logró obtener aptas para realizar el ensayo de tracción. La Fig 5.10 muestra las probetas de Al AM 5 prensadas a 1125 MPa.



Fig 5.9. Probetas Al AM 5 prensadas a 1125 MPa tras su extracción de la matriz de prensado.

Se optó por realizar una nueva experiencia, esta vez utilizando como aditivo el Si. El objetivo de añadir Silicio al polvo Al AM 5 es favorecer la unión mecánica entre las partículas, ya que el polvo de Si es más blando que el Al AM. En vista a esta idea se mezcló el polvo de Al AM 5 con un 0,6 % de silicio en masa (Al AM 5+0,6 Si), y se aplicó una presión de compactación de 1125 MPa. La Fig 5.10 muestra una probeta, en verde, fabricada con este material. Se observa como con este procedimiento tampoco se solucionan los problemas de agrietamiento. La elevada recuperación elástica de las partículas durante la extracción de las probetas de la matriz genera todos estos defectos.



Fig 5.10. Exfoliación de las probetas Al AM 5 + 0,6 Si prensadas a 1125 MPa tras su extracción de la matriz de prensado.

A nivel industrial, la consolidación de polvos se realiza con una lubricación en masa, especialmente en la consolidación de polvos duros. El lubricante así añadido, además de reducir la fricción con las paredes de la matriz, permite un mejor acomodo de las partículas de polvo, homogeneizando las tensiones en todo el compacto y reduciendo así la tendencia a la formación de grietas durante su extracción. Se mezcló el polvo Al AM 5 con distintos % de ACP en masa. En concreto se realizaron experiencias con 1, 2, 3 y 4 % de ACP con el objetivo de buscar cual era el menor porcentaje de ACP que produciría la consolidación, ya que el lubricante dificulta la sinterización. Para todas estas experiencias se utilizó una presión de compactación de 850 MPa, siendo la experiencia más fructífera la correspondiente al 4 % ACP. La Fig 5.11 muestra la imagen de una probeta consolidada de este modo.



Fig 5.11. Consolidación de las probeta Al AM 5 prensadas a 850 MPa y con 4 % ACP en masa.

Sin embargo tras el sinterizado durante 1 hora a 650 °C, la probeta presentaba una serie de bultos y grietas longitudinales. La aparición de estas erupciones y grietas son consecuencia de la cera añadida en masa que lógicamente intenta salir a través de los poros de la probeta. Sin embargo, debido al propio ciclo de sinterizado, los poros se cierran antes de que la cera pueda escapar a través de los mismos. Una posible solución a este problema sería un calentamiento de la probeta hasta unos 300 °C para permitir que los poros sigan interconectados, y lograr así la expulsión de la cera, y posteriormente realizar el ciclo de sinterizado normal. La Fig 5.12 muestra la probeta de Al AM 5 con 4 % de ACP en masa, tras la fase de sinterizado.



Fig 5.12. Probeta Al AM 5 prensadas a 850 MPa y con 4 % ACP en masa, tras el sinterizado.

Tras este resultado se opta por abandonar este tipo de experiencias que no son a priori objeto de estudio del presente proyecto. De la misma forma en vista a los resultados obtenidos con Al AM 5, se desestimo realizar experiencias similares con Al AM 7.

En la Fig 5.13 se adjunta una representación de las curvas tensión-deformación de probetas representativas de cada una de las series. Se observa la semejanza de las curvas con el aumento en porcentaje de ACP, produciéndose una disminución del alargamiento y un aumento de la resistencia. Se aprecia además un aumento tanto en el limite elástico como en el modulo de Young.

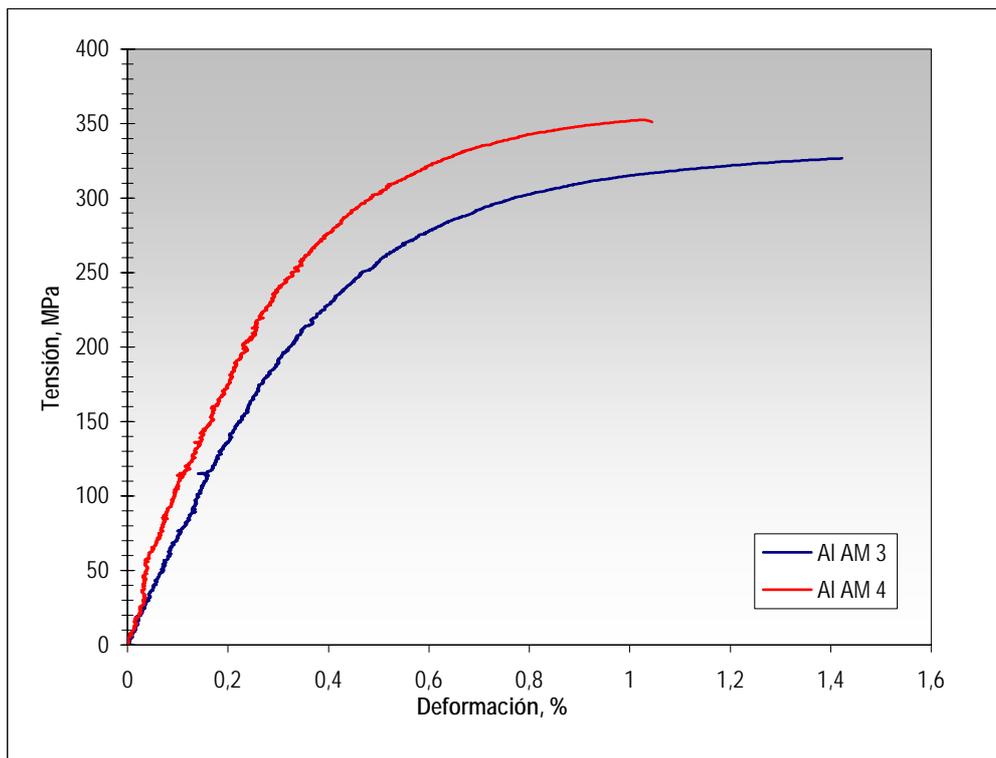


Fig 5.13. Comportamiento a tracción.

5.3.5 MICROESTRUCTURA Y FRACTOGRAFÍA

Se presenta en los siguientes subapartados la morfología y microestructura de cada una de las series.

5.3.5.1 MICROESTRUCTURA Y FRACTOGRAFÍA DEL 3 % ACP

La microestructura de este material se ve caracterizada por la inmensa presencia de intermetálicos de forma acicular, dispersos por todo el material y de muy pequeño tamaño. Las imágenes tomadas mediante microscopía óptica (Fig 5.14) y SEM (Fig 5.15) de muestras de los compactos, exponen lo anteriormente citado. El escaso alargamiento que posee este material se debe a la existencia de estas agujas constituidas por intermetálicos de Al y Fe, que contribuyen con esta morfología a formar concentradores de tensión, y al origen de microgrietas.

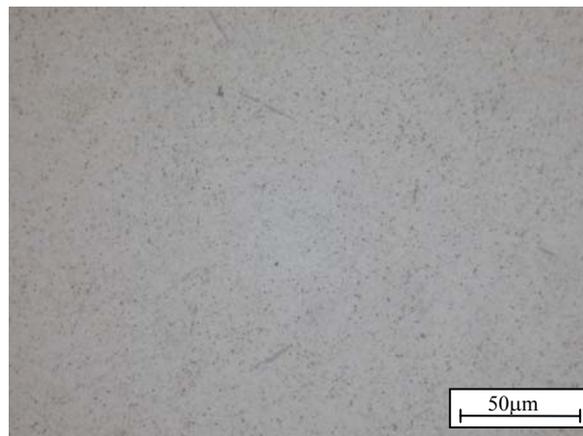


Fig 5.14. Microscopía óptica de Al AM 3.

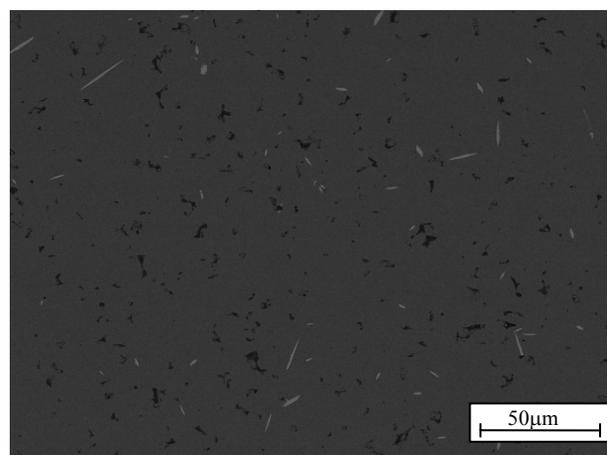


Fig 5.15. Micrográficas SEM-BSE de compactos Al AM 3.

El aspecto de la superficie de fractura (topografía) de las probetas rotas a tracción, depende básicamente de la composición del material y, por supuesto, de sus características microestructurales.

La Fig 5.16 muestra el aspecto de la fractura de compactos Al AM 3 mediante microscopía electrónica de barrido a diferentes aumentos y utilizando distintos modos. Observamos como la fractura en este material es principalmente de tipo dúctil como lo señala la enorme presencia de hoyuelos (dimples). La imagen mostrada en la Fig 5.16 (c), muestra zonas con presencia del intermetálico Al-Fe. Estas agujas promueven la fragilidad del material.

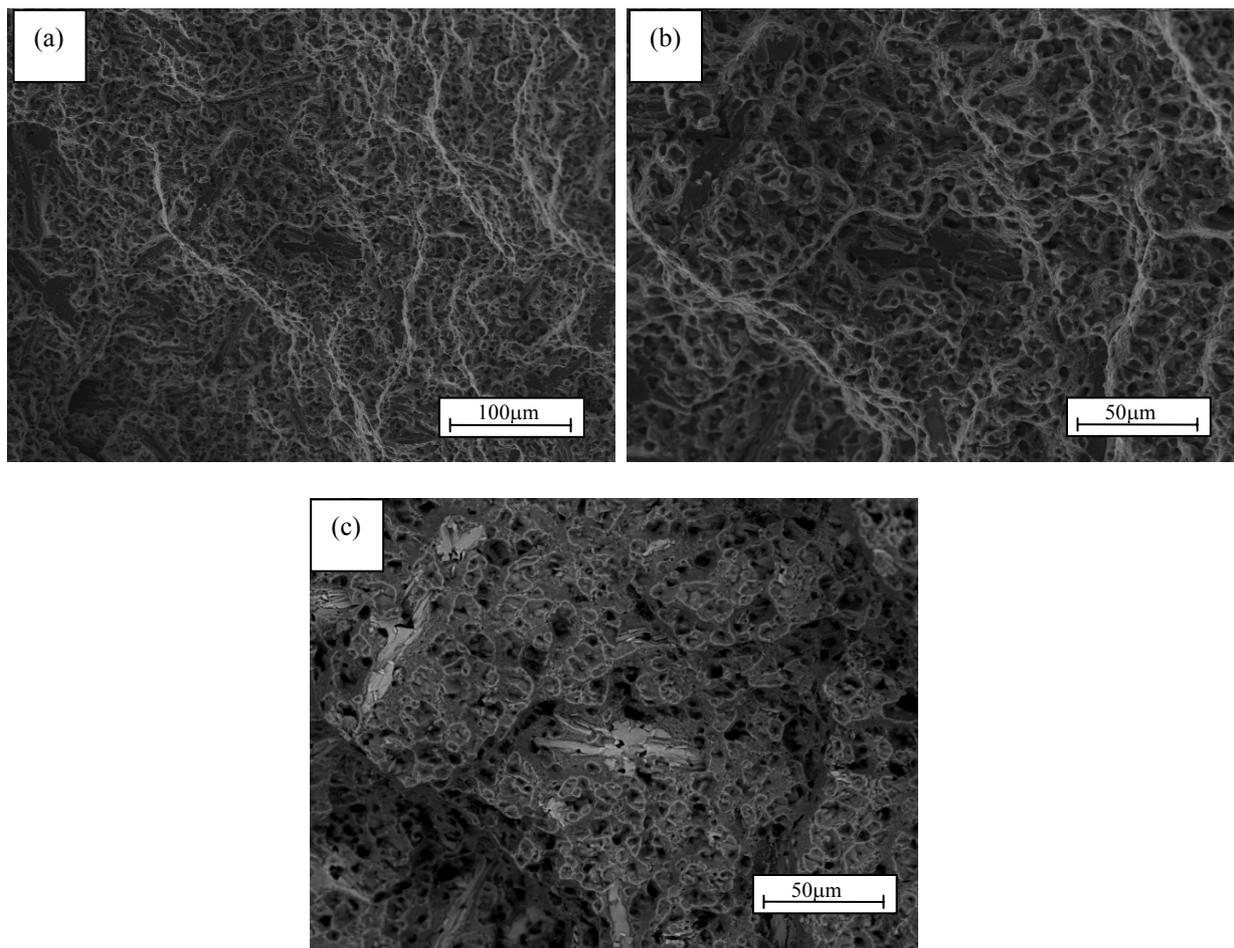


Fig 5.16. Fractografía mediante SEM-SE a 500x(a), SEM-SE a 1000x(b) y SEM-BSE a 1000x (c) de compactos Al AM 3.

5.3.5.2 MICROESTRUCTURA Y FRACTOGRAFÍA DEL 4 % ACP

Al igual que en el caso anterior la microestructura de este material se ve caracterizada por la inmensa presencia de intermetálicos de forma acicular, dispersos por todo el material. Las imágenes tomadas mediante microscopía óptica (Fig 5.17) y SEM (Fig 5.18) de los compactos, exponen lo anteriormente citado. Al igual que antes, el escaso alargamiento que posee este material puede deberse a la existencia de estas agujas formadas por Al y Fe, que contribuyen con esta morfología a formar concentradores de tensión, y al origen de microgrietas.

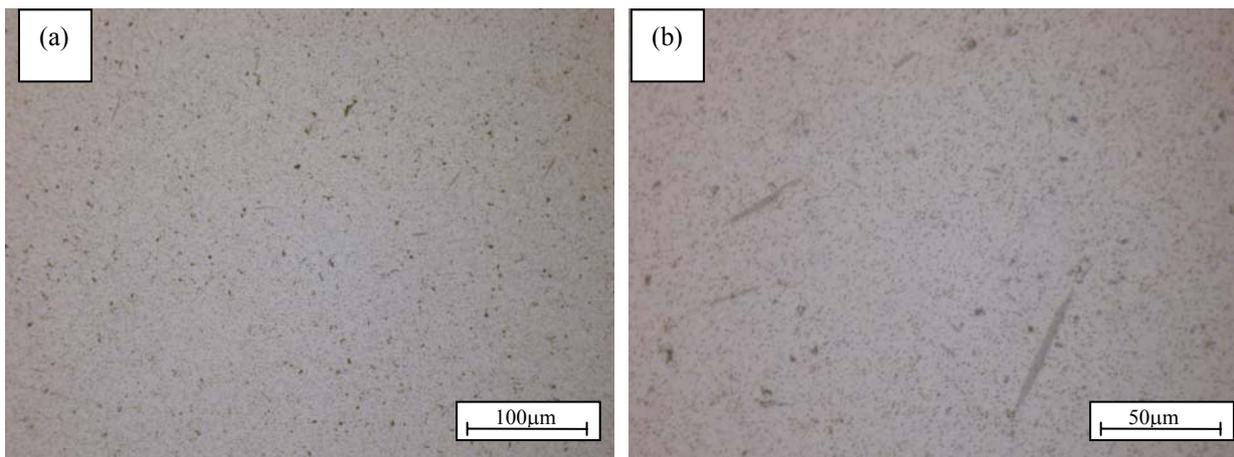


Fig 5.17. Microscopía óptica de compactos Al AM 4 a 200x (a) y 1000x(b).

Para distinguir mejor las agujas Al-Fe, se recurre al microscopio electrónico de barrido (SEM) en su modo BSE (electrones retrodispersados), Fig 5.18. Este modo permite realizar un análisis cualitativo, distinguiendo elementos con distinto peso atómico.

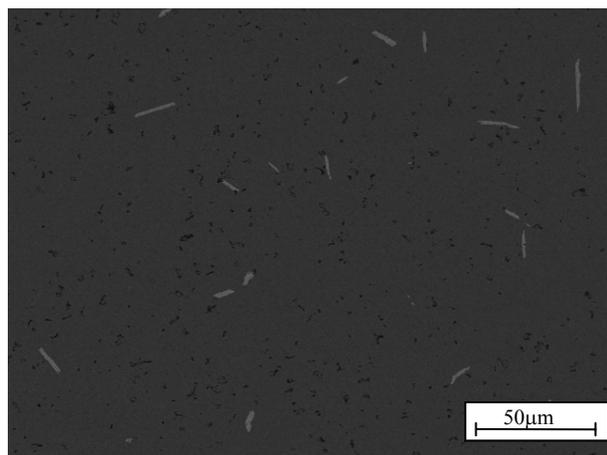


Fig 5.18. Micrografías SEM-BSE de compactos Al AM 4.

La Fig 5.19 muestra el aspecto de la fractura de compactos Al AM 4 mediante microscopía electrónica de barrido a diferentes aumentos y utilizando distintos modos. Al igual que ocurre con los compactos Al AM 3, la fractura en este material es principalmente de tipo dúctil como lo señala la enorme presencia de hoyuelos (dimples). La imagen mostrada en la Fig 5.19 (c), realizada mediante SEM-BSE, muestra zonas con presencia del intermetálico Al-Fe. Estas agujas promueven la fragilidad del material.

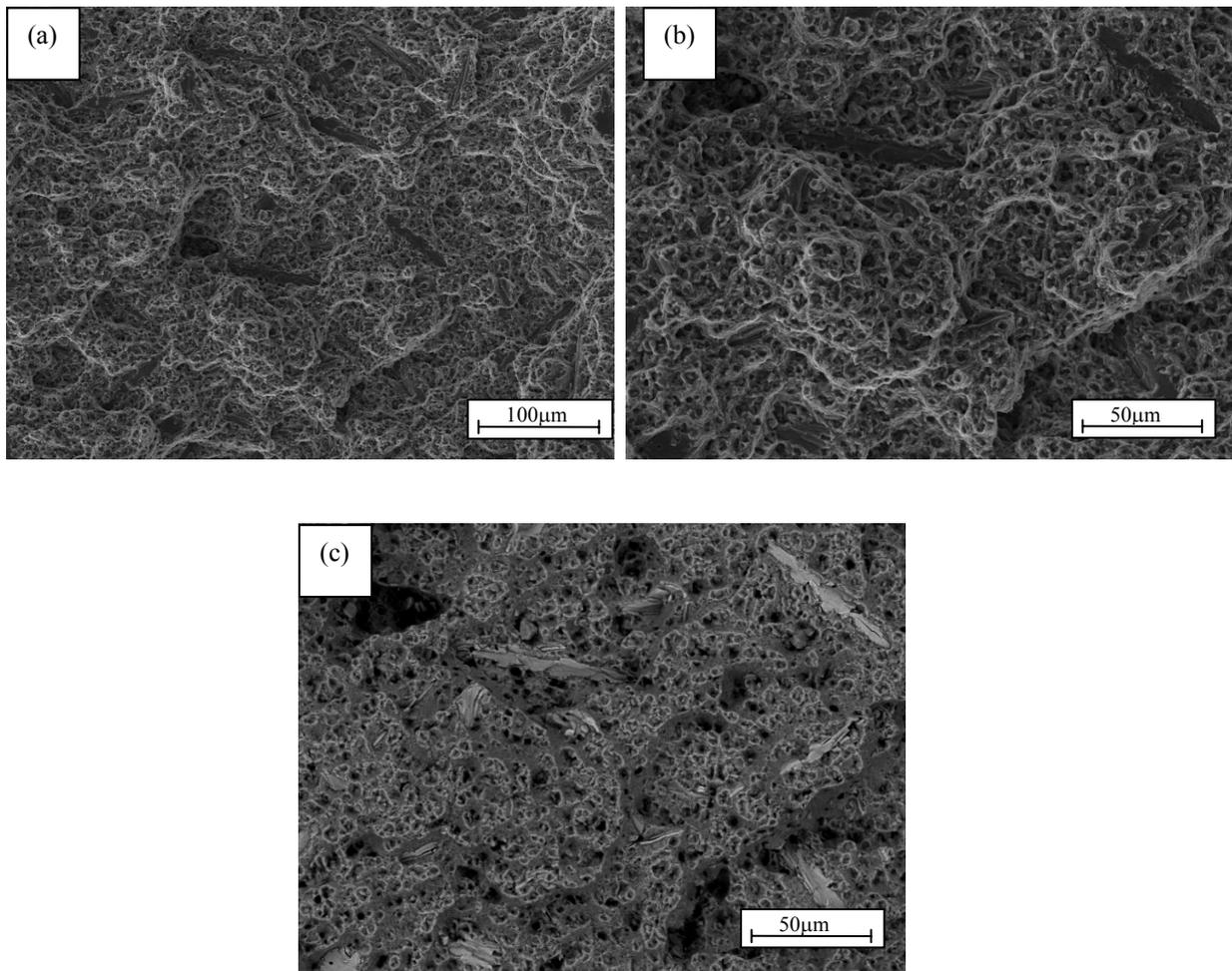


Fig 5.19. Fractografía mediante SEM-SE a 500x(a), SEM-SE a 1000x(b) y SEM-BSE a 1000x (c) de compactos Al AM 4.

5.3.5.3 MICROESTRUCTURA Y FRACTOGRAFIA DEL 5 % ACP

A diferencia de las dos anteriores, la microestructura de este material se ve caracterizada por la enorme porosidad que presenta. Además se observa la escasa presencia de intermetálicos de forma acicular. Las imágenes tomadas mediante microscopía electrónica de barrido (Fig 5.21) muestran la escasa difusión del hierro en la sinterización, siendo posible distinguir, con cierta dificultad, los límites de las partículas originales.

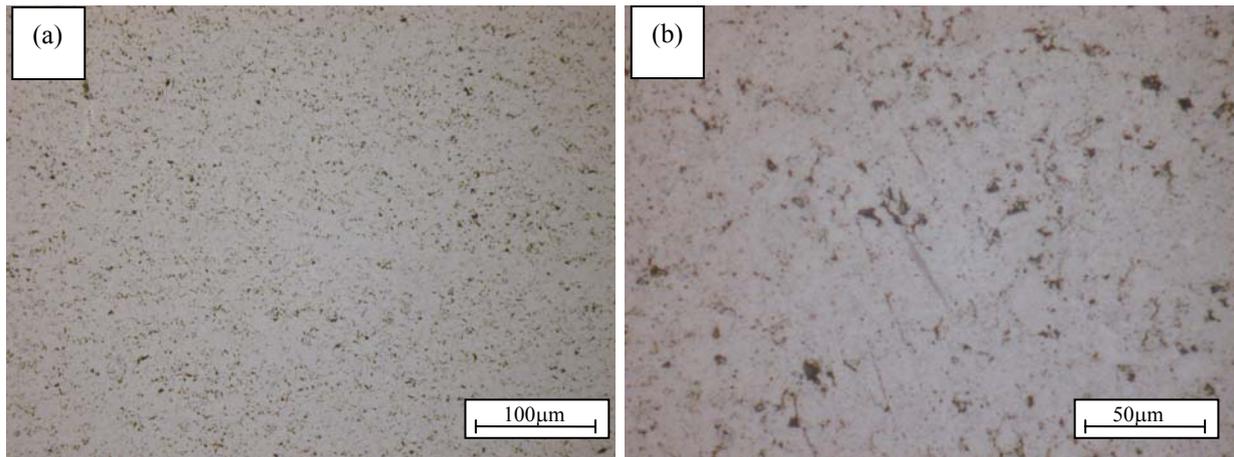


Fig 5.20. Microscopia óptica de compactos Al AM 5 a 200x (a) y 500x (b).

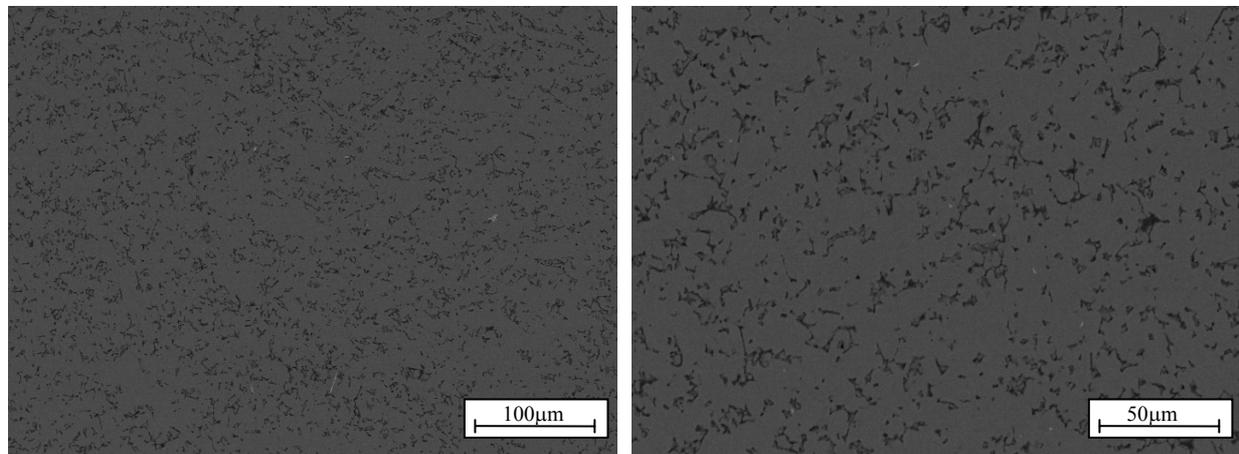


Fig 5.21. Microestructura mediante SEM-BSE de compactos Al AM 5.

5.3.5.4 MICROESTRUCTURA Y FRACTOGRAFÍA DEL 7 % ACP

Este material, al igual que el anterior, presenta todavía mas porosidad. Se hace difícil apreciar intermetálicos de forma acicular en estos compactos. Las imágenes tomadas mediante microscopía electrónica (Fig 5.23) destacan la falta de sinterización en este material.

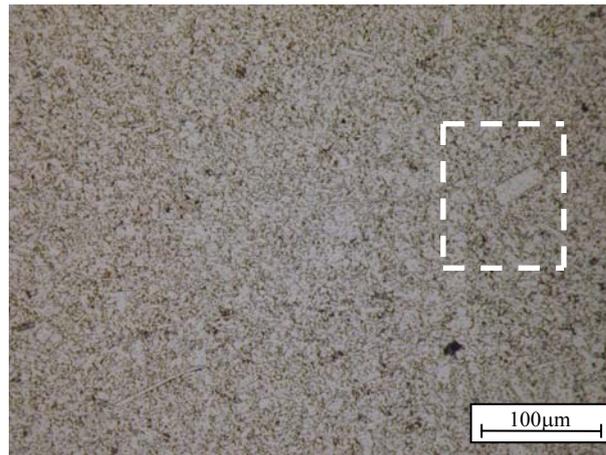


Fig 5.22. Microscopia óptica de compactos Al AM 7.

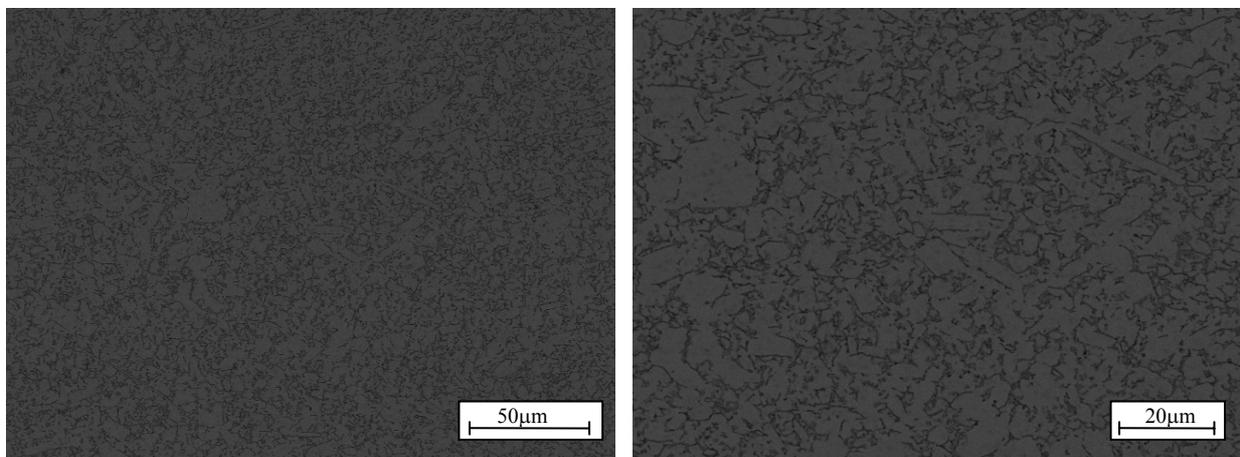


Fig 5.23. Microscopía SEM-BSE de compactos Al AM 7.

5.3.6 ENSAYO DE TRACCIÓN EN CALIENTE

Con el objeto de profundizar más en el estudio del comportamiento a temperatura del material, en este apartado se analizan los resultados obtenidos tras el ensayo de tracción en caliente. En síntesis, se trata de analizar la influencia que ejerce la temperatura sobre algunos de los parámetros característicos que se obtienen de este ensayo, como son la resistencia a la rotura y la ductilidad del material. Este análisis tiene gran importancia, puesto que estas temperaturas pueden ser normales durante la vida del material en algunas de sus aplicaciones. Este ensayo es idéntico al de tracción a temperatura ambiente, salvo por que se lleva a cabo a una temperatura constante de 250 °C .

En la Tabla 5.4 se recogen los resultados de resistencia a la rotura y alargamiento obtenidos del ensayo de tracción en caliente. Se ha realizado el ensayo de tracción en caliente a las series que mejor compromiso a conseguido entre resistencia a la rotura-alargamiento en función del porcentaje de ACP, correspondiendo esta al Al AM 3 y Al AM 4.

Tabla 5.4. Resistencia a la rotura (R) y alargamiento (A) de las series Al AM 3 y Al AM 4 en función de la temperatura.

Material	Tª °C	R, MPa	A, %
Al AM 3	25	270 ± 28	1,24 ± 0,28
	250	138 ± 13	0,9 ± 0,29
Al AM 4	25	359 ± 12	1,05 ± 0,34
	250	194 ± 22	0,82 ± 0,14

Para comprender perfectamente el comportamiento en caliente, en la Tabla 5.4 se incluyen los resultados anteriores junto con los de tracción a temperatura ambiente.

Se observa como la resistencia a la rotura, en ambos materiales, decrece notablemente pasando de 359 MPa, del ensayo a 25 °C, a 194 MPa, del ensayo a 250 °C, para el Al AM 4, y de 270 MPa a 138 MPa para el Al AM 3, lo que supone un decremento del 45.6 % y 48 % respectivamente. En cuanto al alargamiento, observar como disminuye, pasando de un 1.05 % a un 0.82 % para Al AM 4, y de 1,24 % a un 0,9 % para Al AM 3, suponiendo una disminución del 21.9 % y 27 % respectivamente.

5.4 INFLUENCIA DEL SILICIO

Una vez realizado el estudio de las aleaciones de aluminio mediante aleado mecánico con 3, 4, 5, y 7 % de ACP en peso, se intentara mejorar la ductilidad de los compactos. Para ello se adicionará silicio al polvo de aluminio molido con la proporción de ACP que mejores resultados ha dado. La adición de Silicio tiene como objetivo disgregar el oxido de aluminio, Al_2O_3 , presente sobre la superficie de las partículas de aluminio y que constituyen un obstáculo al fenómeno de unión de las mismas durante el proceso de sinterizado. La adición de silicio se realizara de dos formas: en la molienda, o tras la misma. Se ha experimentado con dos composiciones de Si: 0,6 y 1 % en peso.

Del estudio realizado en apartados anteriores los mejores resultados se obtuvieron con el polvo Al AM 4. Se tomara como base de partida un 4 % de ACP. En todas las experiencias que se describen ha permanecido constante la presión de compactación (850 MPa).

5.4.1 COMPRESIBILIDAD DEL POLVO

En la Fig 5.24 se representan las curvas de compresibilidad de los polvos de aluminio molido con un 4 % ACP y un 0,6 y 1 % Si (Al 4 0,6 Si AM y Al 4 1 Si AM). Se ha incluido la curva de compresibilidad de Al AM 4 a efectos comparativos. Resulta evidente que al aumentar la presión aplicada, la densidad de la masa de polvos aumenta, o dicho de otro modo, disminuye la porosidad en verde. Obsérvese, como a medida que se adiciona silicio en la molienda, la densidad relativa en verde va disminuyendo. Esto es consecuencia de que el polvo de silicio tiene relativa alta dureza y fragilidad, y por ello, a medida que vamos aumentando el contenido en silicio las curvas de compresibilidad se van desplazando hacia abajo. Por tanto, la presencia de silicio reduce la compresibilidad del polvo, aunque esta no resulta demasiado significativa.

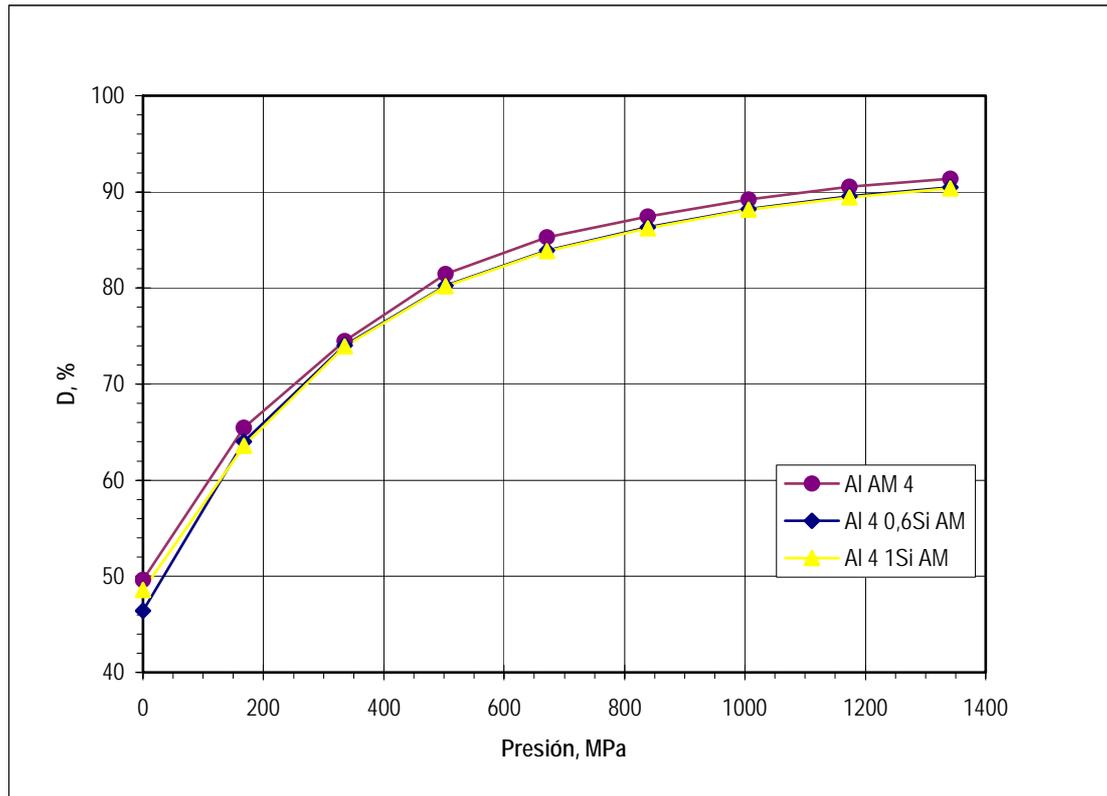


Fig 5.24. Curvas de compresibilidad de los polvos de aluminio aleados mecánicamente con un 4 % de ACP y silicio.

5.4.2 DENSIDAD RELATIVA DE LOS COMPACTOS

En la Tabla 5.5 se recogen los valores de las propiedades de los compactos cilíndricos, a saber: densidad relativa en verde (D_v), densidad relativa tras el sinterizado (D), y cambios dimensionales de las probetas ($\Delta\phi$, Δh , Δm). Para ver la influencia ejercida por el silicio, también se han incluido los resultados del Al AM 4. La densidad relativa se ha expresado en % de la densidad absoluta. La densidad absoluta de las mezclas con Si se ha estimado a partir de las densidades de los constituyentes.

Tabla 5.5. Densidades relativas, tras prensado y sinterizado, y movimientos experimentados por los compactos tras la etapa de sinterizado.

Serie	$D_v, \%$	$D, \%$	$\Delta\phi, \%$	$\Delta h, \%$	$\Delta m, \%$
Al AM 4	86,2	99,5	-4,52	-4,04	-0,65
Al 4 0,6Si AM	86,7	100	-6,14	-6,30	-1,47
Al AM 4+0,6Si	85,6	100	-5,11	-6,38	-1,18
Al 4 1Si AM	86,5	100	-5,95	-6,17	-1,33
Al AM 4+1Si	83,8	100	-5,08	-6,03	-1,19

Según datos de la Tabla 5.5, el material con mayor densidad relativa en verde es el correspondiente al 0,6 % de Si en molienda (Al 4 0,6 Si AM). Se puede observar como la densidad relativa en verde, mediante mezcla, es menor que la obtenida en

molienda para el mismo porcentaje de Si. En el caso de la molienda tenemos un único polvo con una distribución granularmente mas homogénea lo cual permite una mejor adaptación y una mejor ocupación de los espacios. En el caso de mezcla, disponemos de dos polvos con curvas de granulometrías no simétricas, lo que no permite una buena adaptación.

En cuanto a la densidad relativa tras el sinterizado, se observa como con la adición de Si se puede alcanzar la densidad relativa del 100 % tras el sinterizado en todos los casos. La Fig 5.25 muestra gráficamente los datos de densidades relativas recogidas en la Tabla 5.5.

Es notable como el silicio mejora la sinterabilidad del Al AM. La mayor densificación la obtiene el polvo de Al AM 4 mezclado con 0,6 % de silicio (Al AM 4 + 0,6 Si).

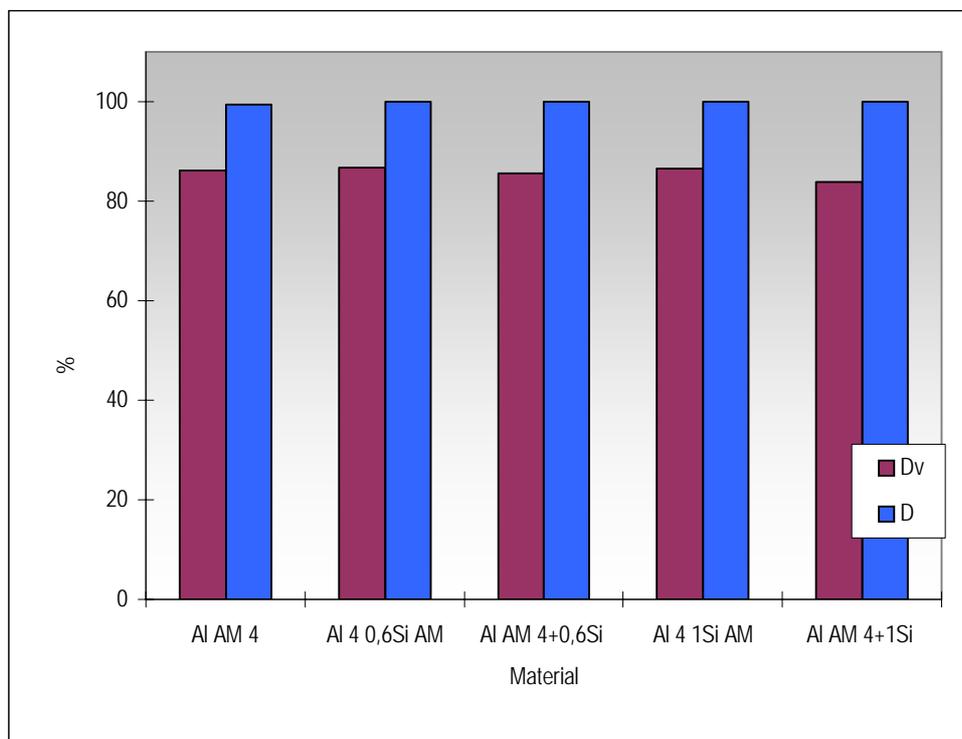


Fig 5.25. Densidades relativas, tras prensado y sinterizado, frente al tipo de material.

5.4.3 DUREZA DE LOS COMPACTOS

La dureza de un material es una característica muy importante que en el caso de las piezas pulvimetalúrgicas suele estar íntimamente relacionada con la densidad de los compactos. La dureza de un compacto, tanto en verde como sinterizado, depende de la dureza intrínseca de sus constituyentes, y es también sensible a la estructura de poros del material.

Para la determinación de la dureza Brinell de los compactos se han realizado cuatro huellas en cada una de las probetas cilíndricas de cada serie, tras el prensado y sinterizado, tal como se describe en el procedimiento experimental. En la Tabla 5.6 se

recogen los resultados de dureza obtenidos tras el prensado y sinterizado de los compactos, y en la Fig 5.26 se recoge su representación gráfica conjunta.

Tabla 5.6. Dureza Brinell de los compactos

Serie	HB _v , kp/mm ²	HB, kp/mm ²
Al AM 4	82	120
Al 4 0,6 Si AM	85	119
Al AM 4+0,6 Si	80	108
Al 4 1 Si AM	83	117
Al AM 4+1 Si	81	115

Se observa como con la adición de Si en molienda se consigue aumentar la dureza en verde con respecto al material de partida. La mayor dureza en verde corresponde al aluminio aleado mecánicamente con un 0,6 % de Si (85 HB).. Este hecho se explica por la mayor densidad que resulta del menor tamaño de las partículas de silicio y por el endurecimiento del polvo que produce el silicio presente en solución sólida. Por otra parte, es sabido que el silicio es empleado en piezas sometidas a gran desgaste para intentar reducirlo y aumentar su durabilidad.

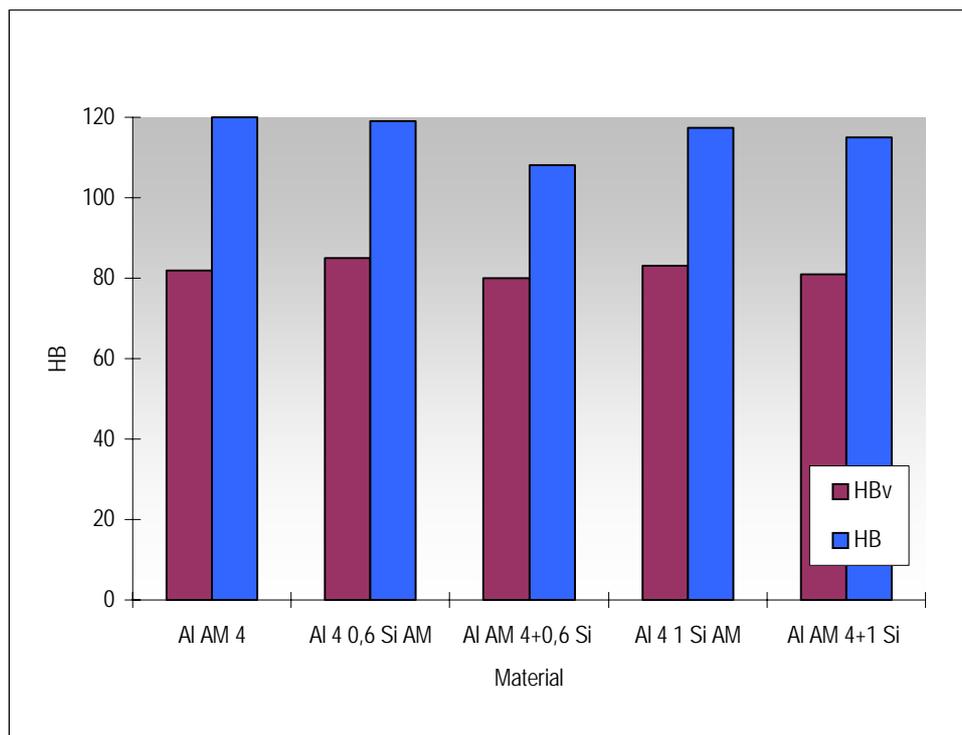


Fig 5.26. Dureza Brinell tras prensado (HB_v) y sinterizado (HB_s) en función del tipo de material.

En la Fig 5.26 se observa el decremento que sufre la dureza, tras el sinterizado, con el aumento en peso de silicio. Este descenso de dureza esta relacionado con la presencia de la fase liquida que se forma en la etapa de sinterizado. El liquido eutéctico formado por el Si y el Al, genera una fase blanda presente en mayor cantidad, como es lógico, al incrementarse la cantidad añadida de silicio.

5.4.4 PROPIEDADES A TRACCIÓN

El ensayo de tracción es uno de los ensayos más importantes sobre materiales en ingeniería, ya que de él se obtienen parámetros tan importantes como, la resistencia a rotura del material y el alargamiento que sufre el material hasta la rotura. Los resultados obtenidos para los diferentes materiales se recogen en la Tabla 5.7. La Fig 5.27 recoge de manera gráfica estos resultados.

Tabla 5.7. Resistencia y alargamiento de los compactos tras el ensayo de tracción.

Serie	R, MPa	A, %
Al AM 4	359 ± 12	1,05 ± 0,34
Al 4 0,6 Si AM	336 ± 16	3,80 ± 0,08
Al AM 4+ 0,6 Si	346 ± 18	2,65 ± 0,22
Al 4 1 Si AM	305 ± 4	2,84 ± 0,13
Al AM 4+1 Si	316 ± 8	2,39 ± 0,14

Se observa como al aumentar la proporción de Si, la resistencia disminuye. Por el contrario vemos un aumento considerable en el alargamiento experimentado por las probetas. La Fig 5.27 nos permite corroborar lo intuible en los datos anteriormente citados sobre dureza. La mejora de la adhesión interparticular relacionada con la adición de Si se fundamenta en que este forma con el Al AM 4 un líquido eutéctico durante la sinterización. El líquido posibilita la fragmentación de la alumina en pequeños corpúsculos al penetrar a través de la interfaz metal / óxido. Al mismo tiempo, por acción capilar, se propaga por entre la matriz compuesta de partículas de Al AM 4 promoviendo un mayor grado de contacto metálico entre las mismas, al aglutinarlas entre sí. De esta forma el material presenta un orden mayor de unión metalúrgica interparticular, y un mejor comportamiento dúctil, conduciendo a un incremento en el alargamiento conseguido. Por el contrario, irremediablemente se empeora la resistencia a tracción del material, tal y como se demuestra en los datos obtenidos.

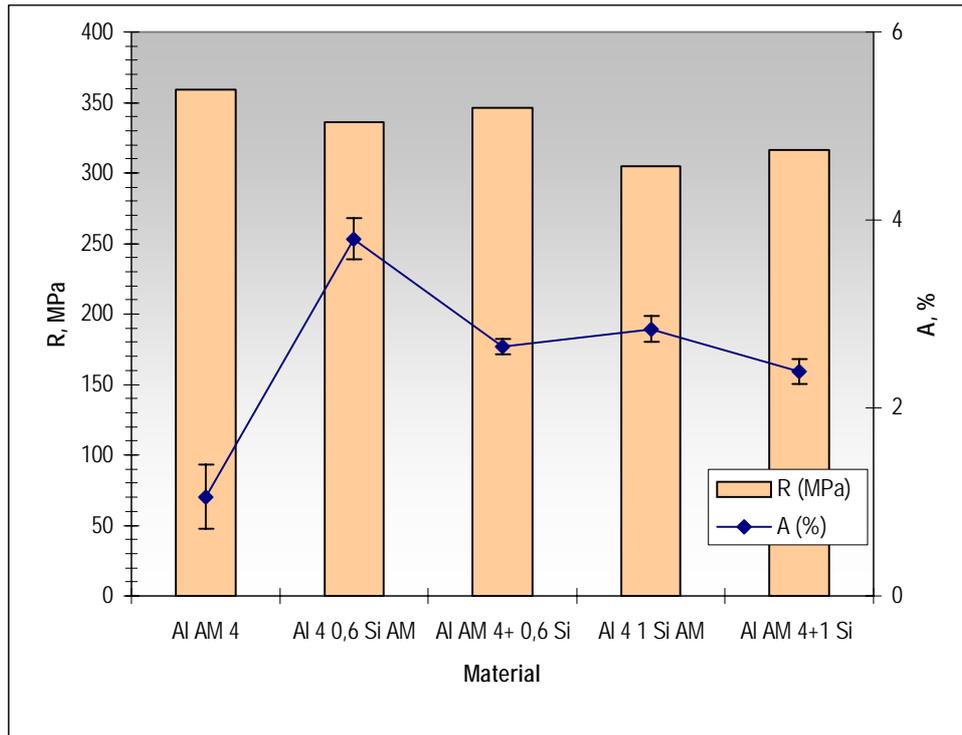


Fig 5.27. Resistencia frente alargamiento en función del tipo de material

Con respecto al alargamiento, se consigue el mayor aumento con la adición en molienda de 0,6 % en peso de Si, produciéndose un aumento de un 260 % con respecto a los compactos de polvo molido sin Si (Al AM 4). Se toma por tanto como punto óptimo de aleación la cantidad de 0,6 % en peso de Si, presentando el mejor compromiso resistencia-alargamiento.

En la Fig 5.28 se recogen las curvas tensión-deformación de probetas representativas de los materiales bajo estudio. En esta gráfica se plasma nítidamente la acción de la adición de silicio, observándose la semejanza de las curvas con la progresiva disminución de la resistencia a favor de la mejora del alargamiento. Se produce un descenso tanto en el valor del límite elástico como en el valor del módulo de Young, a medida que se incrementa el porcentaje de silicio.

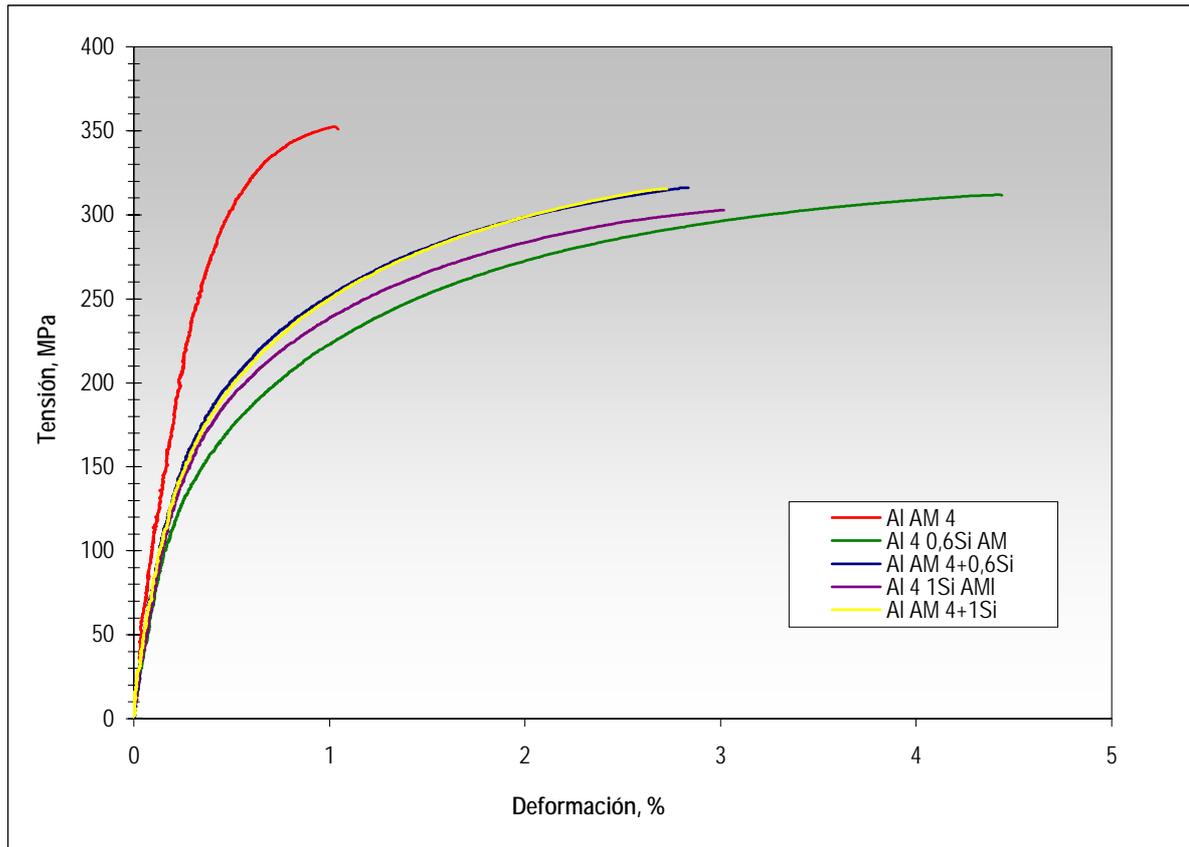


Fig 5.28. Curva tensión-deformación de probetas representativas de los materiales estudiados.

5.4.5 MICROESTRUCTURA Y FRACTOGRAFÍA

Del análisis microestructural se obtienen los resultados predecibles de los apartados anteriores. Si se partía de un material lleno de pequeñas agujas de Al y Fe, con la adición de silicio se consigue una esferoidización de gran parte de estas, aumentando el alargamiento producido en la tracción del material. La Fig 5.29 permite apreciar los cambios producidos cuando añadimos Si en un 0,6 y 1 %.

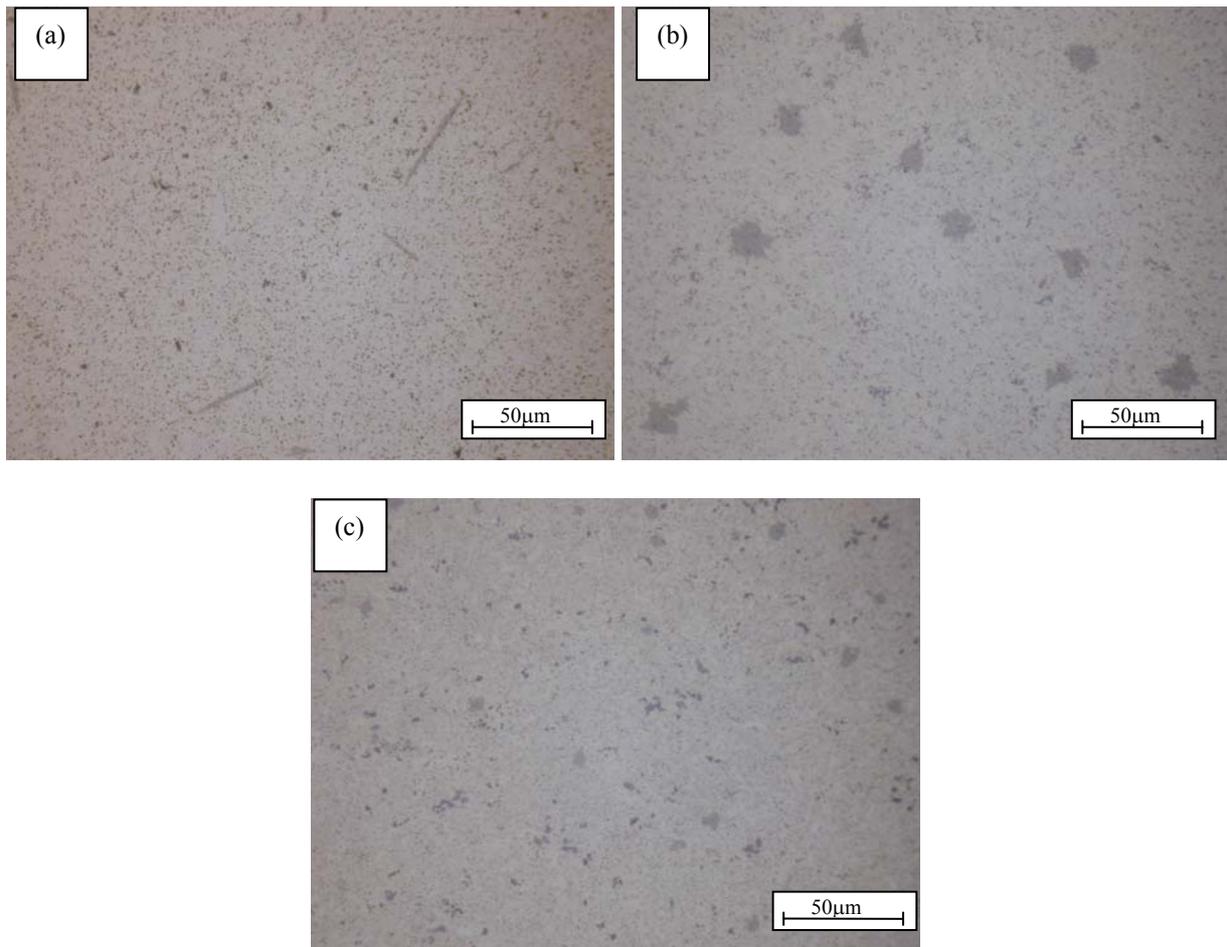


Fig 5.29. Microscopía óptica a 500 x de Al AM 4 (a), Al 4 0,6 Si AM(b) y Al 4 1 Si AM (c).

Se observa como la adición de silicio produce un cambio en la morfología y naturaleza de los intermetálicos. Se puede ver como la mayor parte de las agujas Al-Fe existentes en el Al AM 4, Fig 5.29 a), han desaparecido dejando lugar a formaciones más o menos esferoidales, compuestas de Al-Fe-Si, y de mayor tamaño que las agujas iniciales. Además se observa en las Fig 5.29 b) y c) la presencia de puntos oscuros que corresponden a concentraciones de silicio, formadas durante el enfriamiento, debido a la insolubilidad del silicio en el aluminio. Esta presencia de puntos oscuros es más acusada en el caso del Al 4 1 Si AM.

Para una mejor observación de los intermetálicos se recurre a la microscopía electrónica de barrido en su modo de electrones retrodispersados, Fig 5.30. Observamos una matriz de Aluminio sobre la que se disponen intermetálicos de Al-Fe-Si.

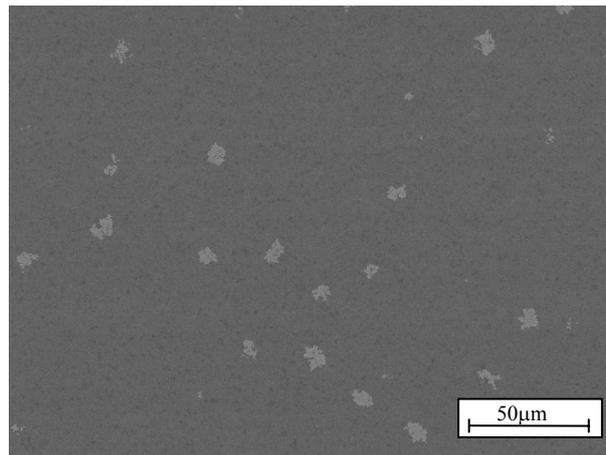


Fig 5.30. Micrográficas SEM-BSE de compactos Al 4 0,6 Si AM.

La Fig 5.31 recoge las Micrográficas correspondientes a las adiciones de 0.6 y 1 % de Si en mezcla. Se puede apreciar, de una manera mas acusada en la Fig 5.31 a) la presencia de agrupaciones de Si, además aparece una red de liquido proveniente del silicio formado durante la fase de sinterización.

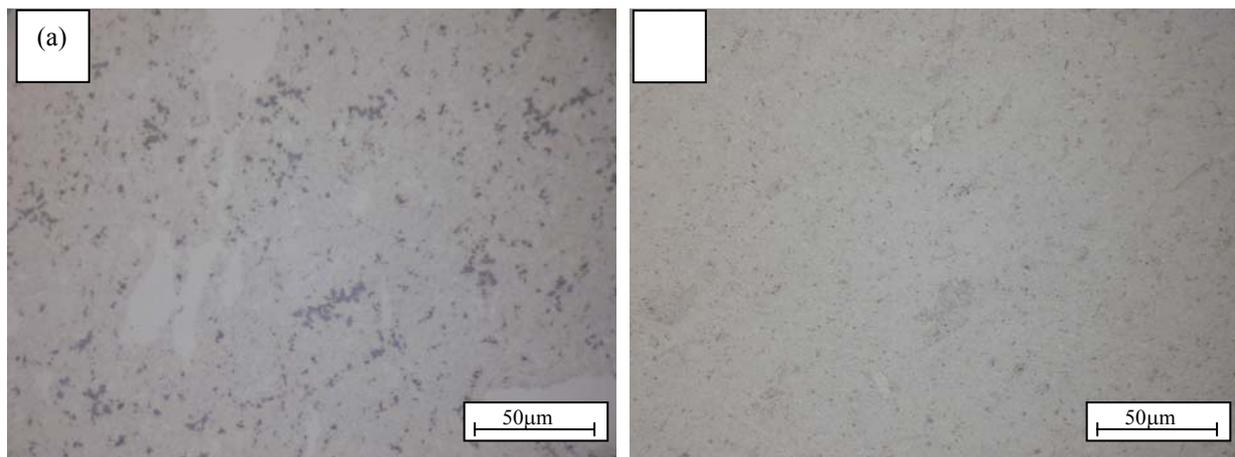


Fig 5.31. Microscopia óptica a 500x de Al AM 4 + 1 Si (a) y Al AM 4 + 0,6 Si (b).

Mediante SEM-BSE, Fig 5.32, observamos como las partículas tienen menor tamaño que en el caso de molienda.

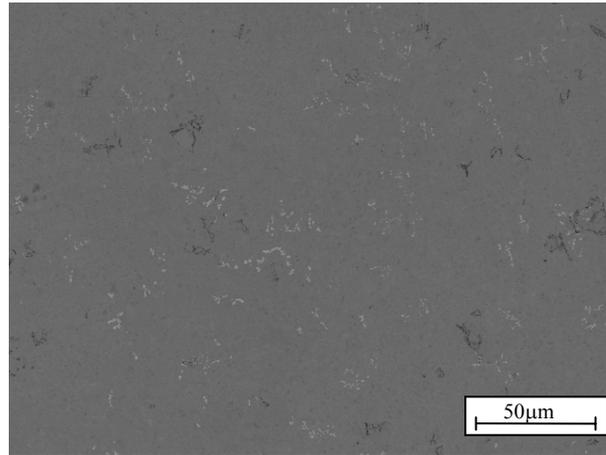


Fig 5.32. Micrografías SEM-BSE de compactos Al AM 4 +0,6 Si.

Se han realizado análisis por EDS sobre las formaciones que aparecen en los compactos con silicio. El gráfico Fig 5.33 corresponde a una de las rosetas que aparecen en el Al 4 0,6 Si AM, demostrando que su composición terciaria es Al-Si-Fe.

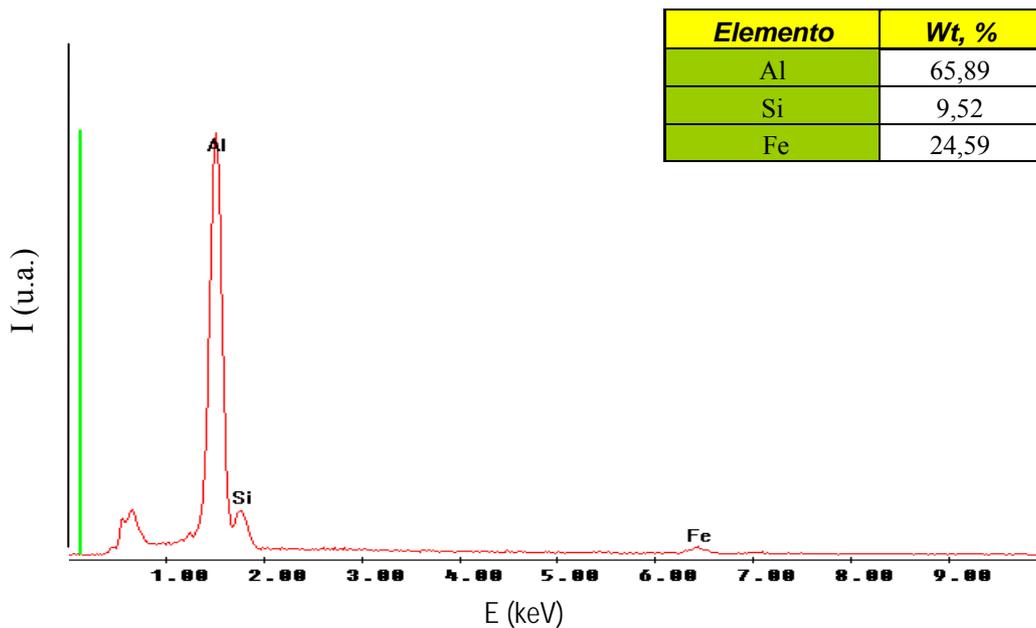


Fig 5.33. Ensayo EDS sobre roseta de Al 4 0,6 Si AM.

La Fig 5.34 muestra el aspecto de la fractura de compactos Al 4 0,6 Si AM y Al AM 4 + 0,6 Si mediante microscopía electrónica de barrido a diferentes aumentos y utilizando distintos modos. La fractura en este material es principalmente de tipo dúctil como lo señala la enorme presencia de hoyuelos (dimples).

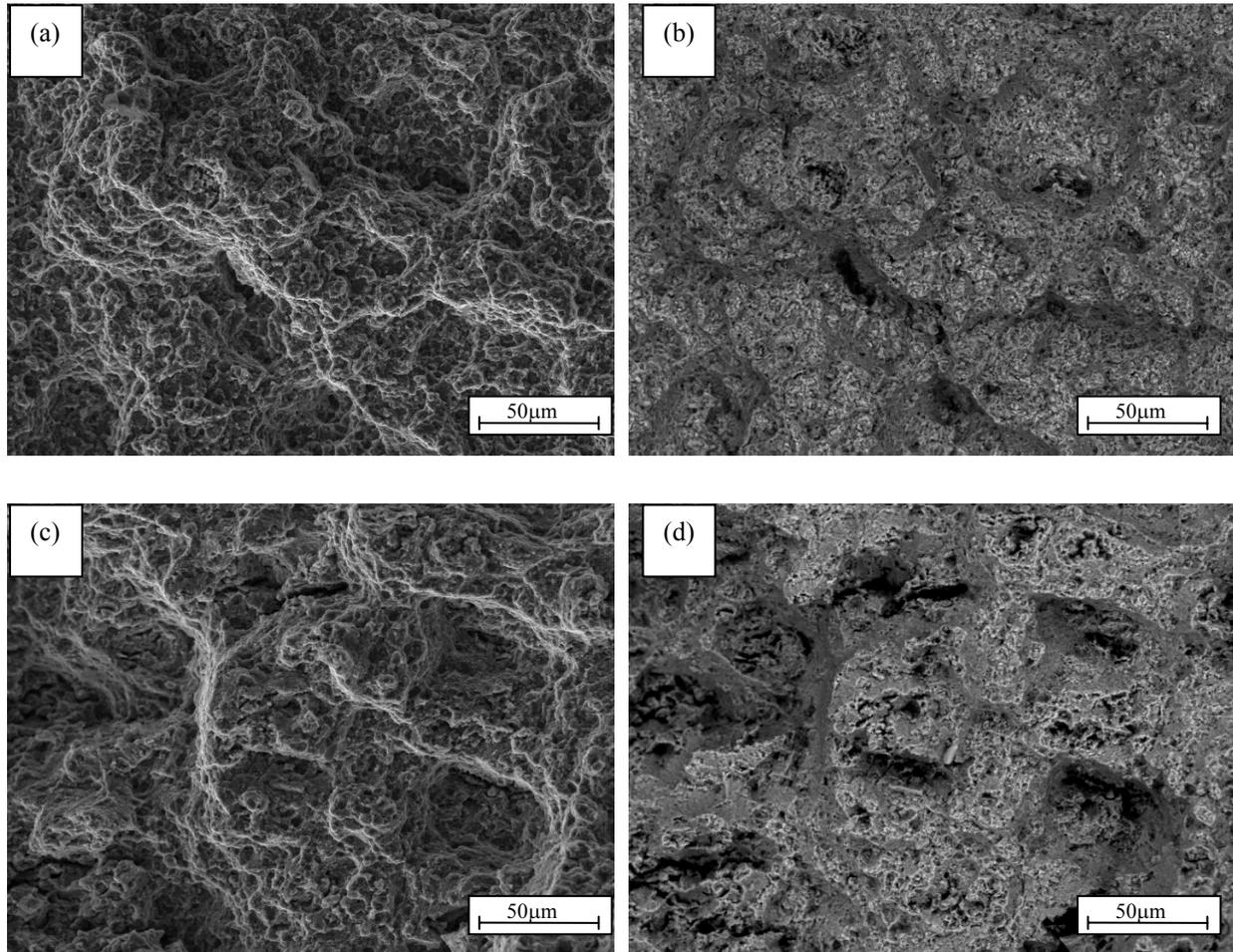


Fig 5.34. Fractografía a 1000x de: (a) Al 4 0,6 Si AM mediante SEM-SE, (b) Al 4 0,6 Si AM mediante SEM-BSE, (c) Al AM 4 + 0,6 Si mediante SEM-SE y (d) Al AM 4 + 0,6 Si mediante SEM-BSE.

5.4.6 ENSAYO DE TRACCIÓN EN CALIENTE

Con el objeto de profundizar más en el estudio del comportamiento en caliente del material, en este apartado se analizan los resultados obtenidos tras el ensayo de tracción en caliente. En síntesis, se trata de analizar la influencia que ejerce la temperatura sobre algunos de los parámetros característicos que se obtienen de este ensayo como son la resistencia a la rotura y la ductilidad del material. Este análisis tiene gran importancia, puesto que estas temperaturas pueden ser normales durante la vida del material en algunas de sus aplicaciones. Este ensayo es idéntico al de tracción a temperatura ambiente, salvo por que se lleva a cabo a una temperatura constante de 250 °C .

En la Tabla 5.8 se recogen los resultados de resistencia a la rotura y alargamiento obtenidos del ensayo de tracción en caliente. Se ha realizado dicho ensayo a la serie con mejor compromiso resistencia a la rotura- alargamiento. Esta es la correspondiente a Al 4 0,6 Si AM.

Tabla 5.8. Resistencia a la rotura y alargamiento de la serie Al 4 0.6 Si AM en función de la temperatura.

Material	Tª °C	R, MPa	A, %
<i>Al AM 4</i>	25	359 ± 12	1,05 ± 0,34
	250	194 ± 22	0,82 ± 0,14
<i>Al 4 0,6 Si AM</i>	25	336 ± 16	3,80 ± 0,08
	250	216 ± 6	6,82 ± 1,22

Para comprender perfectamente el comportamiento en caliente, en la Tabla 5.8 se incluyen los resultados de tracción a temperatura ambiente. Además a efectos comparativos se han incluido los resultados correspondientes a los compactos Al AM 4.

Se observa como la resistencia a la rotura del Al 4 0,6 Si AM decrece notablemente, pasando de 336 MPa en el ensayo a 25 °C a 216 MPa en el ensayo a 250 °C, lo que supone un decremento del 35.8 %. En cuanto al alargamiento, podemos observar como aumenta considerablemente, pasando de un 3.8 % a un 6.82 %, lo que supone un aumento del 55.7 %. Hay que indicar que, a 250 °C la desviación estándar es muy superior que a 25 °C, o que hace indicar que en el alargamiento existe una mayor incertidumbre.

CONCLUSIONES

Habida cuenta de las observaciones realizadas y de los resultados conseguidos, así como de la comparación con datos previos de investigaciones realizadas en el Departamento de Ingeniería Mecánica y de los Materiales, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

6.1 EFECTO DEL PORCENTAJE DE ACP

- La densidad relativa en verde disminuye a medida que aumenta el porcentaje en cera, existiendo una inflexión en este comportamiento para el polvo Al AM 4. La reducción de tamaño de partícula con respecto al polvo Al AM 3 favorece su sinterabilidad pese a que el polvo Al AM 4 es ligeramente más duro. En el caso de los polvos Al AM 5 y Al AM 7, el aumento de su dureza es tan alto que, pese a tener un tamaño medio de partícula pequeño, la sinterización se ve muy dificultada. La mayor densidad relativa en verde se obtiene para el Al AM 3 (88,6%). En lo que respecta a la densidad relativa, tras el sinterizado, el mayor valor se alcanza para Al AM 4 (99,5%).
- La dureza de los compactos, tanto en verde como tras el sinterizado, disminuye a medida que aumenta el porcentaje en cera. Sin embargo existe una inflexión en este comportamiento para el polvo Al AM 4.
- La resistencia a la tracción aumenta con el porcentaje de cera, pasando de 270 MPa correspondientes a Al AM 3 a 359 MPa para Al AM 4. Por contra, el alargamiento disminuye desde 1,24 % a 1,05 %, respectivamente.

- La microestructura de los compactos se caracteriza por la presencia de intermetálicos aciculares de Al-Fe, disminuyendo estos a medida que se aumenta el porcentaje en cera. El análisis fractográfico de las probetas de tracción muestra que microscópicamente, en todos los casos, la fractura es de tipo dúctil.
- La resistencia a tracción disminuye al aumentar la Temperatura del ensayo (de 359 MPa a 25 °C, a 194 MPa, a 250 °C, para Al AM 4, y de 270 MPa a 138 MPa para Al AM 3). En cuanto al alargamiento, observar como disminuye, pasando de un 1.05 % a 0.82 % para Al AM 4, y de 1,24 % a 0,9 % para Al AM 3.

6.2 EFECTO DE LA ADICION DE SILICIO EN LA MOLIENDA DE POLVO CON 4 % DE ACP

- La densidad relativa en verde es mayor que la obtenida en molienda de polvo con 4 % de ACP(86,2%). El material con mayor densidad relativa en verde es el Al 4 0,6 Si AM (86,7%). En lo que respecta a la densidad relativa, tras el sinterizado, se puede alcanzar el 100 % en todos los casos.
- En cuanto a la dureza, con la adición de Si en molienda se consigue aumentar la dureza en verde respecto al Al AM 4 (82 HB). La mayor dureza en verde corresponde al Al AM 4 0,6 Si (85 HB). En lo que respecta a la dureza tras el sinterizado, esta disminuye con el aumento en peso de Si. En todos los casos los valores obtenidos son menores a los de Al AM 4. La mayor dureza corresponde al Al AM 4 0,6 Si (119 HB).
- La resistencia a tracción disminuye con el aumento en porcentaje de Si (336 MPa para Al40,6SiAM). El alargamiento final aumenta considerablemente por la presencia de Si. El mayor alargamiento corresponde al Al40,6SiAM(3,8%).
- Con la adición de silicio se produce un cambio en la morfología y en la naturaleza de los intermetálicos. Las agujas desaparecen dejando lugar a formaciones mas o menos esferoidales. La fractura sigue siendo de tipo dúctil.
- La resistencia a tracción del Al 4 0,6 Si AM disminuye al aumentar la Temperatura del ensayo, pasando de 336 MPa a 25 °C a 216 MPa en el ensayo a 250 °C, Por el contrario se produce un aumento notable en el alargamiento con el aumento de la Temperatura de ensayo, pasando de un 3.8 % a un 6.82 %.

6.3 EFECTO DE LA ADICION DE SILICIO TRAS LA MOLIENDA DE POLVO CON 4 % DE ACP

- La densidad relativa en verde es menor que la obtenida en molienda de polvo con 4 % de ACP(86,2%). El material con mayor densidad relativa en verde es el Al 4 + 0,6 Si AM (85,6%). En lo que respecta a la densidad relativa, tras el sinterizado, se puede alcanzar el 100 % en todos los casos.
- En cuanto a la dureza, con la adición de Si en mezcla disminuye la dureza en verde respecto al Al AM 4 (82 HB). La mayor dureza en verde corresponde al Al AM 4 +1 Si (83 HB). En lo que respecta a la dureza tras el sinterizado, esta disminuye con el aumento en peso de Si. En todos los casos los valores obtenidos son menores a los de Al AM 4(120HB). La mayor dureza corresponde al Al 4 1 Si AM(117 HB).
- La resistencia a la tracción es mayor para el caso del Si como aditivo. La mayor resistencia se obtiene para Al AM 4+0,6 Si(346 MPa). El alargamiento final aumenta considerablemente por la presencia de Si. El mayor alargamiento corresponde al Al AM 4+0,6 SiAM(2.65%).

BIBLIOGRAFÍA

-
- [1] IRMANN, R. *Metallurgia*, 46 ; 125-133, (1952).
- [2] IRMANN, R. *Tech. Rundschau*, 41; 19, (1949).
- [3] ALEXANDER G. B.; U. S. Patent No: 2.972.529, (1961).
- [4] BENJAMIN J. S. *Met. Trans.* 1, 2943-2951 (1970).
- [5] BENN R. C. and Mc COLVING G. *Proc. Sixth Int. Conf. On Superalloys*, Eds. N. D. Duhl et al. TMS-AIME; 73-80, (1988).
- [6] KAWASAKI Y. and KUSUNOKI K. et al. *Tetsu-to-hanage*, 75; 1588-1594, (1989).
- [7] BENJAMIN J. S. and BOMFORD M. J. *Met Trans*, 8; 1301-1305, (1977).
- [8] GILMAN P. S. and NIX W. D. *Metall Trans*, 12; 813-823, (1981).
- [9] WEBWR J. H. and SCHELLENG R. D. "Dispersion Strengthened Aluminium Alloys, Eds. Kim/Griffith, TMS; 467-482, (1988).

-
- [10] RODRÍGUEZ J. A., GALLARDO J.M. and HERRERA E.J. *J. Mat. Sci.*, 32; 3535-3539, (1997).
- [11] FUENTES J.J. “Materiales sinterizados de Aluminio Aleado Mecánicamente”, Sevilla, 2002.
- [12] WHITE, D.G. “State of the North American P/M industry – 2001”. *Int. J. Powder Metall.*, 37 (4); 33-41, (2001).
- [13] WHITE, D.G. “State of the North American P/M industry – 2000” *Int. J. Powder Metall.*, 36 (5); 41-47, (2000).
- [14] J.S. BENJAMIN *Sci.Am.* ,234(1976)40.
- [15] G. JANGG, *Aluminium*, 5V(1975)641.
- [16] R.F.SINGER, W.D.NIX *Metall.Trans.A*, 11(1980)1895.
- [17] G. JANGG and KUTNER, *Powder Met. Int.*, 9(1977)24.
- [18] SCHLICH.H, degassing effects on oxides in PM Al-Alloys, in *Solid State Powder Processing 1990*, p 111-125.
- [19] DANNINGER H. and JANGG G., comunicacion privada, Technical University Vienna, Austria.
- [20] EASTERLING, K.E and TOLEN, A.R *Acta Met.*, 20(1972)1007.
- [21] KOSTELNIK M.C. *Int J.Powder Met*, 4(1968)19.
- [22] GERMAN R. M. “*Liquid Phase Sintering*”, Plenum Press, N. Y., (1985).
- [23] KUCZYNSIG. C. *Sintering Processes*, Plenum Publ. Corp. N.Y. 1980.
- [24] BROOK R. J., HOWLETT S. P. and WU S. X. In “*Sintering: Theory and Practice*” Edited by D. Kolar, S. Pejovnik and M. M. Ristic, Elsevier Scientific, Amsterdam; 135-144, (1982).
- [25] PRICE G. H., SMITHELLS C. J. and WILLIAMS S. V. *J. Inst. Metals* 62; 239-264, (1938).
- [26] LENEL F. V. *Trans. AIME* 175; 878-896, (1948).
- [27] H.S. CANNON and F.V. LENEL, “Some Observations on the Mechanism Liquid Phase Sintering”, 1953, p.106-121.
- [28] McCALDIN J.O and SANKUR M., *Appl. Phy S. Lett* 19(12)(1971)524-527.
- [29] BEST J.S and McCALDIN J.O, *J.Appl.Phys.* 46(1975)407.

-
- [30] FUJIKAWA S. *Met. Trans* (1978)1811-1815.
- [31] VERMOLEN F.J, SLABBEOORN. *Mater.Sci.Eng.A231*(1997)80-89.
- [32] SONG S.J and IM D.H In *Light Weight Alloys for Aerospace Applications*, 1997
- [33] KLAR.E *Powder Metallurgy: applications, advantages & limitations*, editado por American Society for Metals,Ohio, 1983.
- [34] GERMAN R. M. *Powder Metallurgy: Science*, editado por Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, 1984.
- [35] HAUSNER, H. *Int. J. Powder Metallurgy*, 3(1) (1967) 7.
- [36] ASTM B215-89. *Annual Book of ASTM Standards*, 02.05, Philadelphia, USA, (2003)
- [37] MPIF Standar 01. *Standar test methods for metal powders and powder metallurgy products*, MPIF, Princeton, New Jersey, USA, (2002).
- [38] ASTM B213-83. *Annual Book of ASTM Standards*, 02.05, Philadelphia, USA, (2003).
- [39] ASTM B212-89. *Annual Book of ASTM Standards*, 02.05, Philadelphia, USA, (2003).
- [40] ASTM B527-85. *Annual Book of ASTM Standards*, 02.05, Philadelphia, USA, (2003).
- [41] BENJAMIN J. S and SCHELLENG, R.D. “Dispersión Strengthened Aluminium-4% magnesium alloy made by mechanical alloying” *Met. Trans*, 1827-1832(1981).
- [42] RODRÍGUEZ J. A., GALLARDO J.M. and HERRERA E.J: “Structure & properties of attrition-milled aluminium powder”. *J. Mater. Sci.*, 32; 3535-3539, (1997).
- [43] KOSMAC, T. and COURTNEY, T.H. “Milling and mechanical alloying of inorganic nonmetallics” *J. Mater. Res.*, 7 (6); 1519-1525, (1995).
- [44] WU, N.Q. “Amorphization of Al_4C_3 by mechanical milling”. *J. Mater. Sci. Lett.*, 16; 1810-1812, (1997).
- [45] MINYONG, L.; SHIGEHISA, E. and HIROYUKI, I. “A basic study on the solid-state nitriding of aluminium by mechanical alloying using a planetary ball mill” *Adv. Powder Tech.*, 8 (4); 291-299, (1997).
- [46] YANG, Z.G. and SHAW, L.L. “Synthesis of nanocrystalline SiC at ambient temperature through high energy reaction milling” *Nanostruct. Mater.*, 7 (8); 873-886, (1996).

- [47] FISHER, J.J. and HAEBERLE, R.M. "Commercial status of mechanically alloyed materials" *Modern Developments in Powder Metallurgy*, 21; 461-477, (1988).
- [48] MAURICE, D. and COURTNEY, T.H. "Milling dynamics: Part III. Integration of local and global modelling of mechanical alloying devices" *Met. Trans. A-Phys. Met. Mater. Sc.*, 27; 1981-1986, (1996).
- [49] MAURICE, D.R. and COURTNEY, T.H. "The physics of mechanical alloying: A first report" *Met. Trans. A-Phys. Met. Mater. Sc.*, 21 (2); 289-303, (1990).
- [50] RYDIN, W.; MAURICE, D. and COURTNEY, T.H. "Milling dynamics: Part I. Attritor" *Met. Trans. A-Phys. Met. Mater. Sc.*, 24; 175-185, (1993).
- [51] ESPIGARES, M. "Obtención, procesado y caracterización de aleaciones Al-5Ti preparadas por aleado mecánico bajo atmósfera de aire" Proyecto Fin de Carrera, Escuela Superior de Ingenieros, Sevilla, (1997).
- [52] STRITTMATTER, J. "Desarrollo de materiales industriales por métodos pulvimetalúrgicos" Proyecto Fin de Carrera, Escuela Superior de Ingenieros, Sevilla, (1994).
- [53] MPIF Standar 45. "Determination of compressibility of metal powders" Standar test methods for metal powders and powder metallurgy products, MPIF, Princeton, New Jersey, USA, (2002).
- [54] ASTM B331-95(2002). "Standard Test Method for Compressibility of Metal Powders in Uniaxial Compaction" Annual Book of ASTM Standards, 02.05, Philadelphia, USA, (2003).
- [55] HIRSCHHORN, J.S "Introduction to powder metallurgy" APMI, New York, USA, (1969).
- [56] HUPPMANN, W.J.; DALAL, K.; WELLNER, P. and ELSSNER, G. "Metallographic characterization of PM materials" *Powder Met.*, 26 (1); 23-30, (1983).
- [57] GONZALEZ, J.M. "Contribución al estudio de la consolidación de polvos metálicos mediante presión en frío" Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, (1979).
- [58] GALLARDO, J.M. "Fabricación de aceros rápidos por procedimientos pulvimetalúrgicos" Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, (1985).
- [59] RODRÍGUEZ J. A.: Procesado Pulvimetalúrgico de Aluminio de Alta resistencia obtenido por Aleado Mecánico. Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Mecánica y de los Materiales. Universidad de Sevilla, 1992.
- [60] MPIF Standar 43. "Determination of the apparent hardness of powder metallurgy products" Standar test methods for metal powders and powder metallurgy products, MPIF, Princeton, New Jersey, USA, (2002)

- [61] ASTM E 10-01. "Standard Test Method for Brinell Hardness of Metallic Materials" Annual Book of ASTM Standards, 03.01, Philadelphia, USA, (2003).
- [62] UNE-EN ISO 6506-1:2000. "Materiales metálicos. Ensayo de dureza Brinell" AENOR, España, (2002).
- [63] FRIEMEL W., KNAKE O. and STRANSKI N. I. *Z. Metallkunde* 49, (1958): 404.
- [64] KHEL, W.; BUGAJSKA, M. and FISCHMEISTER, H.F. "Internal or die wall lubrication for compaction of Al powders?" *Powder Met.*, 26 (4); 221-227, (1983).
- [65] LU, L.; LAI, M.O. and ZHANG, S. "Preparation of Al-based composite using mechanical alloying" *Key Eng. Mat.*, 104-107; 111-124, (1995).
- [66] DESCH, P.B.; SCHWARZ, R.B. and NASH, P. "Mechanical alloying to produce L1₂ phases in the Al-Zr system" *Scripta Mater.*, 34 (1); 37-43, (1996).
- [67] FARZIN-NIA, F. and DAVIES, B.L. "Production of Al-Cu and Al-Cu-Si alloys by PM methods" *Powder Met.*, 25 (4); 209-215, (1982).
- [68] MATTHEWS P.E. "Mechanical properties of brass and developmental non-ferrous powder compacts" Ohio Tech. Paper EM69-558., USA, Feb 26-27, (1969).