

Obtención y procesado de aleaciones de grano ultrafino, nanométrico y amorfas mediante aleado mecánico*

J. Cintas**, F.G. Cuevas**, J.M. Montes**, J.A. Rodríguez**, P. Urban**
y J.M. Gallardo**

Resumen

El Grupo de Metalurgia e Ingeniería de los Materiales de la Universidad de Sevilla ha desarrollado, durante los últimos quince años, diversas técnicas para la consolidación de aleaciones de aluminio obtenidas por aleado mecánico (AM) de polvos. Las aleaciones, reforzadas por segundas fases precipitadas durante el procesado, han sido prensadas y sinterizadas por procedimientos convencionales y se ha estudiado la contribución de ayudas a la sinterización, obteniéndose elevadas resistencias y buenas propiedades en caliente. En la actualidad se desarrollan, también por aleado mecánico, aleaciones nanométricas y amorfas en las que, gracias al uso de la sinterización por resistencia eléctrica (SRE), puede preservarse en gran medida la microestructura de los polvos en las piezas consolidadas.

Palabras clave

Aleado mecánico. Nanoestructura. Aleaciones amorfas. Sinterización por resistencia eléctrica.

Production and processing of ultra-fine grained, nanostructured and amorphous alloys by mechanical alloying

Abstract

Several consolidation procedures have been developed during the last fifteen years to process mechanically alloyed (MA) powders at the Metallurgy and Materials Engineering Group (University of Seville). MA powders were processed by conventional cold pressing and vacuum sintering. In addition, several densification promoters were used. The resulting parts, with second phases precipitated during the consolidation, showed good tensile strength, both at room and high temperature. Nowadays, nanostructured and amorphous MA alloys are being processed by electrical resistance sintering (ERS), which prevents microstructure evolution during consolidation.

Keywords

Mechanical alloying. Nanostructure. Amorphous alloys. Electrical resistance sintering.

1. INTRODUCCIÓN

La molienda mecánica de alta energía (aleado mecánico) de aleaciones ligeras para producir piezas con una notable resistencia a la tracción, tanto a temperatura ambiente como, sobre todo, a elevada temperatura, supuso, hace unos quince años, el inicio de las investigaciones que se describen en esta revisión de la investiga-

ción en pulvimetalurgia del Grupo de Metalurgia e Ingeniería de los Materiales de la Universidad de Sevilla. Hay que señalar, además, que miembros del Grupo ya venían investigando en metalurgia de polvos, bastantes años atrás, en campos como la molienda reactiva, prensado en frío, aceros rápidos, etc.

El endurecimiento de las aleaciones se obtiene, principalmente, por la elevada deformación introducida en

* Trabajo recibido el día 18 de septiembre de 2006 y aceptado en su forma final el día 12 de diciembre de 2006.

** Grupo de Metalurgia e Ingeniería de los Materiales, Escuela Técnica Superior de Ingenieros, Camino de los Descubrimientos s/n, 41092 Sevilla.

los polvos durante la molienda y por la precipitación de segundas fases durante la consolidación de los polvos. Precisamente, estos mismos fenómenos dificultan considerablemente el procesado de consolidación de los polvos mediante técnicas pulvimetalúrgicas convencionales de prensado y sinterización. Parte de la investigación, por tanto, ha consistido y consiste en la evaluación de modificaciones al procesado de los polvos para mejorar su sinterizabilidad, bien con la modificación de su reactividad superficial al molerlos en determinados medios ricos en nitrógeno, bien usando aditivos formadores de fases líquidas, ablandando los polvos mediante recocidos previos, etc.

Los polvos obtenidos por AM muestran, frecuentemente, estructuras de grano ultrafino (~300-500 nm) o, incluso, nanocrystalino (< 200 nm), y pueden obtenerse mediante esta técnica en cantidades cuasi-industriales^[1 y 2]. Estas estructuras gozan de un gran interés debido a sus inusuales propiedades, en especial su elevada resistencia a tracción y su alta relación resistencia/densidad^[3]. El principal inconveniente es la insuficiente estabilidad térmica de los polvos obtenidos para mantener su estructura nanométrica cuando son consolidados^[4 y 5].

En la actualidad, se trabaja en un proyecto en el que se pretende llegar a la amorfización de ciertas aleaciones mediante AM. Estas, exhiben propiedades mecánicas excelentes^[6-9], con alta resistencia a tracción y buena ductilidad^[10-12], así como buenas propiedades químicas^[13 y 14], que no han sido obtenidas con aleaciones convencionales cristalinas.

Para preservar las características nanoestructurales o el carácter amorfo del polvo aleado, convendría disponer de una técnica de consolidación lo suficientemente rápida en relación con los procesos difusivos. El uso directo de la electricidad como método de sinterización rápida de polvos ha sido sugerido numerosas veces y en la actualidad goza de un extraordinario interés^[15]. Entre las muchas modalidades concebidas, quizás la más simple sea la original, consistente en el paso de una corriente de alta intensidad a través de una masa de polvo conductora que, simultáneamente, es sometida a compresión. Desde hace algunos años, las múltiples variantes de la "sinterización eléctrica" se vienen designando genéricamente por el acrónimo inglés *FAST* (de *Field Assisted Sintering Techniques*)^[16]. En comparación con la ruta convencional de prensado en frío y sinterización en horno, las técnicas de sinterización eléctrica tienen como ventajas la utilización de presiones relativamente bajas (inferiores a 100 MPa) para conseguir densificaciones muy elevadas, el uso de tiempos de procesado extraordinariamente cortos (en torno al segundo, o incluso menores) y la posibilidad de sinterizar al aire, sin atmósferas protectoras. Sus principales inconvenientes surgen de dificultades operativas y del problema de lograr una distribución homogénea de la temperatura en la masa de polvo.

El procedimiento de sinterización por resistencia eléctrica presenta una cierta dificultad de puesta a punto dado que comporta dos problemas acoplados, térmico y mecánico, que hacen de gran utilidad el disponer de una herramienta de modelado que permita predecir los resultados del proceso. En el desarrollo de tal modelo se ha avanzado por miembros del grupo de investigación en los últimos años.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En material principal empleado en la investigación descrita en este trabajo es polvo de aluminio comercial obtenido por atomización, suministrado por ECKART. Su pureza es del 99,7 %, siendo su principal impureza un 0,15 % de hierro, presentando un tamaño medio de partícula de 44 µm. Para el proceso de molienda se ha usado un molino vertical tipo *attritor*, donde se introduce habitualmente, junto a los polvos a moler, un 1,5 % de cera EBS (etilen-bis-estearamida, H₇₆C₃₈O₂N₂) que actúa como agente controlador del proceso (ACP). Las moliendas se realizaron en vacío de 5 Pa, describiéndose sus condiciones operativas generales en la tabla I. No obstante, en ciertas ocasiones, puntualmente indicadas en el trabajo, se incrementó el porcentaje de ACP hasta el 3 %, y se varió la atmósfera de molienda, empleándose NH₃.

Tras la molienda de los polvos, en ocasiones, se ha llevado a cabo una desgasificación de los polvos a temperaturas entre 500 y 625 °C, en vacío y durante 2 h.

La consolidación de los polvos se realizó mediante un proceso pulvimetalúrgico convencional de prensado en frío, generalmente a 850 MPa, y sinterización en vacío de 5 Pa, a 650 °C durante 1 h. En función del material preparado, este proceso se repitió una segunda vez, variando con respecto al primer ciclo en el empleo de una presión de 1.300 MPa. La misma cera EBS utilizada como ACP fue también empleada como lubricante en paredes durante el prensado del polvo.

Para las experiencias de consolidación de polvos mediante sinterización por resistencia eléctrica (SRE),

Tabla I. Condiciones generales de molienda para polvos de base Al

Table I. General milling conditions for Al-base powders

Condiciones de molienda	
Volumen de la vasija, material	1.400 cm ³ , acero inoxidable
Relación bolas - polvo	3.600 g - 72 g (50 - 1)
Diámetro de bolas, material	4,65 mm, acero Cr-Ni
Rotación del eje	500 rpm
Tiempo de molienda	10 h
Refrigeración	H ₂ O (18 °C)

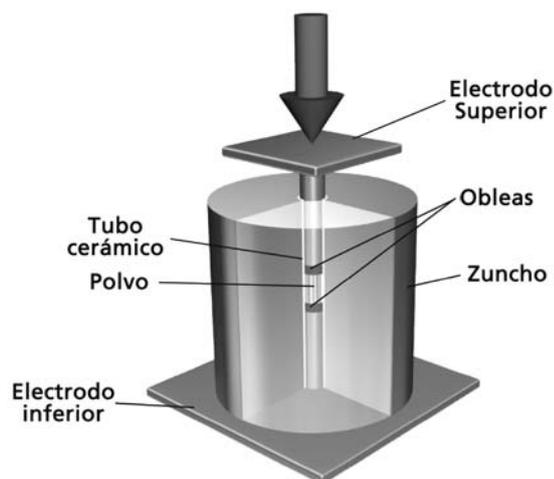


Figura 1. Esquema del dispositivo experimental de SRE.

Figure 1. Experimental ERS set-up.

se ha empleado un equipo de soldadura por resistencia convenientemente modificado. Un elemento clave de esta técnica lo constituye la matriz contenedora del polvo, mostrada esquemáticamente en la figura 1. Es deseable que la matriz sea eléctrica y térmicamente aislante, y que posea la suficiente resistencia mecánica y al choque térmico. Dos han sido los diseños ensayados.- el primero, consistente en un tubo de alúmina zunchado por una matriz de acero (la misma idea que la empleada en las experiencias pioneras en este campo) y un segundo diseño, ensayado por vez primera en este Grupo, realizado con mortero refractario de base alúmina, cocido a 1.600 °C. Esta segunda alternativa presenta mayor durabilidad y un menor coste que la primera. La figura 2 muestra fotografías de ambos diseños.

La matriz se cierra superior e inferiormente con punzones de aleación de Cu-Cr-Zr. Se ha considerado per-

tinente situar, en contacto directo con el polvo, unas obleas de Cu-W resistentes a la electroerosión con el objetivo adicional, aprovechando su menor conductividad térmica, de amortiguar la evacuación del calor generado en el polvo hacia la bancada de la máquina, que está refrigerada por agua.

Para el estudio de los polvos y compactos fabricados, se han empleado diversas técnicas de caracterización, entre las que destacan.- medida de tamaño de partícula mediante difracción láser (Mastersizer 2000), difracción de rayos X (XRD, Bruker D8 Advance , Cu-K α), microscopía óptica (Nikon Epiphot TME 200) con análisis de imagen (MIP-4), electrónica de barrido (SEM, Phillips XL30) y de transmisión (TEM, Phillips CM200). Estos dos últimos, equipados con espectroscopia de rayos X (EDS, EDAX).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Mejoras en el procesado de Al AM

En los primeros trabajos sobre aluminio PM realizados en el Grupo, y con el fin de obtener un material para uso a alta temperatura, se preparó polvo de aluminio aleado mecánicamente (Al AM) con un 1,5 % de cera ACP.

Tras la molienda, se obtuvo un polvo con tamaño medio de partícula de 97 μm , siendo posteriormente desgasificados a 500 °C. La consolidación de los mismos se realizó mediante un ciclo doble de prensado en frío y sinterización en vacío^[17].

Las propiedades de los compactos (densidad, dureza y propiedades a tracción) se muestran en la tabla II. Se incluyen también los valores medidos en compactos obtenidos de manera similar a partir del aluminio en estado de recepción (Al ER). Asimismo, se comparan con resultados bibliográficos de dos procedimientos de

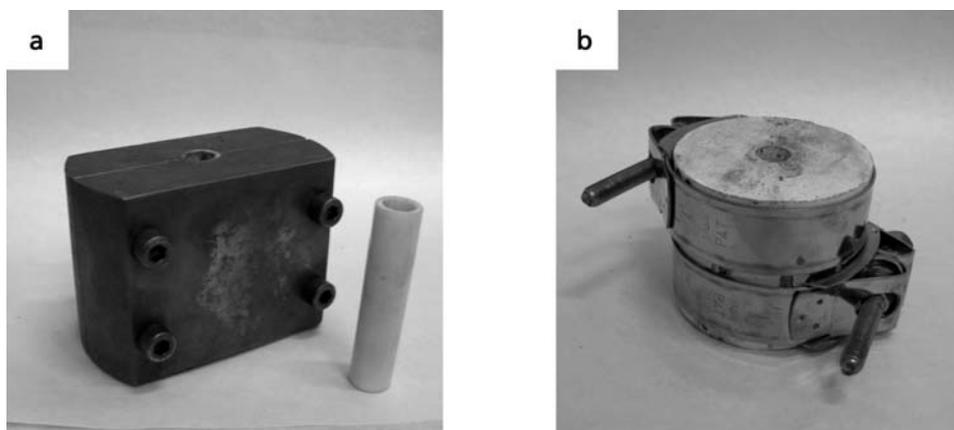


Figura 2. Matrices empleadas en la SER: (a) Matriz de tubo cerámico y zuncho metálico partido, (b) matriz de hormigón refractario de base alúmina.

Figure 2. Dies used in the ERS: (a) Die of ceramic liner and slip metallic band, (b) die of refractory concrete of alumina base.

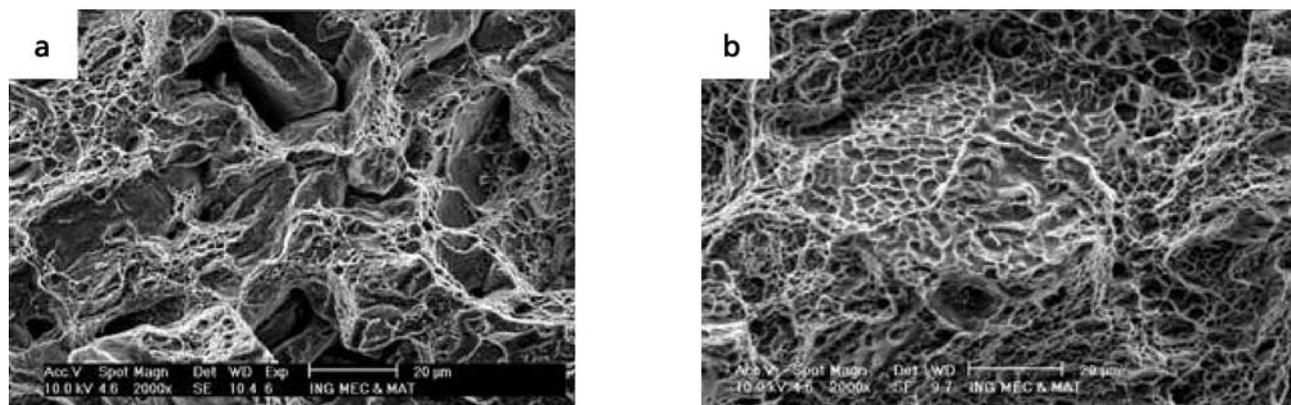


Figura 3. Fractografías SEM de a) Al AM y b) Al AM + 1% Cu.

Figure 3. SEM fractographs of a) Al AM y b) Al AM + 1wt.% Cu.

Tabla II. Propiedades de los compactos de Al AM, Al ER, VHP+E y DISPAL 2. Los dos primeros procesados mediante un ciclo doble de prensado y sinterización

Table II. Properties of Al AM, Al ER, VHP+E and DISPAL 2 compacts after final consolidation. First two materials processed by a double pressing and sintering cycle

Propiedad	Al AM	Al ER	VHP+E	DISPAL 2
Densidad, %	99,7	99,9	100	100
HB a 20 °C	95	25	—	100
HB a 300 °C	39	11	—	—
HB a 400 °C	27	—	—	—
R, MPa	306	107	359	370
A, %	5,3	50	4	10

consolidación en caliente.- VHP+E (Vacuum Hot Pressing + Extrusion)^[18] y DISPAL 2^[19].

Las propiedades mecánicas del Al AM son comparables a las logradas empleando procesos de consolidación por deformación en caliente y, excluida la ductilidad, son mucho mejores que las obtenidas para el Al ER. Esta baja ductilidad es debida, en parte, a la incompleta unión entre partículas de polvo durante la sinterización (Fig. 3a). Indudablemente, la elevada dureza de los polvos aleados mecánicamente, unida a la presencia de óxidos superficiales en las partículas dificulta la sinterizabilidad. Otros factores se han mostrado también críticos, como la presencia en el material consolidado de intermetálicos aciculares Al-Fe provenientes de las impurezas. Experiencias similares con otro polvo de aluminio, con menor contenido de hierro (< 0,02 %), dan lugar a alargamientos de hasta el 15,5 %, si bien con resistencias menores.

Con objeto de mejorar la ductilidad de los materiales consolidados y simplificar la ruta de procesado, se han añadido, con posterioridad a la molienda, diversos

elementos (Cu, Mg o Si) que forman líquido o eutéctico con el aluminio. Estos aditivos dar lugar a la formación de una fase líquida durante la sinterización que mejora la unión interparticular. Esta mejora ha permitido simplificar el procesado desde el doble ciclo anteriormente mencionado a un procesado por ciclo simple, eliminando igualmente, en algunos casos, la etapa de desgasificado del polvo^[20]. En todas las experiencias la porosidad tras el prensado se mantuvo por encima del 6 %, para permitir la evacuación de gases durante la etapa de sinterización. En este proceso térmico, las partículas añadidas se disuelven en la matriz de Al AM, debido a la mayor difusividad de los aditivos en el Al que viceversa^[21-23]. La difusión tiene lugar preferentemente a través de la intercara Al/Al₂O₃^[24], ayudando a romper la capa de refractario. La tabla III recoge algunos de los mejores resultados obtenidos con este procedimiento.

En el caso del uso de magnesio como aditivo de sinterización, la presencia de la fase líquida está limitada a una etapa transitoria, ya que sólo cantidades limitadas de fase, líquida a alta temperatura, se identificaron después de la sinterización. Así pues, el principal efecto del magnesio es la reducción del óxido de aluminio superficial. Por encima de 500 °C, incluso pequeñas cantidades de Mg reducen la alúmina^[25], promoviendo contactos entre partículas, lo que se traduce en una mejora de las propiedades^[26].

Las adiciones de cobre y silicio dan lugar a una fase líquida permanente a 650° C. La adición de cobre incrementa claramente tanto la resistencia como la ductilidad (para polvos procesados con ciclo simple). Con la adición de silicio, en especial cuando se emplean partículas de polvo finas, la deformación a la fractura fue muy superior a la observada en el resto de los casos. Aunque existe una porosidad residual, en todos los casos la fractura es transparticular y con una amplia formación de hoyuelos (Fig. 3b), evitándose la mala unión

Tabla III. Condiciones de procesado y propiedades de diversos Al AM consolidados por ciclo simple con aditivos para mejora de la sinterizabilidad

Table III. Processing conditions and properties of single-cycled Al AM with sinter-enhancing additives

Aditivo		Prensado	Propiedades finales		
% en peso	Tamaño partícula, μm	Presión MPa	D %	R MPa	A %
1Cu	31	850	96,3	308	5,4
0.15Mg	< 45	900	95	236	2,5
0.15Mg	< 45	1.120	97	271	4,2
0.6Si	52	1.120	94,8	231	5,3
0.6Si	5	1.120	96,5	236	10,1

entre las partículas de polvo que aparece en caso de no emplear aditivos de sinterización.

En esta misma línea de mejora se han usado otros aditivos, como polvo de Al ER añadido antes de la consolidación, aleaciones Al-Si prealeadas, etc.

3.2. Endurecimiento por formación de dispersoides *in situ*

La mayor resistencia mecánica de los materiales hasta ahora mencionados, en comparación a la obtenida a partir de polvo de Al ER, es debida principalmente a la presencia de dispersoides en la matriz de aluminio. Estos dispersoides han sido obtenidos en todos los casos a partir de la cera empleada como ACP o a partir de elementos añadidos para mejorar el proceso de sinterización. Además, este Grupo de investigación ha trabajado en el reforzamiento del aluminio mediante otras vías de formación, en diferentes etapas del procesado, de dispersoides *in situ*.

Así, la molienda de aluminio con contenidos de has-

ta el 10 % en peso de titanio, altera considerablemente el proceso. Este cambio no modifica, sin embargo, la escasa reactividad del polvo ante atmósferas de molienda como el N_2 . Esto, sólo ha sido observado en otras investigaciones para mayores contenidos de titanio y tras la amorfización de la matriz^[27 y 28].

Tras la molienda se obtiene una solución sólida con la práctica totalidad del titanio disuelto en el aluminio. Los dispersoides Al-Ti aparecen durante el proceso de consolidación a elevada temperatura o, en su caso, durante el recocido previo, al que en algunas experiencias se sometió al polvo.

Los dispersoides formados en el recocido previo se evaluaron mediante análisis de imagen cuantitativo de imágenes metalográficas obtenidas por SEM (Fig. 4), así como por difracción de rayos X^[29 y 30] mediante el uso del método de Rietveld^[31] (Tabla IV). Mediante microscopía SEM se observan los precipitados y la abundante presencia de dispersoides Al-Ti, así como de una fase Al-Fe. Mediante XRD se identifican distintas fases con composiciones similares, apreciándose una evolución (Fig. 5) desde fases metaestables Al-Ti a la fase estable $\text{Al}_3\text{Ti-DO}_{22}$, así como la presencia de carburos en el polvo recocido.

A partir de los resultados de XRD puede también calcularse el tamaño de cristalita de los polvos obtenidos (Fig. 6). Se aprecia que, tras la molienda, los tamaños permanecen relativamente invariables para calentamientos de hasta 500 °C, 20 nm para el aluminio y 50 nm para el $\text{Al}_3\text{Ti-DO}_{22}$, creciendo, a mayores temperaturas, hasta 100 y 200 nm, respectivamente.

Estos polvos fueron consolidados mediante el ya mencionado proceso de prensado en frío y sinterización, obteniéndose un material con la microestructura mostrada en la figura 7, donde el tamaño de grano ha crecido considerablemente. Desde el proceso de desgasificación, el carbono procedente del ACP forma una fase cristalina con el aluminio (Al_4C_3), que aparece con su característica forma de pequeño bastón.

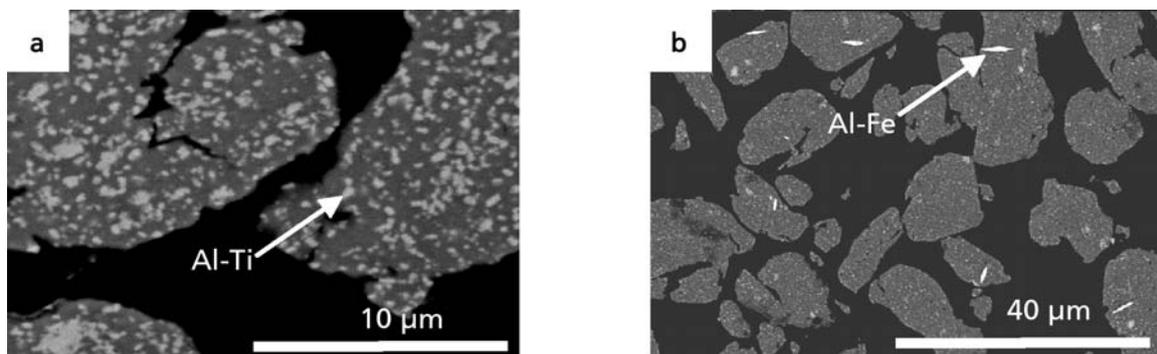


Figura 4. Polvos Al-10Ti después de un tratamiento de desgasificación a 625 °C. Fases (a) Al-Ti y (b) Al-Fe.

Figure 4. Al-10Ti powders after annealing at 625 °C. (a) Al-Ti and (b) Al-Fe phases.

Tabla IV. Resultados XRD cuantitativos (porcentajes en peso) de las fases presentes en los polvos molidos Al-10 Ti, en función de la temperatura de desgasificación

Table IV. XRD quantitative analysis (wt%) of the different phases present in milled Al-10Ti powders, as a function of the annealing temperature

T, °C	Al	Ti	Al ₃ Ti-DO ₂₂	Al ₅ Ti ₂	Al ₄ C ₃
500	72,5	—	19,9	2,4	5,2
575	68,9	—	25,1	—	6,0
600	69,5	—	25,1	—	5,4
625	69,1	—	25,0	—	5,9

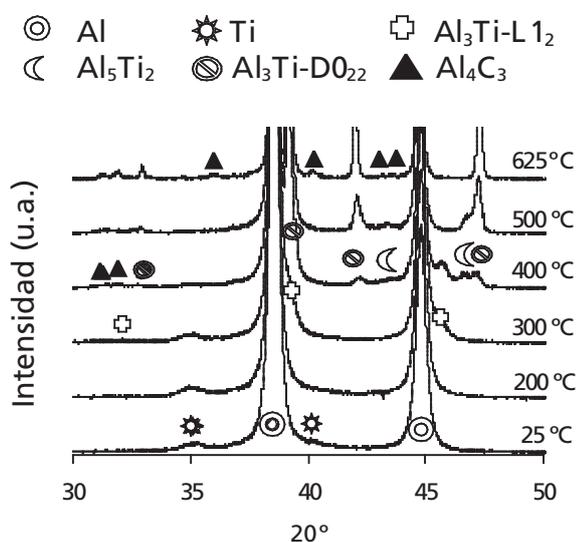


Figura 5. Diagramas XRD correspondientes al polvo Al-10Ti para diferentes temperaturas de desgasificado.

Figure 5. XRD patterns of milled Al-10Ti powders for different degassing temperatures.

La principal cualidad del material obtenido radica en su estabilidad térmica, lo que se atribuye a la presencia de partículas estables de segundas fases. La resistencia de alrededor de 390 MPa de la aleación Al-Ti, baja tan sólo hasta los 360 MPa después de un calentamiento a 400 °C durante 100 h. Asimismo, la resistencia a tracción medida a 250 °C alcanza un meritorio valor de 250 MPa. Esta estabilidad térmica no es fácilmente observada en aluminios convencionales, como se pone de manifiesto en el siguiente apartado.

3.3. Obtención de piezas PM de aluminio nanocrystalino

En la investigación que se describe en este apartado se exploran las posibilidades de combinar la reducción del tamaño de grano del aluminio, producida durante el

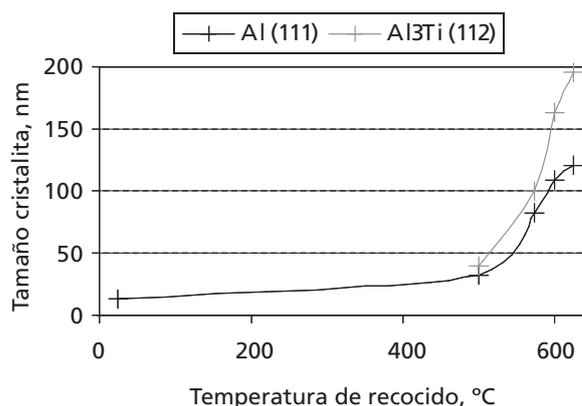


Figura 6. Tamaños de cristalita, obtenidos mediante el método de Rietveld, de Al (pico (111)) y Al₃Ti-DO₂₂ (pico (112)) en polvos Al-10Ti, en función de la temperatura de desgasificación.

Figure 6. Al ((111) peak) and Al₃Ti-DO₂₂ ((112) peak) crystallite sizes in Al-10Ti powders as a function of annealing temperature, obtained by the Rietveld method.

aleado mecánico, y la formación, mediante mecanosíntesis sólido-gas (Al + NH₃) o sólido-sólido (Al + urea), de nuevas fases dispersas térmicamente estables^[32]. El resultado es un material compuesto de base aluminio de estructura extremadamente fina, con una distribución homogénea de fases estables y porosidad casi nula.

Inicialmente, con objeto de incrementar el porcentaje de Al₄C₃ disperso en el material, se empleó un 3 % de ACP en la molienda. En estas condiciones, y en caso de realizar moliendas en vacío (Al AM V), las partículas del polvo resultante tienen morfología equiaxial y un tamaño medio de 16 μm (Fig. 8a). La estructura se compone de nanocristales de aluminio con 25 nm de tamaño medio (Fig. 8b), según determinaciones, tanto por XRD como por TEM^[33]. No se detecta aparición de segundas fases como consecuencia de la molienda^[32] y^[33] (Fig. 9, diagrama inferior).

La consolidación de estos polvos se lleva a cabo mediante un ciclo simple de prensado y sinterización en vacío. Tras la misma, el tamaño medio de cristalita del aluminio es de unos 650 nm, según determinaciones mediante ajuste por Rietveld y en micrografías TEM (Fig. 10a), observándose dispersoides de Al₄C₃^[33].

Si en lugar de realizar la molienda del polvo de aluminio en vacío, se emplea NH₃, se obtiene un polvo con el mismo tamaño medio de partícula (~16 μm) y tamaño de cristalita del Al (~25 nm) que el molido en vacío. El objetivo de realizar la molienda en amoníaco es producir la descomposición del gas durante la misma y permitir, de este modo, la formación de nitruros estables térmicamente que dificulten el crecimiento de grano del aluminio durante la sinterización. Precisamente, una de las ventajas del aleado mecánico es que puede activar, a temperaturas cercanas a la am-

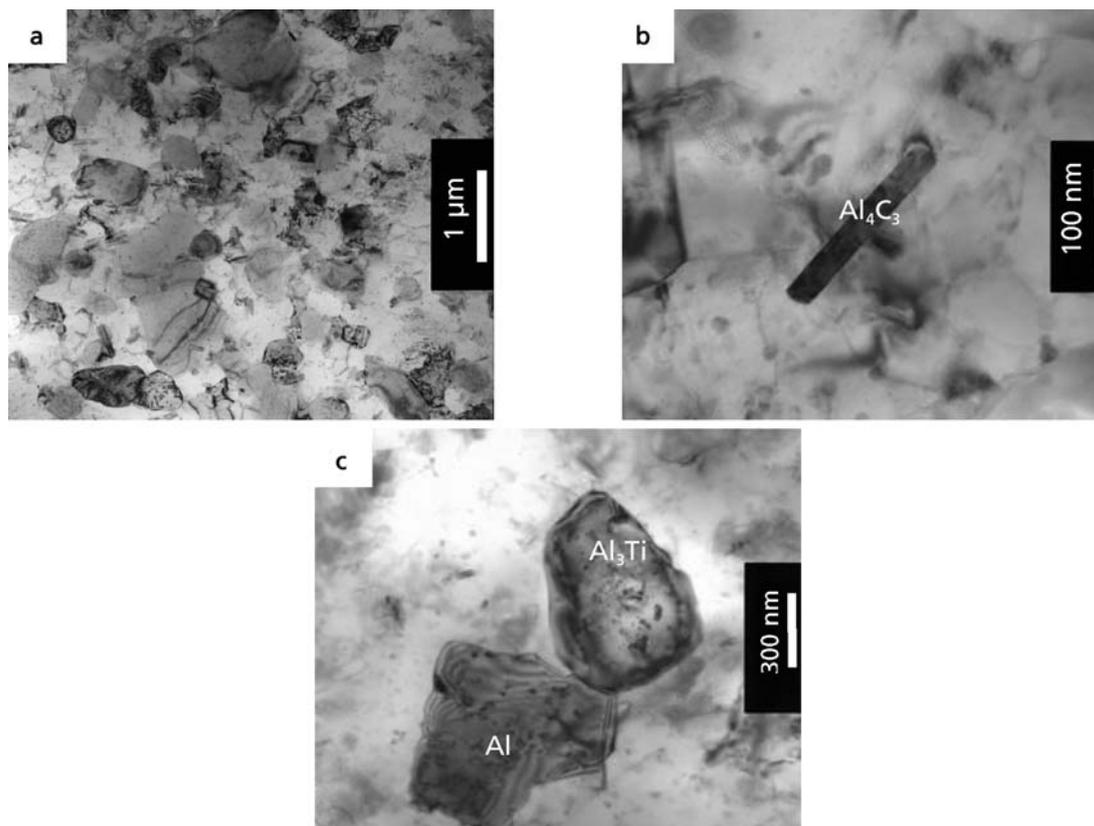


Figura 7. Micrografías TEM en campo claro de muestras consolidadas de Al-10Ti. (a) microestructura general. Detalle de las fases (b) Al_4C_3 y (c) Al y Al_3Ti - DO_{22} , identificadas mediante difracción de electrones.

Figure 7. TEM bright field micrographs of Al-10Ti specimen. (a) general microstructure. Detail of the phases (b) Al_4C_3 and (c) Al and Al_3Ti - DO_{22} , identified by electron diffraction.

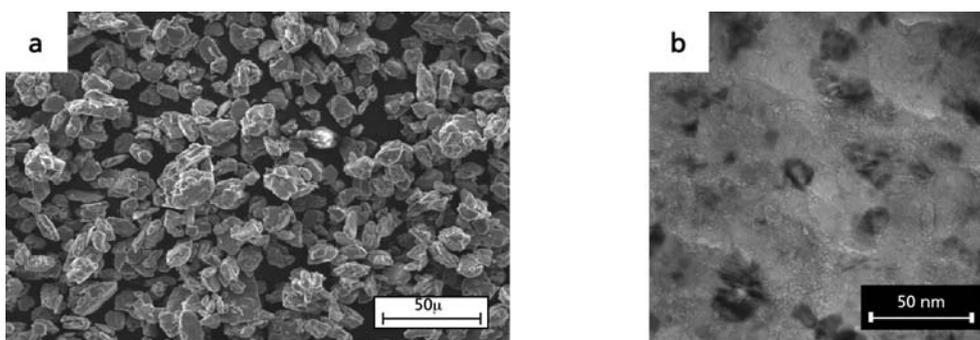


Figura 8. (a) Micrografía SEM-SE del polvo de Al molido en vacío. (b) Los granos de Al en el polvo se muestran mediante TEM.

Figure 8. (a) SEM-SE micrograph of Al powder milled in vacuum. (b) Al grains are shown by TEM.

biente, reacciones que usualmente requieren elevadas temperaturas^[34 y 35].

El polvo molido en amoníaco (Al AM A) se ha consolidado mediante el mismo ciclo simple empleado para el polvo molido en vacío. La difracción de rayos X de compactos Al AM A sinterizados (Fig. 9, diagrama superior) muestra que los carburos de aluminio, a diferencia de los compactos Al AM V, prácticamente, no se detectan. Estas fases son sustituidas por oxicarboni-

truros (Al_3CON) y oxinitruros (Al_5O_6N) de aluminio. El estudio por TEM de las muestras Al AM A sinterizadas^[32] revela cómo la abundante presencia de estos dispersoides nanométricos (20 nm) frena el crecimiento de grano del aluminio, que se mantiene en unos 200 nm (Fig. 10b), muy por debajo, por tanto, de los 650 nm de tamaño medio que alcanza el aluminio en las piezas Al AM V (Fig. 10a).

Estas diferencias microestructurales se reflejan en las

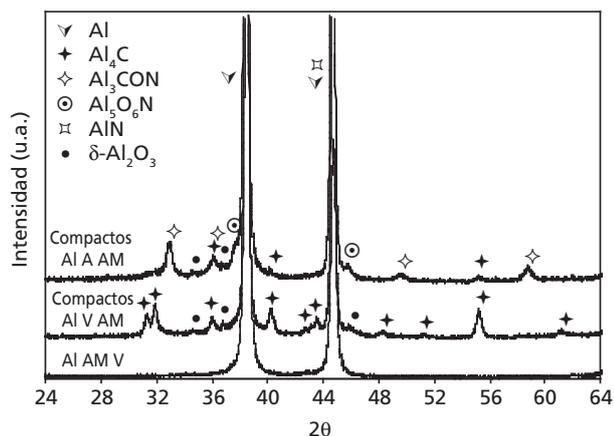


Figura 9. Difractogramas de rayos X de los polvos molidos en vacío, y de los compactos Al AM V y Al AM A sinterizados.

Figure 9. XRD of vacuum milled powders and sintered Al AM V and Al AM A compacts.

propiedades macroscópicas (Tabla V). La densidad del Al AM V es del 97 %, mientras que las piezas de Al AM A tienen porosidad prácticamente nula. La buena sinterizabilidad del polvo molido en NH_3 se debe, según los estudios preliminares llevados a cabo^[36], a la aportación de los oxicarbonitruros y oxinitruros formados sobre la superficie de sus partículas. Por otra parte, la total densificación de los compactos Al AM A debe contribuir a una mejora en la resistencia a la tracción, al limitarse la existencia de concentradores de tensión en los bordes de los poros. En cuanto a la dureza final, los compactos Al AM A superan ampliamente a los de Al AM V con valores un 70 % más altos. Este notable incremento puede atribuirse, además de a la baja porosidad, a la dispersión de las finas partículas anteriormente menciona-

Tabla V. Propiedades de compactos sinterizados a partir de polvos molidos en vacío y amoníaco

Table V. Properties of sintered compacts from powders milled in vacuum and ammonia

Material	D, %	HB, kp/mm ²	R, MPa	A, %
Al AM V	97	96	302	1,1
Al AM A	100	163	515	0,6

das. De los factores anteriores se justifica que compactos Al AM V y Al AM A muestren resistencias crecientes de 302 y 515 MPa. El gran inconveniente de este último material es su escasa ductilidad, ya que no supera el 0,6 % de alargamiento a la rotura.

La tabla VI recoge las resistencias a tracción, a temperatura ambiente y a 250 °C, de los compactos Al AM V y Al AM A. Estos materiales mantienen una elevada resistencia a alta temperatura, especialmente los compactos Al AM A. Se observa que la resistencia de estos últimos, a 250 °C, es incluso superior a la de los Al AM V a temperatura ambiente. Para resaltar la bondad de estos resultados, basta compararlos con los de dos de las aleaciones más características de la serie 2xxx y 7xxx^[37]. Es significativo el caso de la aleación de alta resistencia 7075-T6, que a temperatura ambiente tiene una resistencia similar a la del Al AM A. No obstante, en el ensayo en caliente, la diferencia entre ambos materiales se hace notable, ya que mientras que los compactos Al AM A mantienen una resistencia de 306 MPa^[32], la resistencia de la aleación 7075-T6 es de tan sólo 75 MPa.

El inconveniente principal del procesamiento propuesto es el elevado grado de corrosión y toxicidad del pro-

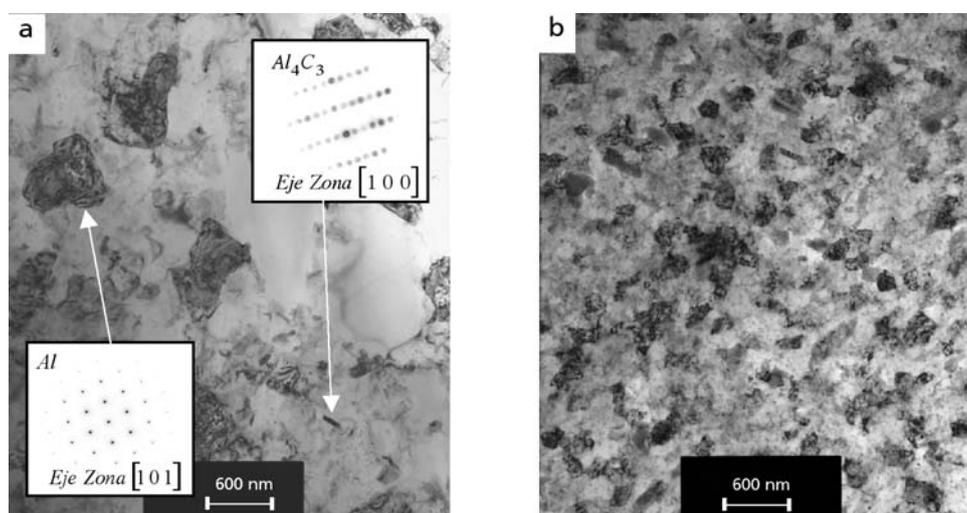


Figura 10. Micrografías TEM en campo claro con contraste de compactos Al AM V (a) y Al AM A (b) sinterizados.

Figure 10. TEM bright-field images of sintered Al AM V (a) and Al AM A (b) compacts.

Tabla VI. Resistencia a la tracción, a 25 y 250 °C, de aleaciones de aluminio comercial para forja y de materiales PM desarrollados en el Grupo

Table VI. Ultimate tensile strength, at 25 and 250 °C, of commercial wrought aluminium alloys and PM materials developed in the Group

Aleación	R, MPa 25 °C	R, MPa 250 °C
2014-T6	440	66
7075-T6	510	75
Al AM V	302	158
Al AM A	515	306

pio amoniaco. Un posible candidato para su sustitución ventajosa es la urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$). Para constatarlo, se han realizado moliendas de aluminio en vacío, con adición en el molino del 2,1 % en peso de urea, lo que introduce la misma cantidad de nitrógeno que en los polvos molidos en amoniaco. El resto de parámetros de molienda se mantienen iguales.

El polvo molido en urea (Al AM U) tiene un tamaño de grano similar al molido en amoniaco (25 nm), sin que tampoco se detecten segundas fases formadas durante la molienda.

Tras su sinterización se detecta, mediante XRD, Al_4C_3 , Al_3CON y $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$, (Fig. 11, diagrama superior). También, en este caso, estos dispersoides frenan muy eficazmente el crecimiento de grano del aluminio durante la sinterización, manteniéndolo en un valor medio de 150 nm, según las medidas a partir de XRD y TEM.

El comportamiento a tracción de este material es incluso mejor que el de los compactos de polvo molido en amoniaco (515 MPa), alcanzándose 550 MPa. Su punto débil sigue siendo el bajo alargamiento, que se sitúa en el 0,7 %. Actualmente, se está mejorando esta propiedad mediante el uso de aditivos, añadidos en la molienda, que permitan una sinterización en fase líquida del tipo *supersólidos*. Las buenas propiedades de estos materiales fabricados a partir de polvo molido en amoniaco y urea han motivado la solicitud de dos patentes^[38 y 39] por parte de este Grupo.

3.4. Amorfización

Un paso más allá en la producción de estructuras nanométricas es la obtención de productos amorfs, es decir, con la pérdida de identidad de la estructura cristalina del material. No cualquier composición puede llegar a amorfizarse mediante un proceso de aleado mecánico. En concreto, entre las aleaciones de base aluminio estudiadas, se describe aquí el proceso de amorfización de una aleación $\text{Al}_{50}\text{Ti}_{50}$.

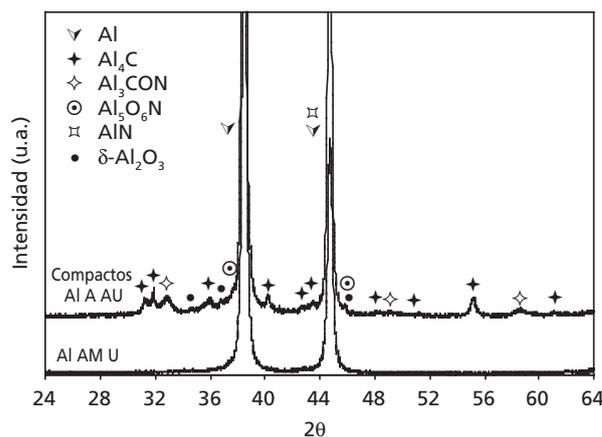


Figura 11. Difractogramas de rayos X de polvos y compactos Al AM U.

Figure 11. XRD patterns of milled powders and sintered Al AM U.

Las condiciones de molienda habitualmente empleadas se han variado en este caso y se pueden resumir en el empleo de una atmósfera de argón y en la duración de las mismas, que llega a ser de hasta 200 h.

El proceso de AM de la mezcla $\text{Al}_{50}\text{Ti}_{50}$ puede considerarse dividido en varias etapas, justificadas principalmente en función de los resultados granulométricos (difracción láser), XRD, DSC y TEM. El tamaño medio de partícula en función del tiempo de molienda (Fig. 12) presenta oscilaciones a lo largo de la misma, si bien se alcanza cierta estabilidad, alrededor de 10 μm para tiempos de molienda entre 50 y 100 h, y un posterior engrosamiento final hasta partículas de algo más de 20 μm .

Los difractogramas XRD (Fig. 13) muestran que la intensidad de los picos de difracción de aluminio y titanio disminuye tras las primeras horas de molienda, al tiempo que su ancho aumenta considerablemente, como consecuencia de la disminución del tamaño de cristalita. A partir de 12 h, dejan de observarse picos independientes de aluminio y titanio y aparece un único halo difuso característico de las fases amorfas. Además, se puede afirmar que el porcentaje de fase amorfa aumenta progresivamente, ya que a medida que avanza el tiempo de molienda, se produce un ensanchamiento del halo. A partir de 25 h de molienda no se detecta, mediante esta técnica, fase cristalina y la estructura sigue siendo amorfa hasta las 200 h.

En el estudio detallado microestructural mediante TEM, tras 12 h de molienda (Fig. 14a), aparecen zonas amorfas y restos de fase cristalina. En cambio, después de 75 h (Fig. 14b) la fase cristalina se pierde totalmente en favor de la fase amorfa.

La permanencia de la fase amorfa durante el proceso de consolidación de estos polvos dependerá de las condiciones del proceso y de la estabilidad de dicha fa-

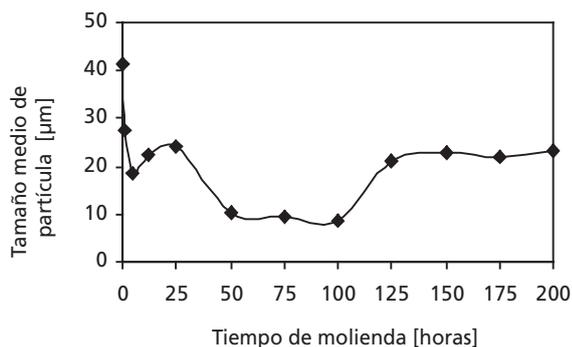


Figura 12. Tamaño medio de partícula para los polvos molidos de $Al_{50}Ti_{50}$ en función del tiempo de molienda.

Figure 12. Average particle size of $Al_{50}Ti_{50}$ milled powders vs. milling time.

se. Esta estabilidad se ha estudiado mediante DSC. Cabe destacar que para moliendas de alrededor de 75 h, dicha estabilidad parece ser alta, obteniéndose, como se observa en la figura 15, un pico endotérmico a unos $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $475\text{ }^{\circ}\text{C}$ que podría corresponder a la región de líquido subenfriado. El trabajo con estos polvos amorfos en este rango de temperaturas permitiría una cierta facilidad de consolidación de los mismos sin llegar a provocar su cristalización, que en los diagramas DSC podría estar enmascarada por el pico endotérmico anteriormente mencionado.

3.5. Sinterización por resistencia eléctrica (SRE)

La SRE se ha ensayado con éxito en polvos elementales de hierro, níquel, aluminio y titanio. Para consolidar es-

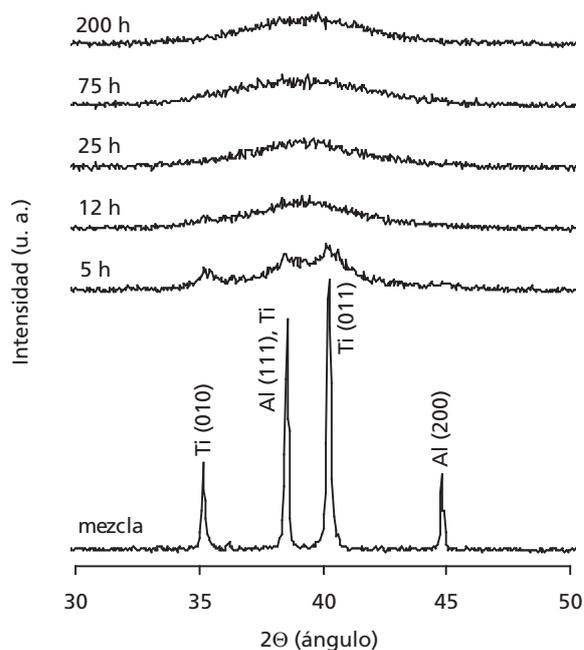


Figura 13. Difractogramas XRD de polvo $Al_{50}Ti_{50}$ en función del tiempo de molienda

Figure 13. XRD patterns of $Al_{50}Ti_{50}$ powders as a function of the milling time.

tos materiales, la presión se fijó en 80 MPa, las densidades de corriente utilizadas oscilaron entre los 5 kA/cm^2 y los $11,5\text{ kA/cm}^2$ y los tiempos de paso de corriente variaron entre los 0,8 y los 1,6 segundos. El grado de densificación logrado varió, lógicamente, con la energía total suministrada, pero con los valores máximos, se alcanzaron densidades próximas al 99 % y, en cualquier caso, siempre superiores al 95 %. No obstante, los

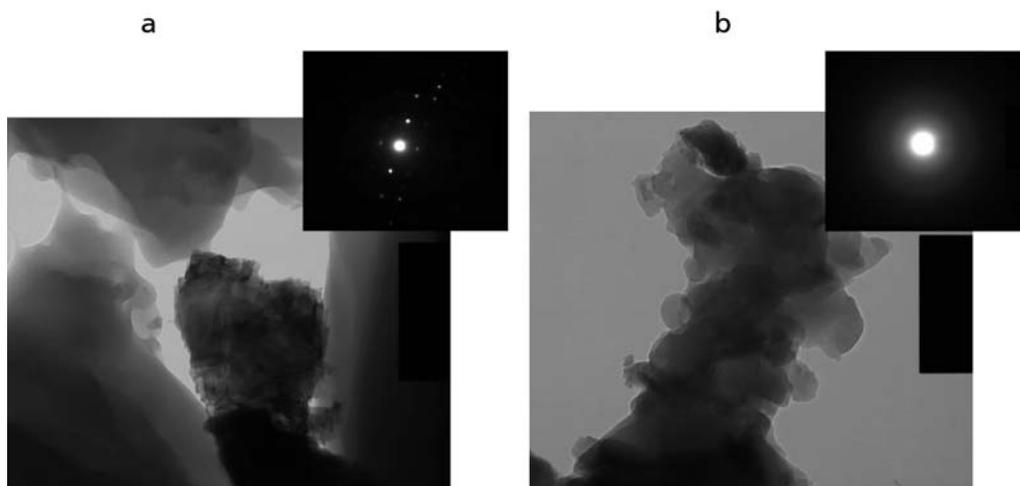


Figura 14. Micrografías TEM de $Al_{50}Ti_{50}$ molido 12 h (a) y 75 h (b).

Figure 14. TEM micrographs of $Al_{50}Ti_{50}$ after milling for 12 h (a) and 75 h (b).

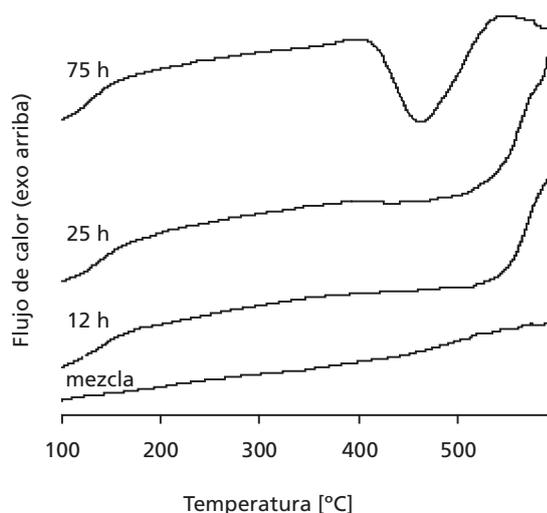


Figura 15. Curvas DSC de polvos $Al_{50}Ti_{50}$ molidos diversos tiempos.

Figure 15. DSC curves of $Al_{50}Ti_{50}$ powders milled for several times.

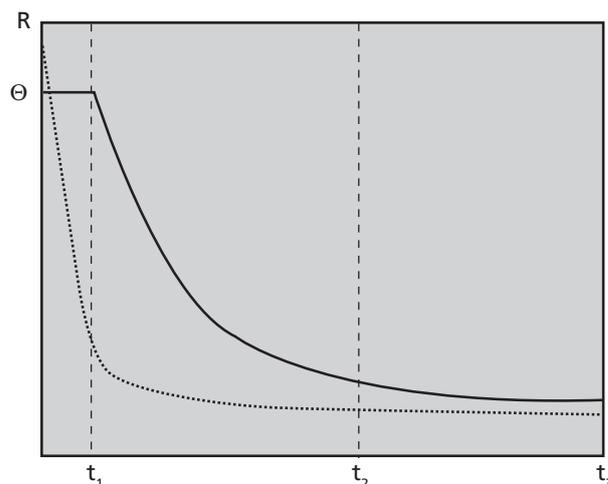


Figura 16. Evolución típica de la resistencia eléctrica (R) y de la porosidad global (ϕ) de los compactos sinterizados eléctricamente.

Figure 16. Evolution of porosity and electrical resistance during a typical experiment of electrical resistance sintering.

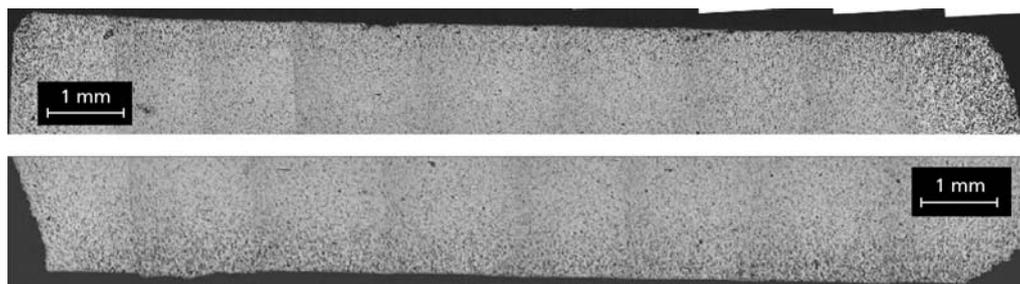


Figura 17. Micrografía óptica (sin ataque químico) de una probeta $Fe_{65}Ni_{35}$ consolidada mediante SRE. zonas superior e inferior de la sección longitudinal.

Figure 17. Optical micrograph (before etching) of a $Fe_{65}Ni_{35}$ ERS-consolidated specimen. upper and lower zones of the longitudinal section.

compactos sinterizados eléctricamente se caracterizan por tener un núcleo altamente densificado y una periferia más porosa. Esta observación se justifica porque la distribución de la temperatura en el interior del compacto es irregular, por la propia física del proceso, pero además, por el enfriamiento que provoca la pared de la matriz.

Puede comprobarse, gracias a los datos registrados por los sensores instalados^[40-42], que la resistencia eléctrica de la masa de polvo cambia considerablemente a lo largo del proceso, siguiendo un patrón diferente al de la variación de la porosidad del compacto (Fig. 16).

El proceso SRE ha sido estudiado con otros polvos de mayor interés tecnológico, como son.- polvos de Al AM y mezcla de polvos de Al y AlN aleados mecánicamente^[43]. En estos casos, el interés es evitar el crecimiento de grano y que el material pierda las características na-

noestructurales adquiridas durante la molienda mecánica. Por ello, se han empleado la mínima intensidad de corriente y el mínimo tiempo de paso que garanticen una adecuada consolidación. La principal conclusión, hasta el momento, es que los compactos sinterizados eléctricamente retienen la dureza de los polvos molidos en mayor medida que los sinterizados siguiendo el procesado convencional.

Por último, la técnica de SRE se está aplicando para la consolidación de polvos parcialmente amorfizados. Los resultados que siguen corresponden a la mezcla inicial de composición $Fe_{65}Ni_{35}$ aleada mecánicamente durante 80 h.

Una probeta de $Fe_{65}Ni_{35}$ sinterizada por SRE con una intensidad de 6 kA, durante 1,4 s, muestra una estructura y distribución de porosidad relativamente homogénea en todo el compacto (Fig. 17). Tras el ataque químico

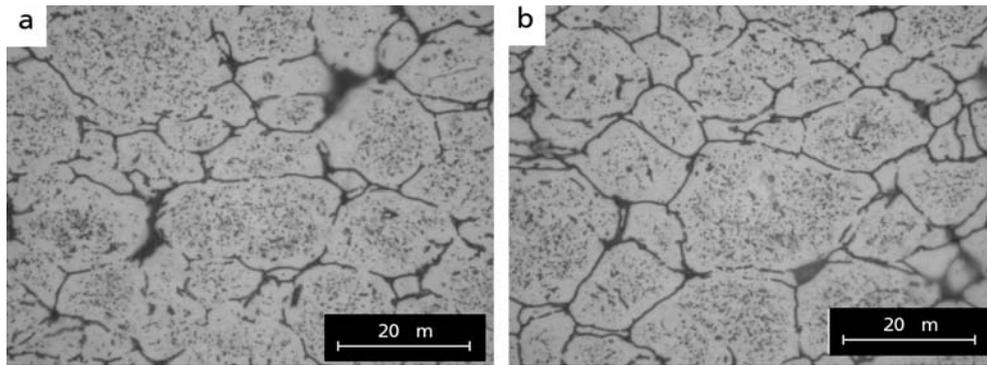


Figura 18. Micrografías ópticas de una probeta $Fe_{65}Ni_{35}$ consolidada mediante SER: zonas central (a) y externa (b).

Figure 18. Optical micrograph of a $Fe_{65}Ni_{35}$ ERS-consolidated specimen. central (a) and external zone (b).

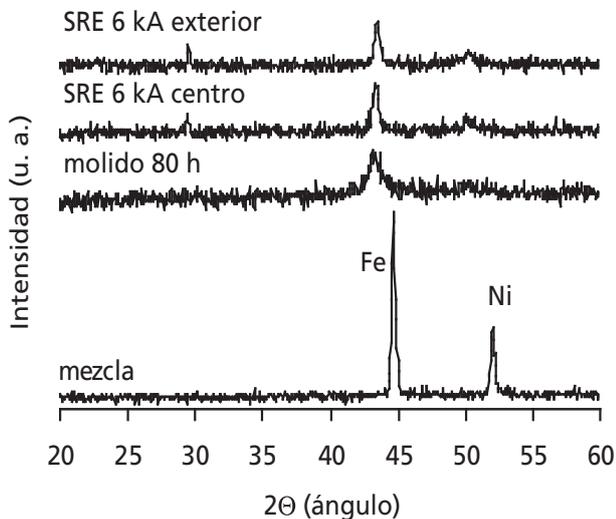


Figura 19. Difractogramas XRD de los polvos originales y de los compactos sinterizados mediante SRE.

Figure 19. XRD patterns of the original powders and ERS-consolidated compacts.

(Fig. 18) se observa un sinterizado correcto de las partículas, tanto en la zona central de la probeta como en la zona más externa de la misma.

En los difractogramas mostrados en la figura 19 se aprecia una disminución del carácter amorfo / nanométrico después de la consolidación, si bien, teniendo en cuenta los resultados obtenidos mediante XRD, puede indicarse que las muestras finales obtenidas presentan características microestructurales que no es posible mantener mediante otras técnicas de consolidación.

Una de las dificultades de la técnica de SRE es la elección de los parámetros de procesado adecuados, que ha de realizarse por ensayo y error. Si a esto se une el desconocimiento de la distribución de temperatura dentro de la masa de polvo, se comprende que será de grandísima utilidad disponer de un modelo teórico del proceso y su posterior simulación informática.

Son escasos los trabajos que han abordado de manera rigurosa el estudio teórico de las técnicas de sinterización eléctrica. A la complejidad intrínseca del proceso se añade la gran cantidad de variantes existentes, por lo que se comprende por qué esta técnica, pese a no ser tan reciente, aún se encuentra poco desarrollada en el ámbito teórico. Las múltiples variantes no sólo difieren en la naturaleza de la matriz contenedora de los polvos (en algunas, eléctricamente aislante y, en otras, conductora), sino también en las características de la corriente que circula por el sistema. Las soluciones planteadas por diversos autores resultan, a menudo, difíciles de reconciliar. Ciertas modalidades de sinterización eléctrica, abordadas reiteradamente desde el punto de vista experimental, como la empleada por Lenel, nunca antes habían sido modeladas teóricamente. En diversos trabajos de este Grupo^[40 y 44-49], puede encontrarse una aproximación teórica que aborda completamente el problema.

Agradecimientos

Los autores reconocen y agradecen al Prof. Enrique J. Herrera Luque su liderazgo por muchos años en la creación del Grupo de Metalurgia e Ingeniería de los Materiales y en la supervisión de sus líneas de investigación. Agradecen también a la CICYT (proyectos DPI2003-01213, REN2003-09247-C04-02, DPI2005-03711 y ENE2006-13267-C05-05, entre otros) la financiación recibida para la realización de alguno de los trabajos revisados.

REFERENCIAS

- [1] B.Q. HAN, Z. ZHANG y E.J. LAVERNIA, *Phil. Mag. Lett.* 85 (2005) 97-108.
- [2] L.L. SHAW, *JOM* 52 (2000) 41-45.

- [3] X.K. SUN, H.T. CONG, M. SUN y M.C. YANG, *Metall. Mater. Trans. A* 31 (2000) 1.017-1.024.
- [4] C. SURYANARAYANA, *JOM* 54 (2002) 24-27.
- [5] R. VALIEV, *Nat. Mater.* 3 (2004) 511-516.
- [6] Y. ZOU, S. SAJI y K. KUSABIRAKI, *J. Mater. Sci. Lett.* 20 (2001) 2.039-2.041.
- [7] A.P. TSAI, T. KAMIYAMA, Y. KAWAMURA, A. INOUE y T. MASUMOTO, *Acta Mater.* 45 (1997) 1.477-1.487.
- [8] R.I. WU, G. WILDE y J.H. PEREPEZKO, *Mater. Sci. Eng.* 301 (2001) 12-17.
- [9] N. BASSIM, C.S. KIMINAMI y M.J. KAUFMAN, *J. Non-Cryst. Solids* 273 (2000) 271-276.
- [10] A. INOUE, *Nanostruct. Mater.* 6 (1995) 53-64.
- [11] L. WANG, L. MA, H. KIMURA y A. INOUE, *Mater. Lett.* 52 (2002) 47-52.
- [12] D.V. LOUZGUINE, A.R. YAVARI y A. INOUE, *J. Non-Cryst. Solids* 316 (2003) 255-260.
- [13] M. GÖGEBAKAN y O. UZUN, *J. Materials Proc. Tech.* 153-154 (2004) 829-832.
- [14] Á. RÉVÉSZ, G. HEUNEN, L.K. VARGA, S. SURIÑACH y M.D. BARÓ, *J. Alloys Compd.* 368 (2004) 164-168.
- [15] F.V. LENEL, *J. Metals* 7 (1955) 158-167.
- [16] J.R. GROZA y A. ZAVALIANGOS, *Mater. Sci. Eng.*, A287 (2000) 171-177.
- [17] J.A. RODRÍGUEZ, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 1992.
- [18] P.S. GILMAN, Tesis Doctoral, Stanford University, 1979.
- [19] V. ARNHOLD y J. BAUMGARTEM, *Powder Met. Int.* 17 (1985) 168.
- [20] J. CINTAS, J.A. RODRÍGUEZ, J.M. GALLARDO y E.J. HERRERA, *Rev. Metal. Madrid* 37 (2001) 370-375.
- [21] S. FUJIKAWA, K. HIRANO y Y. FUKUSHIMA, *Met. Trans.* 9A (1978) 1.811.
- [22] H. MEHER, *Numerical data and functional relationships in science and technology*, III/26, Springer, Berlin, Alemania, 1991.
- [23] N.S. TIMOFEEV y A.P. SAVITSKII.- *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 29 (1990) 188.
- [24] W. KEHL y H.F. FISCHMEINSTER.- *Powder Metall.* 3 (1980) 113.
- [25] A. KIMURA, M. SHIBATA, K. KONDOH, Y. TAKE-DA, M. KATAYAMA, T. KANIE AND H. TAKADA, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 3.615.
- [26] J.J. FUENTES, J.A. RODRÍGUEZ and E.J. HERRERA, *Anal. Mec. Fractura* 20 (2003) 296-301.
- [27] T. ITSUKAICHI, K. MASUYAMA, M. UMEMOTO, I. OKANE y J.G. CABAÑAS-MORENO, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 1817-1828.
- [28] M. MIKI, T. YAMASAKI y Y. OGINO, *Mater. Sci. Forum* 179-181 (1995) 307-312.
- [29] F.G. CUEVAS, J.M. MONTES, J. CINTAS y J.M. GALLARDO, *Powder Metallurgy* 48 (2005) 365-370.
- [30] F.G. CUEVAS, J.M. MONTES, J. CINTAS y J.M. GALLARDO, *Rev. Metal. Madrid* Vol. Extr. (2005) 83-88.
- [31] R.A. YOUNG, *The Rietveld Method*, Ed. International Union of Crystallography, Oxford University Press, Oxford, Reino Unido, 1993.
- [32] J. CINTAS, F.G. CUEVAS, J.M. MONTES y E.J. HERRERA, *Scripta Mater.* 53 (2005) 1.165-1.170.
- [33] J. CINTAS, J.M. MONTES, F.G. CUEVAS y J.M. GALLARDO, *Mater. Sci. Forum.* 514-516 (2005) 1.279-1.283.
- [34] E.M. GUTMAN, *Mechanochemistry of materials*, Ed. Cambridge International Science Publishing, England, 1998.
- [35] S.J. HONG y C. SURYAN ARAYANA, *J Appl. Phys.* 96 (2004) 6.120-6.126.
- [36] M. NARANJO, J.A. RODRÍGUEZ y E.J. HERRERA, *Scripta Mater.* 49 (2003) 65-69.
- [37] METALS HANDBOOK, Vol 2, *Properties and selection.- Nonferrous alloys and special-purpose materials* Ed. ASM, USA, 1995, pp. 25 y 56.
- [38] E.J. HERRERA, J. CINTAS y J.A. RODRÍGUEZ, *Nitration of powders by reactive milling in the presence of some nitrogen compounds*, Patente P2003-01963, 2003.
- [39] J. CINTAS, E.J. HERRERA y J.A. RODRÍGUEZ, *Manufacturing of aluminium-based composite materials by mechanosynthesis and hot consolidation*, Patente P2003-01964, 2003.
- [40] J.M. MONTES, Tesis Doctoral, UNED/Universidad de Sevilla, Junio 2004.
- [41] J.M. MONTES, J.A. RODRÍGUEZ y E.J. HERRERA, *Rev. Metal. Madrid* 39 (2003) 99-106.
- [42] J.M. MONTES, J. CINTAS, F.G. CUEVAS y J.A. RODRÍGUEZ, *Euro PM2004* 2 (2004) 259-264.
- [43] J.M. MONTES, J. CINTAS, F.G. CUEVAS y J.A. RODRÍGUEZ, *Mater. Sci. Forum* 514-516 (2006) 1.225-1.229.
- [44] J.M. MONTES, F.G. CUEVAS, J. CINTAS, J.A. RODRÍGUEZ y E.J. HERRERA, *The equivalent simple Cubic System* (in Trends in Materials Science), Nova Science Ed, EEUU 2005, pp. 157-190.
- [45] J.M. MONTES, F.G. CUEVAS y J. CINTAS, *Materials Science and Engineering A* 395 (2005) 208-213.
- [46] J.M. MONTES, F.G. CUEVAS y J. CINTAS, Enviado a Journal of Materials Science.
- [47] J.M. MONTES, F.G. CUEVAS y J. CINTAS, *Computacional Mater. Sci.* 36 (2006) 329-337.
- [48] J.M. MONTES, J.A. RODRÍGUEZ y E.J. HERRERA, *Powder Metall.* 46 (2003) 251-256.
- [49] J.M. MONTES, F.G. CUEVAS, J.A. RODRÍGUEZ y E.J. HERRERA, *Powder Metall.* 48 (2005) 343-344.