# NATURALEZA DE LAS BOLAS DE MOLIENDA Y DUCTILIDAD DE COMPACTOS DE Al AM

**J. Cintas, F. G. Cuevas, J. A. Rodríguez y E. J. Herrera**

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

**Resumen.** Se han preparado, por prensado y sinterización en vacío, compactos de aluminio aleado mecánicamente. El polvo se obtuvo por molienda en un attritor, usando como atmósfera de molienda $CH_4$ o vacío, y empleando bolas de acero o de metal duro (CW-Co). El $CH_4$ no reaccionó con el aluminio durante la molienda, actuando como un gas inerte. En los compactos de polvo molido con bolas de acero, aparece un intermetálico de Al-Fe con geometría acicular, responsable de la baja ductilidad, en torno al 1%, que presenta este material. Sin embargo, en los compactos de polvo molido con bolas de metal duro, la microestructura se ve muy modificada por la presencia contaminante del CW y el Co. Esto origina la formación de intermetálicos de reducido tamaño y geometría esferoidal, produciéndose una notable mejora en la ductilidad del material, que alcanza el 4% de alargamiento, sin disminución de la resistencia a la tracción.

**Abstract.** Mechanically alloyed aluminium powder was prepared by attrition milling, in either vacuum or a methane atmosphere. This gas did not react with Al powder during milling, behaving as an inert gas. Two types of milling balls (steel balls or hard-metal balls) were employed. Powder consolidation was carried out by cold pressing and vacuum sintering. The microstructure of compacts obtained from powder milled in steel balls shows needle-shaped Al-Fe intermetallics. This acicular morphology is responsible for the low elongation (1%) of these compacts. However, compacts manufactured from powder milled with hard-metal balls present a different microstructure. The powder is contaminated by WC and Co, coming from the milling balls. These contaminants change the size (smaller) and the shape (spheroidal) of the intermetallics. This results in a remarkable increase in elongation (4%), without reduction in tensile strength.

## 1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, el aleado mecánico (AM) se ha afianzado como una alternativa a las técnicas de procesado primario de polvos, por ser capaz de producir una gran variedad de materiales. Es un método mediante el cual se pueden obtener polvos nanoestructurados, fases amorfas y de inequilibrio, y aleaciones entre materiales imposibles de conseguir por otro medio.

En la molienda en molinos convencionales de bolas, se produce un cambio en la granulometría de los polvos, pero no se altera prácticamente su composición química. Lo que distingue la molienda mecánica de alta energía (aleado mecánico) de una molienda convencional es que, en la primera, tienen lugar fenómenos repetitivos de fractura y soldadura de los polvos metálicos. La fractura del material crea superficies frescas que pueden reaccionar con la atmósfera de molienda. La posterior soldadura de las partículas a través de estas superficies permite cambiar la composición química del material. Para que durante el aleado mecánico se produzcan dichos cambios, es necesario que haya un mínimo de energía durante la molienda. Son numerosos los factores que afectan a la cinética del proceso, entre los que se puede destacar el tipo de molino, atmósfera, velocidad de giro del rotor, tiempo de molienda, tamaño y densidad de las bolas, relación de masas bolas/polvo y carga de alimentación.

Los anteriores factores pueden determinar el tiempo necesario para completar la molienda [1-3], provocar reacciones [1] o modificar los tiempos de reacción [1,2], alterar el grado de deformación del material [1,2], la tasa de engrosamiento de los polvos [4] y la amorfización de intermetálicos [5], entre otros efectos.

En este trabajo se investiga la influencia de la densidad de las bolas de molienda en el aleado mecánico de polvos de aluminio. A este fin, se han utilizado bolas de metal duro y de acero aleado, respectivamente, realizando la molienda en atmósfera de metano y, a fines comparativos, en vacío. El objetivo principal era comprobar la viabilidad de la reacción del metal sólido con el gas para producir una dispersión de carburo de aluminio en el aluminio. El polvo Al AM se ha consolidado por prensado en frío y sinterización, habiéndose estudiado las propiedades mecánicas y el comportamiento a fractura de los compactos fabricados.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Como material de partida se utilizó polvo de aluminio atomizado (Al), de Eckard Werke, de tamaño medio

45µm y pureza superior al 99.7%. La principal impureza es 0.15% Fe.

Las moliendas, de 10 horas de duración, se llevaron a cabo en un attritor vertical Szegvary, con velocidad de rotación de 500 rpm, refrigerándose el sistema con un flujo continuo de agua a 28 ºC. Como agente controlador del proceso (ACP), se añadió un 3% de cera en polvo EBS (etilen-bis-estearamida). Se llevaron a cabo moliendas en vacío de 5 Pa y en presencia de metano a presión de $1.3 \cdot 10^5$Pa, respectivamente.

Se utilizaron dos tipos de bolas, de distinta densidad, a saber, bolas de acero al cromo, AISI 52100, de densidad 7.8 $g \cdot cm^{-3}$ y 4.65 mm de diámetro, y bolas, más pesadas, de metal duro (CW-Co), es decir, carburos cementados o widia, de densidad 14.3 $g \cdot cm^{-3}$. Estas últimas no son, en realidad, bolas, sino dos semiesferas unidas por una parte central cilíndrica, de longitud total 4.65 mm y diámetro 4.85 mm.

Los polvos molidos se consolidaron por prensado uniaxial en frío a 850 MPa, y sinterización al vacío de 5 Pa. La sinterización se realizó a 650ºC durante 1 hora, siendo seguida de enfriamiento en el horno hasta unos 200ºC, y posterior exposición al aire.

Con cada uno de los tipos de polvo se fabricaron 4 compactos cilíndricos y 6 de tracción (Fig. 1). La probeta de tracción es una modificación de la recomendada en la correspondiente norma MPIF/ ASTM. Los compactos cilíndricos se emplearon para determinar la densidad relativa (D) y la dureza Brinell (HB), mientras los en "hueso de perro", para medida de la resistencia a la tracción (R) y alargamiento (A). Además, empleando microscopía óptica y electrónica de barrido, se realizaron estudios microestructurales y fractográficos. Asimismo, se identificaron las segundas fases mediante microanálisis del tipo EDX.

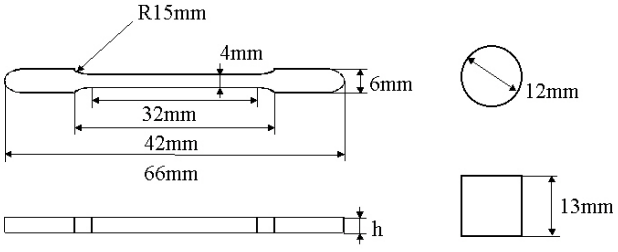



**Fig 1.** Tipos de compactos empleados.

Para la caracterización morfológica y cuantificación de fases, se empleó metalografía cuantitativa, usando el programa de análisis de imagen MIP-4 Advanced.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

No se han encontrado diferencias apreciables en las características de los polvos molidos en vacío o en metano, tanto con bolas de acero como de metal duro, obteniéndose un tamaño medio de partícula, muy uniforme, de alrededor de 17 µm. Los polvos molidos se designan Al AM A y Al AM W, respectivamente, según su procesado con bolas de acero o de CW-Co, respectivamente, con independencia de la atmósfera de molienda.

Durante la molienda de los polvos Al AM A, las capas de óxidos superficiales son fracturadas e incorporadas al interior de las partículas junto con los carburos de aluminio formados por interacción del polvo con el ACP. La temperatura, relativamente baja, alcanzada durante este proceso no permite el crecimiento de partículas de segundas fases a partir de las impurezas de Fe del material base. Además, a esto se une el pequeño tamaño de los óxidos y carburos formados (submicroscópicos), lo cual hace que, tras la molienda, estos polvos muestren una microestructura muy homogénea, no observándose ningún tipo de segundas fases por microscopía SEM (Fig. 2).

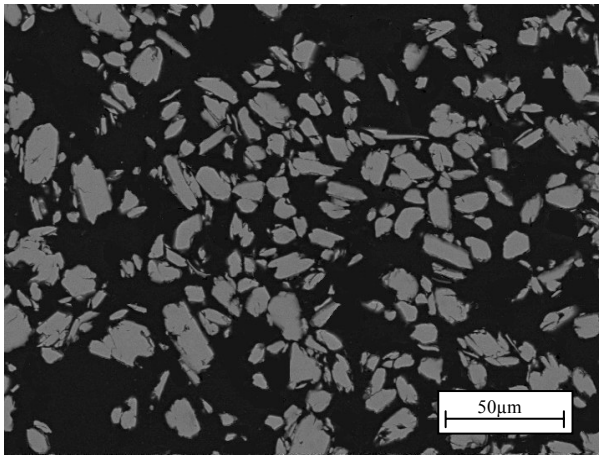



**Fig. 2.** Microestructura SEM-BSE del polvo Al AM A.

La evolución seguida por los óxidos y carburos en los polvos Al AM W es similar. No obstante, en esta ocasión, la alta densidad de las bolas de metal duro aumenta considerablemente la energía en los impactos durante la molienda. La inherente fragilidad de este material compuesto da lugar al desprendimiento de pequeñas fracciones de su masa, del orden de 10 µm de diámetro equivalente. Estos pequeños pedazos desprendidos son continuamente fracturados, por los posteriores impactos que sufren, e incorporados al interior de las partículas de aluminio. Tras la molienda, el resultado de este proceso se traduce en la aparición de pequeños fragmentos de material pesado (puntos claros en la Fig. 3), incorporados a la masa del aluminio. Estos fragmentos tiene una composición similar a la de las bolas de CW-Co, que contienen aproximadamente un 5.5 %Co y 0.5 %Ni, según determinación por EDX.

Tras la compactación y posterior sinterizado de los polvos, se observa en la microestructura de todos los compactos Al AM A la aparición de un intermetálico

Al-Fe, probablemente Fe $Al_3$, embebido en la matriz de aluminio. Este intermetálico se origina a partir de la impurificación de Fe en el aluminio de partida (0.15% Fe). A este respecto, la solubilidad del Fe en el aluminio a temperatura ambiente es muy pequeña, aproximadamente 0.04% de Fe, por lo que es normal que el Fe aparezca como un intermetálico.

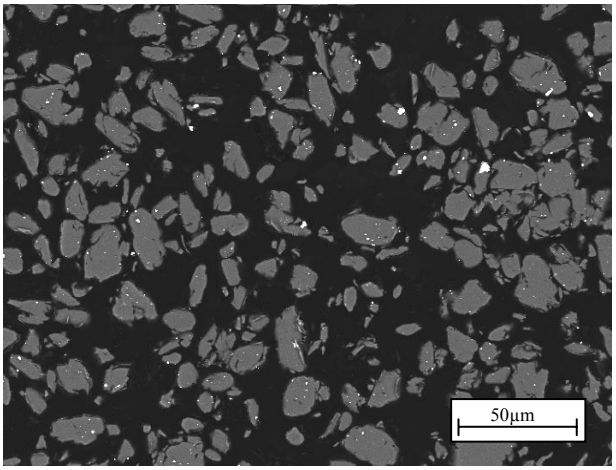



**Fig. 3.** Microestructura SEM-BSE del polvo Al AM W.

En el caso de las muestras consolidadas, a partir de polvo Al AM A, el intermetálico Al-Fe aparece en forma de agujas, con un área media de partícula de 11.2 $\mu m^2$ (Fig. 4).

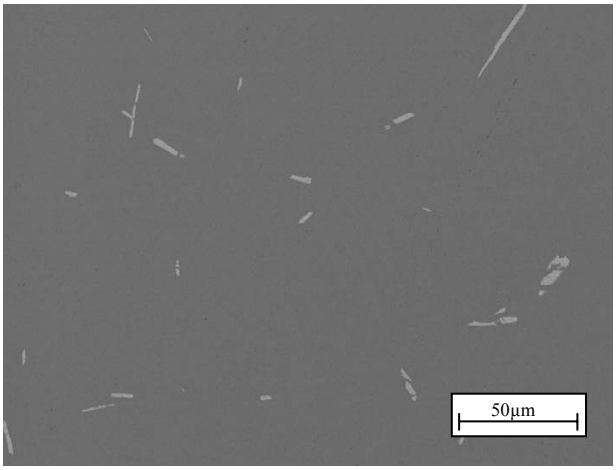



**Fig. 4.** Microestructura SEM-BSE de compactos Al AM A.

Es conocida la gran influencia que tiene la forma geométrica de los intermetálicos en el comportamiento a fractura de un material de base aluminio. En concreto, para el caso de intermetálicos Al-Fe, con morfología acicular, se ha podido observar que la rotura a tracción se favorece por la presencia de estas partículas. La fractura de los intermetálicos es de tipo frágil. Además, la fractura del material tiene lugar en zonas donde las agujas de intermetálico tienen un mayor tamaño [6]. Por eso, el control de su forma y dimensiones es importante para mejorar sus propiedades a tracción.

Para evitar la aparición de intermetálicos aciculares Al-Fe, en las aleaciones de aluminio para moldeo, se han propuesto dos vías diferentes, o bien limitar el contenido de Fe en el material [7], lo cual es difícil de realizar en procesos industriales, o alterar la morfología acicular del intermetálico mediante la adición de ciertos elementos, especialmente Mn y/o Cr [7,8]. Esta última vía suele ser el camino normalmente seguido.

Por otra parte, es curioso que en el caso de compactos consolidados a partir de polvo Al AM W, la microestructura es muy diferente, ya que los intermetálicos son más pequeños y de forma redondeada. La observación por microscopía SEM distingue dos tipos de segundas fases, con un tamaño medio muy inferior al de los intermetálicos Al-Fe de los compactos Al AM A (1.0 $\mu m^2$ frente a 11.2 $\mu m^2$), como se aprecia comparando las Figs. 4 y 5, mostradas con la misma magnificación.

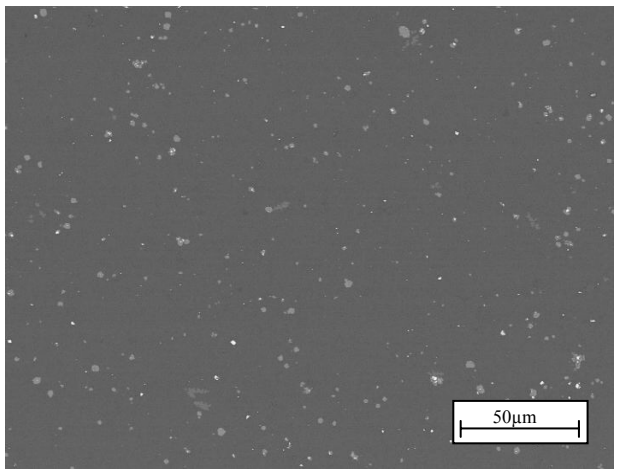



**Fig. 5.** Microestructura SEM-BSE de compactos Al AM W.

Un examen más detenido de estas segundas fases, por microanálisis EDX (Fig. 6), permite determinar que una de ellas, con forma irregular pero tendente a esferoidal, está constituida por Al-Fe-Co-Ni. La otra, con morfología esferoidal, está compuesta por un núcleo de W o CW, de 0.3 $\mu m^2$ de área media (puntos claros), rodeado del intermetálico Al-Fe.

El Co es un elemento empleado en ciertas aleaciones para, al igual que el Mn y Cr, transformar las fases aciculares de Fe, en otras esferoidales [8]. En los compactos Al AM W, el Co, procedente de los fragmentos de las bolas CW-Co, a través del tratamiento mecánico de molienda y del posterior calentamiento durante la sinterización, ha generado un intermetálico Al-Fe-Co-Ni, en forma de esferoides irregulares. La presencia del Ni en este intermetálico se

justifica porque este elemento suele acompañar al Co, del cual, por otra parte, es muy difícil de separar.

En lo relativo a las segundas fases de Al-Fe con núcleo de material pesado (Fig. 6), no puede precisarse, en este estado de la investigación, si el núcleo claro es CW o W metálico. La reducción del CW por el aluminio es favorable, desde el punto de vista termodinámico, como puede comprobarse del examen del correspondiente diagrama de Ellingham [9]. Dicha posible reducción puede haber tenido lugar durante la etapa de molienda. Por tanto, la presencia de wolframio o, eventualmente, del CW, tiene la facultad de redondear la fase acicular de Al-Fe, si bien esta acción no se ha mencionado, hasta ahora, en la literatura técnica.

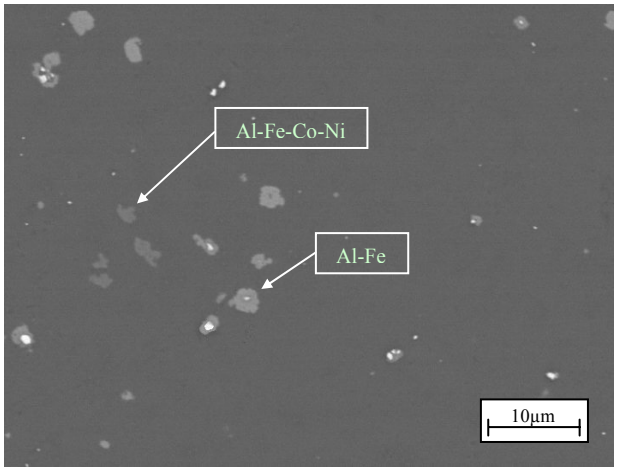



**Fig. 6.** Imagen SEM BSE que muestra las segundas fases de los compactos Al AM W.

Estas notables diferencias microestructurales deben tener su traducción en un diferente comportamiento mecánico. Debe indicarse que todos los compactos finales, con independencia de las características de molienda de los polvos, pueden considerarse productos pulvimetalúrgicos de alta densidad, ya que la porosidad residual es del orden del 2% o menor. La Tabla 1 recoge diversas propiedades mecánicas de los compactos sinterizados, obtenidos a partir de polvos molidos en $CH_4$, a saber, dureza Brinell (HB), resistencia a la tracción (R) y alargamiento (A).

**Tabla 1.** Propiedades mecánicas de los compactos de polvos molidos en metano.

| MATERIAL | HB, kp/mm$^2$ | R, MPa | A, % |
|---|---|---|---|
| Al AM A | 95 | 302 | 1.0 |
| Al AM W | 99 | 288 | 4.1 |

La dureza Brinell y la resistencia a la tracción de ambos tipos de compactos son similares, aproximadamente 100 HB y 300 MPa, respectivamente. Sin embargo, existe una clara diferencia de ductilidad entre ambos.
En lo que respecta a los compactos consolidados, fabricados a partir de polvos molidos en vacío, sus propiedades mecánicas son análogas a las de los obtenidos con polvo molido en atmósfera de metano, siendo las diferencias despreciables. Por ello, los resultados de las medidas no se han incluido en la Tabla 1.

Considerando de nuevo, las propiedades mecánicas de los compactos molidos en metano, al parecer, la reducción del tamaño de los intermetálicos y su transformación morfológica, de agujas a esferoides, no tienen mucha influencia sobre la resistencia mecánica de estos materiales. Ambos materiales alcanzan valores notables de resistencia a tracción, más aún, teniendo en cuenta que los compactos consolidados, en las mismas condiciones, a partir de aluminio elemental, no molido, sólo alcanzan una resistencia a la tracción de 85 MPa.

Sin embargo, puede observarse en la Tabla 1, que existe una gran diferencia entre la ductilidad de los compactos Al AM A (1% de alargamiento) y Al AM W (4.1% de alargamiento). En pocas palabras, la ductilidad de los compactos sin agujas de intermetálico se ha cuadruplicado; mientras los Al AM A pueden considerarse, macroscópicamente, relativamente frágiles, los Al AM W, con un 4% de alargamiento, presentan una muy apreciable ductilidad. En cualquier caso, al tratarse de productos pulvimetalúrgicos, en los que el material de partida ha sido polvo de aluminio elemental y, habida cuenta que la consolidación se ha realizado por un procedimiento de prensado en frío y sinterización, sus propiedades mecánicas finales pueden considerarse muy satisfactorias.

Esta importante diferencia en ductilidad, entre ambos materiales, se puede justificar a partir de observaciones microestructurales y fractográficas. Desde el punto de vista microestructural, como se ha mencionado previamente, Figs. 4 y 5, en el material Al AM W los intermetálicos son más pequeños y de forma redondeada. No obstante, desde el punto de vista microfractográfico, las superficies de fractura son semejantes (Figs. 7 y 8), distinguiéndose, en ambos materiales, zonas microscópicamente dúctiles. Estas se corresponden con la matriz de aluminio, y se ponen de manifiesto por la abundante presencia de hoyuelos (dimples), similares tanto en tamaño como en número para los dos tipos de compactos.

Por otra parte, en los lugares concretos con presencia de segundas fases, bien sean aciculares o esferoidales, Figs. 9 y 10, la rotura producida es de tipo frágil, habiendo tenido lugar por clivaje o despegue dentro del intermetálico, y no a través de la intercara matriz-intermetálico. Posteriormente, ha tenido lugar la unión de las cavidades o microhuecos, así formados, por rotura dúctil de la región comprendida entre ellos, hasta que la grieta final se ha propagado hasta la superficie externa de las probetas. Asimismo, la porosidad residual de los compactos debe actuar de manera semejante a las cavidades o microhuecos generados.

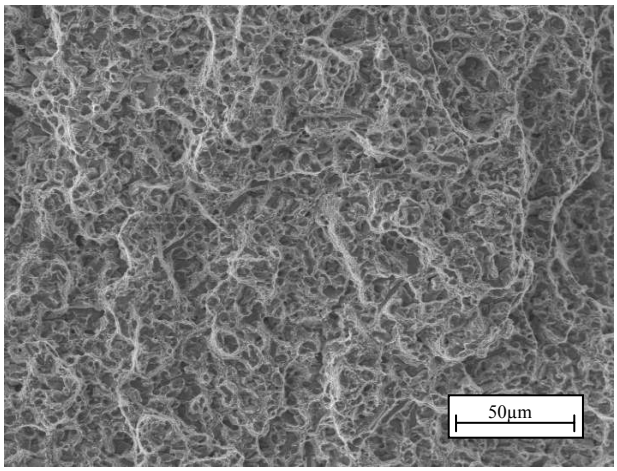



**Fig. 7.** Microfractografía SEM SE de las superficies de fractura de compactos Al AM A.

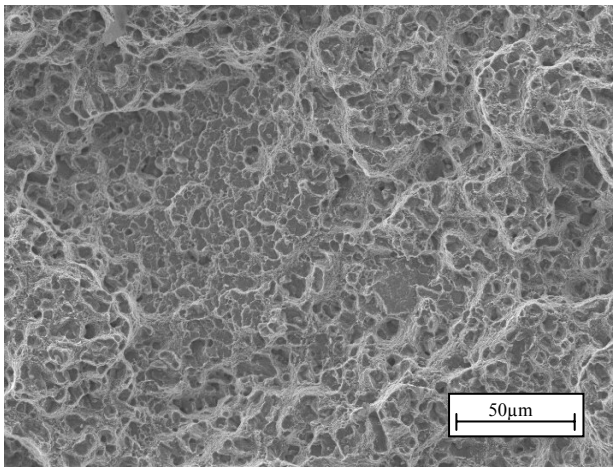



**Fig. 8.** Microfractografía SEM SE de las superficies de fractura de compactos Al AM W.

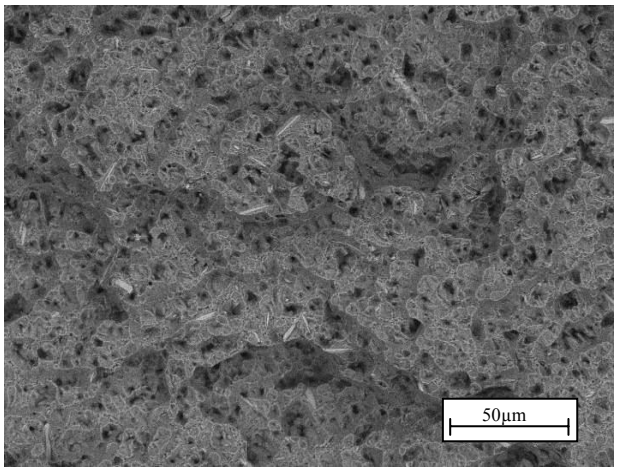



**Fig. 9.** Microfractografía SEM BSE de las superficies de fractura Al AM A.

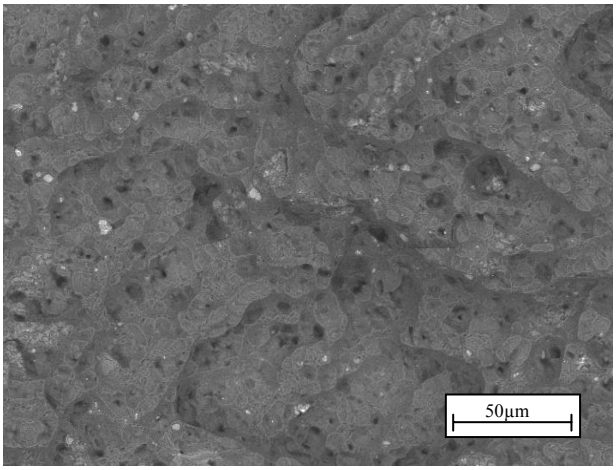



**Fig. 10.** Microfractografía SEM BSE de las superficies de fractura Al AM W.

Los perfiles de fractura de ambos materiales, permiten distinguir nuevas diferencias entre ellos. En los compactos Al AM A, el perfil de fractura es irregular, y parece haberse originado por un desgarre único, no observándose en zonas adyacentes microcavidades o grietas incipientes (Fig. 11).

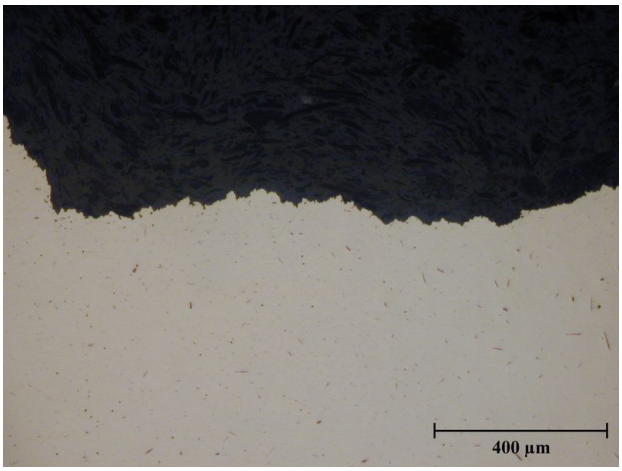



**Fig. 11.** Perfil de rotura de compactos Al AM A observado por microscopía óptica.

Por el contrario, tal y como se aprecia en la Fig. 12, las fracturas de los compactos Al AM W, revelan un mayor grado de deformación en el material y, como es característico en los materiales dúctiles, debe haber ocurrido por coalescencia de un grupo de microcavidades, y corrimiento zigzagueante de la grieta más favorable, hasta alcanzar la superficie de la probeta. Puede observarse también, en esta última figura, que aparecen desgarres múltiples en zonas próximas a la superficie fracturada, en el interior de la región correspondiente a la formación del cuello.

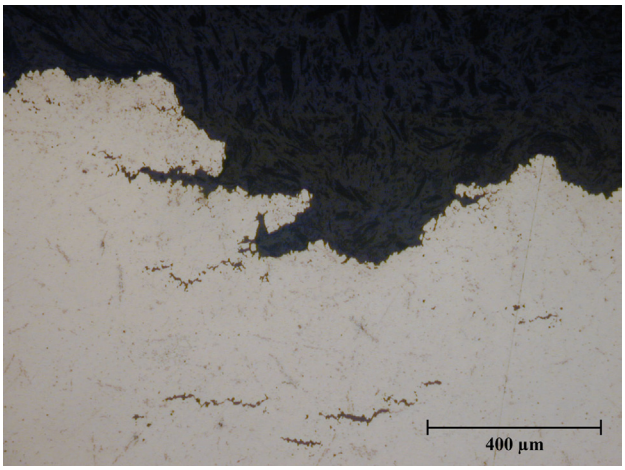



**Fig. 12.** Perfil de rotura de compactos Al AM W observado por microscopía óptica.

## CONCLUSIONES

En las condiciones de molienda empleadas, el $CH_4$ no reacciona con el polvo de aluminio, comportándose como un gas inerte. No se han apreciado diferencias entre las características de los polvos molidos en metano o en vacío.

Los polvos consolidados por prensado y sinterización son productos pulvimetalúrgicos de alta densidad, siendo la porosidad de alrededor un 2% o inferior, y la resistencia a la tracción de unos 300 MPa.

En los compactos sinterizados, fabricados a partir de polvo molido con bolas de acero, aparecen segundas fases aciculares de un intermetálico Al-Fe, las cuales inciden negativamente sobre su ductilidad, que queda limitada al 1% de alargamiento.

En los compactos fabricados a partir de polvo molido con bolas de metal duro, la microestructura se ve muy influida por la presencia de CW y Co, procedentes, por contaminación, de las bolas de molienda. En este caso, los intermetálicos formados tienen morfología esferoidal y son mucho más pequeños, siendo su área media individual unas diez veces inferior a los del material Al AM A. El alargamiento, en este caso, supera el 4%.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación recibida del MCYT/FEDER, Madrid, a través del proyecto de investigación DPI2002-00726.

## REFERENCIAS

[1] Schaffer, G. B. y McCormick, P. G., "On the kinetics of mechanical alloying", Metall. Trans. A, 23A, 1285-1290 (1992).

[2] Schaffer, G. B. y Forrester, J. S., "The influence of collision energy and strain accumulation on the kinetics of mechanical alloying", J. Mat. Science, 32, 3157-3162 (1997).

[3] Zhang, H. y Liu, X., "Analysis of milling energy in synthesis and formation mechanisms of molybdenum disilicide by mechanical alloying", Int. J. Refr. Met. & Hard Mat., 19, 203-208 (2001).

[4] Ryu, H. J., Hong, S. H. y Baek, W. H., "Mechanical alloying process of 93W-5.6Ni-1.4Fe tungsten heavy alloy", J. Mat. Processing Techn., 63, 292-297 (1997).

[5] Park, Y. H., Hashimoto, H. y Watanabe, R., "Morphological evolution and amorphization of Ti/Cu and Ti/Al powder mixtures during vibratory ball milling", Mat. Sci. Forum, 88-90, 59-66 (1992).

[6] Rodríguez, J. A., Cintas, J., Gallardo, J. M. y Herrera, E. J., "Observaciones sobre la fractura de probetas PM de aluminio aleado mecánicamente", Anales de Mecánica de la Fractura, 16, 407-412 (1999).

[7] Koch, H., Hielscher, U., Sternau, H. y Franke, A., "Silafont-36 the new low-iron high-pressure die-casting alloy", en Proceedings of the TMS annual meeting, pp. 1011-1018, TMS, Warrendale, Pennsylvania, USA (1995).

[8] "Aluminium: Properties and physical metallurgy", Ed. Hatch, J. E., pp. 64, 226, 234-235, 348, ASM, Metals Park, Ohio, USA (1984).

[9] Rosenqvist, T., "Principles of extractive metallurgy", Ed. McGraw-Hill, p. 527, New York, USA (1974).