

Síntesis coloidal de materiales nanoestructurados de Al-ZrAl₃: Propiedades mecánicas mediante el ensayo miniatura de punzonado^(*)

L.A. Díaz*, M. E. López**, C. Rodríguez***, J. Belzunce*** y R.Torrecillas*

Resumen

En este trabajo se describe un nuevo método de procesamiento coloidal para obtener materiales nanoestructurados de base aluminio con partículas intermetálicas ZrAl₃. A partir de una mezcla controlada en alcohol, de polvos de aluminio con un alcóxido precursor de zirconio (C₁₂H₂₈O₄Zr) se obtiene, mediante un tratamiento térmico en un horno convencional con atmósfera controlada o por prensado uniaxial en caliente, un polvo nanoestructurado formado por cristales de aluminio sobre los que cristalizan, de forma homogénea, nanopartículas intermetálicas de ZrAl₃. La identificación del intermetálico se efectuó por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. El comportamiento mecánico de los materiales nanoestructurados desarrollados se evaluó a partir de ensayos de dureza y mediante el ensayo miniatura de punzonado (EMP). Los resultados muestran que la presencia del intermetálico de zirconio hasta un 1,0 % (en peso) de zirconio aumenta la dureza y rigidez de la matriz de aluminio, al tiempo que incrementa su resistencia mecánica (límite elástico y resistencia a la tracción).

Palabras clave

Pulvimetalurgia; Aluminio; Intermetálicos; ZrAl₃; Síntesis coloidal; Propiedades mecánicas; Ensayo miniatura de punzonado.

Synthesis of Al-ZrAl₃ nanostructured composites by a colloidal processing route: Mechanical properties by small punch test

Abstract

This work describes a new method to obtain Al-Zr intermetallic nanostructured materials by using a colloidal processing technique. The combination of Al powders and zirconium IV-propoxide (C₁₂H₂₈O₄Zr) under controlled conditions results in a metal matrix composite with a homogeneous dispersion of intermetallics. Synthesis was carried out in a tubular furnace under argon and by hot pressing under the same atmospheric conditions. XDR and SEM were used to identify the intermetallic nanoparticles. The Vickers hardness of the Al-ZrAl₃ nanocomposites and the mechanical behaviour by small punch test were studied.

Keywords

Powder metallurgy; Aluminum; Intermetallics; ZrAl₃; Colloidal synthesis; Mechanical properties; Small punch test.

1. INTRODUCCIÓN

La importancia tecnológica del aluminio está íntimamente relacionada con sus propiedades intrínsecas^[1]. Es un elemento metálico ligero, de alta resistencia a la corrosión y con unas buenas conductividades térmica y eléctrica, lo que le hace ser un material muy versátil desde el punto de vista de su aplicación industrial. Por otro lado, la pulvimetalurgia del aluminio es un método de procesamiento que puede ser

utilizado para la fabricación de piezas de formas complejas, con estrictas tolerancias dimensionales, con propiedades físicas y mecánicas prediseñadas y con alguna que otra característica específica, que puede conseguirse mediante procesamientos secundarios como los tratamientos térmicos en caliente y el conformado en caliente/frío.

En la actualidad, ciertas adiciones de elementos metálicos, como por ejemplo zirconio, níquel, titanio, hierro, niobio, etc., están siendo estudiadas para su

^(*) Trabajo recibido el día 14 de abril de 2008 y aceptado en su forma final el día 24 de marzo de 2009.

* Centro de Investigación en Nanomateriales y Nanotecnología (CINN), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), C/Francisco Pintado Fe, 26, 33011 Oviedo, España.

** Grupo Gipimme, Universidad de Antioquia, C/ 67, n°: 53-108, Medellín, Colombia.

*** Escuela Politécnica Superior de Ingeniería (Universidad de Oviedo), Campus Universitario, 33203 Gijón, España.

incorporación como refuerzo y mejora del comportamiento estructural del aluminio, inhibiendo la recristalización por la presencia de esas partículas de intermetálicos que impiden el crecimiento de grano^[2 y 3]. En los últimos años, se han desarrollado nuevas técnicas para la obtención *in situ* de partículas que refuercen la matriz metálica^[4 y 5]. Estos procesos se fundamentan en las reacciones existentes entre los elementos o compuestos metálicos y el metal fundido, con objeto de obtener un enlace fuerte entre el intermetálico y la matriz, aplicando diversos procesamientos (*directed melt-oxidation*, *direct melting reaction*, SHS, etc.)^[6]. La clásica ruta de procesamiento de mezcla de polvos ha sido empleada, muy asiduamente, para sinterizar nanocompuestos de aluminio con partículas de intermetálicos aunque no siempre con un buen grado de distribución y de homogeneidad^[7].

Los ensayos mecánicos utilizando probetas miniatura vienen siendo utilizados desde 1970, fundamentalmente para la caracterización mecánica de los aceros, principalmente en la industria de producción de electricidad. Entre las diferentes técnicas desarrolladas resulta especialmente interesante el denominado ensayo miniatura de punzonado (EMP) o, en terminología inglesa, *Small Punch Test* (SPT), porque permite determinar una amplia variedad de propiedades mecánicas como son: el límite elástico, la carga de rotura a tracción, la ductilidad y la temperatura de transición dúctil-frágil a partir del registro gráfico fuerza-desplazamiento obtenido en el ensayo^[8-16].

Es bien conocido que el aluminio metálico está pasivado frente al medio ambiente por una delgada película de óxido/hidróxido que lo recubre^[17-19]. Por tanto, teniendo en cuenta esta característica, en este trabajo se ha utilizado el aluminio metal como sustrato para provocar las reacciones necesarias, a través de un procesamiento coloidal, para obtener polvos nanocompuestos con los que, tras un tratamiento térmico en un horno convencional con atmósfera controlada o por prensado uniaxial en caliente, se obtienen materiales metálicos nanoestructurados con partículas intermetálicas de zirconio, extremadamente finas y homogéneamente distribuidas dentro de la matriz de aluminio. Mediante el ensayo de EMP se han estudiado las propiedades mecánicas de los materiales nanoestructurados sinterizados.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Las materias primas de partida han sido las siguientes: polvo de aluminio de la casa William Rowland (99,5 %, $D_{50} = 6 \mu\text{m}$) (Análisis químicos aportados por el proveedor (% en peso): Al (99,85), Si (0,018), Fe (0,069), Cu (0,001), Mn (0,001), Zn (0,002)) y el

propóxido de zirconio IV (solución al 70 % en 1-propanol) de la casa Sigma-Aldrich. Se prepararon sendas suspensiones dispersando los polvos de aluminio en etanol absoluto (99,97 % pureza, Panreac) y siguiendo el esquema que se expone en la figura 1. Se prepararon cuatro composiciones:

Polvo de aluminio dopado con el 0, 0,5, 1 y 1,5 % en peso de zirconio, realizando todas las mezclas bajo una atmósfera de nitrógeno en una cámara de guantes (Plas-lab[®]). Los polvos de aluminio fueron introducidos en vasos de precipitado con etanol absoluto con una concentración en sólidos entre el 40-50 %, siempre bajo agitación magnética y siendo introducidos en un baño de ultrasonidos durante unos 3 min. A continuación, se fue añadiendo gota a gota el peso de alcóxido de zirconio correspondiente, en una dilución al 50 % en peso con etanol absoluto. Posteriormente, las suspensiones fueron secadas también bajo agitación magnética a 70 °C y, finalmente, a 120 °C durante 24 h, con objeto de eliminar cualquier traza de alcohol. El polvo seco fue tamizado por debajo de 63 μm para destruir los posibles aglomerados que se hubieran podido formar durante el proceso de secado.

La sinterización de las piezas se efectuó mediante dos procedimientos: 1) Por prensado uniaxial en

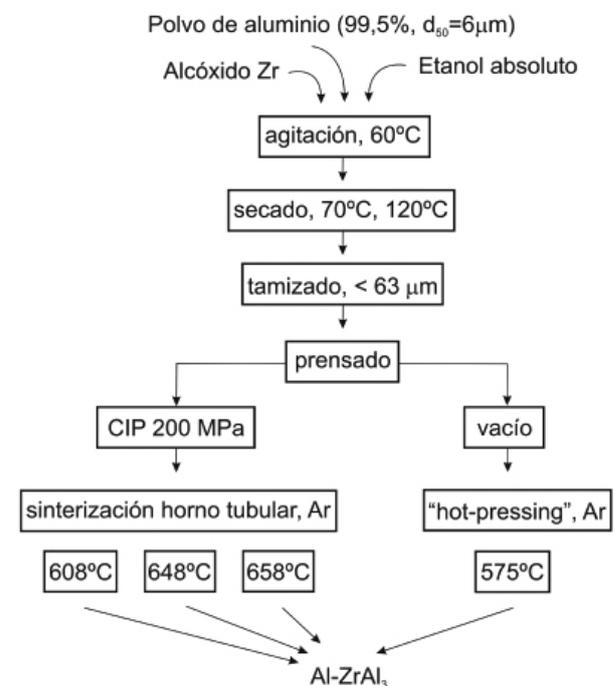


Figura 1. Esquema de flujo del proceso de síntesis seguido para la obtención de los polvos Al-Zr nanoestructurados.

Figure 1. Flow chart showing the synthesis process of AlZr nanostructured materials.

caliente (*hot-pressing*, HP) (KCE GmbH®, HPW 150/200-2200-100AS) en atmósfera de argón y 2), utilizando un horno tubular (AGNI®, Alemania) también bajo atmósfera de argón.

La temperatura final alcanzada mediante el prensado uniaxial en caliente fue de 575 °C con un tiempo de estancia de 1 h. La presión uniaxial aplicada fue de 40 kN. Las probetas cilíndricas compactadas tenían un diámetro de 50 mm y una anchura de 8 mm. Para la sinterización en el horno tubular se escogieron tres temperaturas: 608 °C, 648 °C y 658 °C. El tiempo de estancia final fue de 1 h y los polvos fueron, previamente, compactados mediante prensado isostático en frío (CIP) a 200 MPa.

Las muestras fueron cortadas y pulidas para la observación de la microestructura por microscopía electrónica de barrido (MEB) en un equipo Zeiss (DSM 942) equipado con un espectrómetro EDX de la casa Link. La composición mineralógica de las muestras se analizó por difracción de rayos X (difractometría de polvo cristalino, D5000, Siemens), empleando una radiación $\text{CuK}\alpha$ y trabajando a 40 kV y 30 mA. El barrido analítico se llevó a cabo entre 2 – 65° (2θ) en modo de barrido continuo (1 s/0,2°, 2 θ). La caracterización superficial del polvo de aluminio se efectuó por XPS (Specs) con un detector de cinco multicanales.

La densidad real de los polvos de aluminio se calculó por picnometría de helio (Micromeritics® Accupyc 1330) y la de las piezas conformadas (densidad en volumen) se realizó también por picnometría (Micromeritics® GeoPyc 1360). La microdureza Vickers se calculó solamente sobre las muestras sinterizadas por prensado uniaxial en caliente, empleando un microdurómetro de la casa Buehler (Micromet 5103) y realizando 30 medidas de huellas por probeta analizada.

Los ensayos de miniatura de punzonado se realizaron en una máquina Instron (modelo 5582) con una célula de carga de 10 kN y un dispositivo especialmente diseñado al efecto (Fig. 2). Los ensayos se realizaron, exclusivamente, sobre las probetas sinterizadas mediante prensado uniaxial en caliente, a una velocidad de 0,2 mm/min, realizándose la determinación del desplazamiento o deflexión de las probetas a través de un extensómetro tipo COD colocado entre las partes superior e inferior del dispositivo. El tipo de muestras ensayadas han sido láminas de 10 x 10 x 0,5 mm que, tras quedar firmemente sujetas en todo su contorno exterior, fueron sometidas a un proceso de punzonado en su región central, empleando un punzón que termina en forma de esfera de 2,4 mm de diámetro, hasta que tiene lugar la rotura en el interior de una matriz de 4 mm de diámetro. Dado que el espesor de la probeta miniatura es un parámetro crítico, se ha

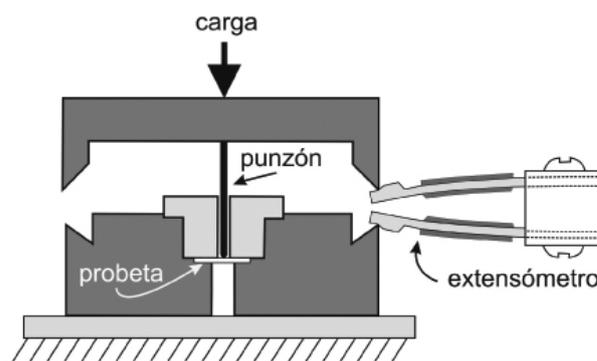


Figura 2. Dispositivo del ensayo miniatura por punzonado.

Figure 2. Small punch test.

utilizado un sistema de preparación superficial de éstas consistente en un desbaste con papeles abrasivos y posterior pulido con pasta de diamante de 6 μm , midiéndose, finalmente, sus espesores con un micrómetro de precisión que ha permitido asegurar diferencias entre probetas inferiores a 10 μm .

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos por XPS (Fig. 3) muestran que los polvos de aluminio están recubiertos por una capa nanométrica de óxido de aluminio. Por tanto, cuando las partículas de aluminio están dispersas en

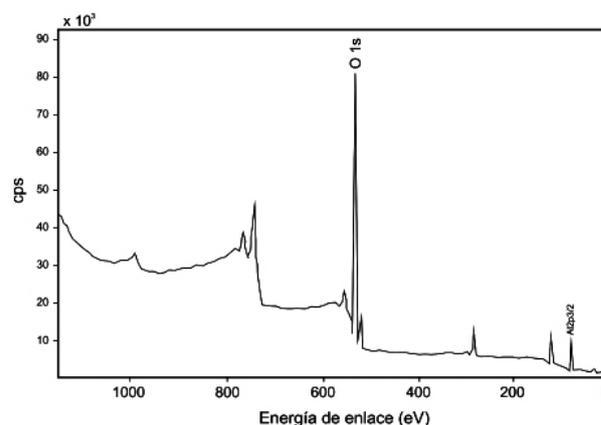


Figura 3. Espectro del resultado obtenido por XPS sobre la superficie del polvo de aluminio mostrando la presencia de oxígeno y aluminio.

Figure 3. XPS results showing the presence of oxygen and aluminum on a thin film of aluminum particles.

el etanol absoluto, los protones o hidroxilos son absorbidos sobre la superficie de la fina película de óxido de aluminio que recubre a dichos polvos. La adición del alcóxido de zirconio a la suspensión origina una reacción de sustitución entre el metal del alcóxido y los grupos OH⁻ de la película nanométrica de óxido de aluminio. Como consecuencia de ello, la superficie de los polvos de aluminio se recubre con

una capa de alcóxido metálico^[20 y 21], según la reacción que se propone en la figura 4.

En la tabla I, se exponen los valores de densidad en volumen de todas las composiciones realizadas y prensadas, tanto por CIP como por HP. Para las muestras sinterizadas en el horno tubular y prensadas por CIP se aprecia un incremento de la densidad, directamente relacionado con el aumento de la temperatura de

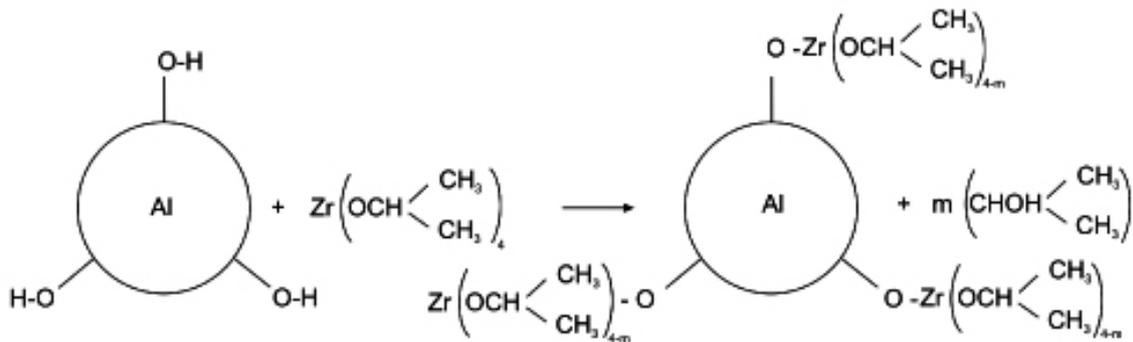


Figura 4. Esquema de la reacción de sustitución entre los grupos OH⁻ existentes sobre la superficie del polvo de aluminio y el alcóxido de zirconio correspondiente.

Figure 4. Substitution reaction between the zirconium alkoxide and the OH⁻ groups on the aluminum surface.

Tabla I. Valores de densidad teórica de las composiciones realizadas. (CIP: prensado isostático en frío; HP: prensado uniaxial en caliente)

Table I. Theoretical density values for aluminum and zirconium alkoxide mixtures. (CIP: cold isostatic pressing; HP: uniaxial hot pressing)

MUESTRAS	Temperatura, °C	Densidad en volumen, g/cm ³	Desviación estandar	Densidad teórica %
Aluminio	CIP 608	2,4433	± 0,0222	90,90
	CIP 648	2,4253	± 0,0155	90,23
	CIP 658	2,6044	± 0,0108	96,89
	HP 575	2,6806	± 0,0169	99,72
Al-0,5% Zr	CIP 608	2,4428	± 0,0168	90,56
	CIP 648	2,4893	± 0,0260	92,29
	CIP 658	2,5435	± 0,0214	94,30
	HP 575	2,6878	± 0,0102	99,65
Al-1,0% Zr	CIP 608	2,5746	± 0,0161	95,12
	CIP 648	2,5815	± 0,0307	95,38
	CIP 658	2,5729	± 0,0150	95,06
	HP 575	2,7015	± 0,0276	99,81
Al-1,5% Zr	CIP 608	2,5639	± 0,0228	94,56
	CIP 648	2,6239	± 0,0250	96,77
	CIP 658	2,6147	± 0,0202	96,43
	HP 575	2,7038	± 0,0297	99,72

sinterización. En el caso concreto de la muestra de aluminio puro sin dopar, las densidades a 608°C y 648°C son muy similares, salvo el incremento que se aprecia para la temperatura de 658°C. Esto, pudiera estar relacionado con la mayor difusión intergranular de los cristales de aluminio al estar próximos a su punto de fusión. Las composiciones del aluminio con el 0,5 % Zr aumentan en densidad con el aumento de la temperatura de sinterización. Las densidades de las composiciones Al-1% Zr se mantienen prácticamente constantes en todo el rango de temperaturas de sinterización, con valores del 95 % con respecto a la densidad teórica. A su vez, el comportamiento de las composiciones de aluminio dopadas con el 1,5 % Zr es muy similar al de las del 1 % Zr, presentando unos valores de densidad teórica de alrededor del 96,8 %. Por su parte, los valores de las densidades obtenidas de las composiciones hechas por prensado uniaxial en caliente muestran unos mejores resultados, muy próximos a la densidad teórica del material, debido, principalmente, a la aplicación de vacío durante el proceso de sinterizado y, sobre todo, a la presión uniaxial ejercida.

En la figura 5, se exponen los resultados de difracción de rayos X, entre 35-41° (2θ), de todas las composiciones, mostrándose la reflexión principal (114) del intermetálico $ZrAl_3$ detectado.

Las microestructuras de las muestras prensadas isostáticamente en frío y sinterizadas en argón a 608°C, en un horno tubular, junto con las sinterizadas también por prensado uniaxial en caliente a 575°C, se muestran en la figura 6 A) y B), respectivamente. Se aprecia la buena distribución de la fase

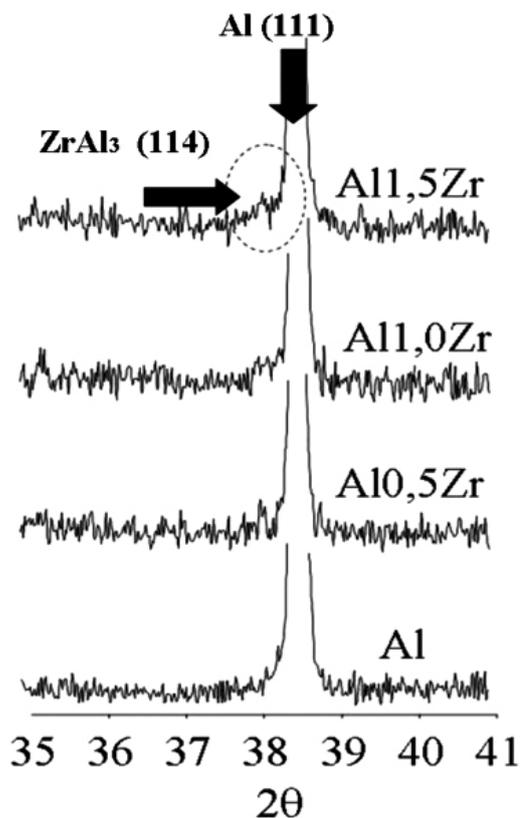


Figura 5. Vista parcial entre 35-41° (2θ) de los difractogramas de rayos X de las composiciones elaboradas.

Figure 5. Xray diffractograms showing a partial view of the 35-41° (2θ) interval from Al and 0,5, 1 and 1,5 Zr (wt%).

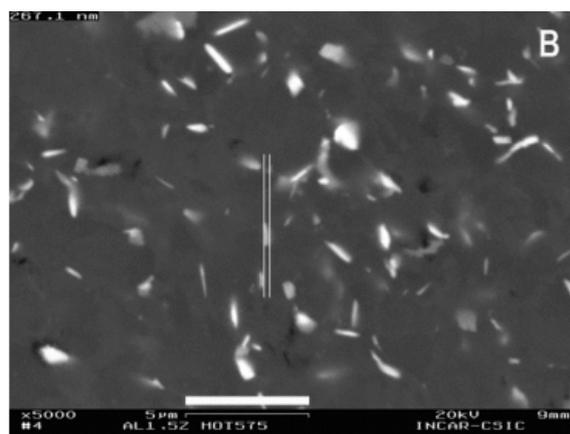
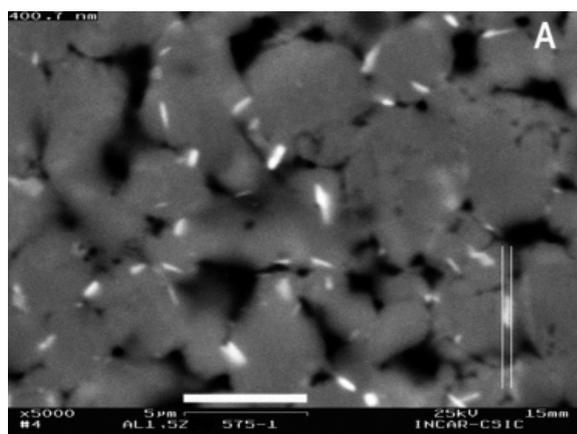


Figura 6. Microestructuras por MEB de la composición Al+1,5 % Zr obtenidas: A) por sinterización en horno tubular en Ar a 608 °C y B) por prensado uniaxial en caliente a 575 °C. La barra en blanco representa un tamaño de 5 μm como escala.

Figure 6. SEM microstructures of the Al+1,5 % Zr. Composition sintering: A) by means a tubular furnace at 608°C with Ar atmosphere and B) by hotpressing at 575 °C. The white bar represents 5 μm in all micrographs.

intermetálica dentro de la matriz de aluminio, con una morfología tipo plaquetas (*platelets*) y asociada a los bordes de grano de los cristales. Se observan, también, puntos negros dentro de la microestructura, correspondientes con la porosidad intergranular existente sobre todo en las probetas sinterizadas en el horno tubular. Hay que señalar, también, en estas últimas probetas, que el tamaño de las partículas intermetálicas se incrementa con el aumento de la temperatura de sinterización. Así, la relación de longitud/anchura de las nanopartículas se encuentra en el rango de 0,8-2 μm y de 200-400 nm para las muestras sinterizadas en el horno tubular. Por su parte, las sinterizadas por prensado uniaxial en caliente presentan unas dimensiones mucho más pequeñas, entre 0,6-1,8 μm y 150-200 nm. El estudio del tamaño de grano de la matriz de aluminio, mediante un ataque químico con el reactivo Keller (2 ml HF, 3 ml HCl, 5 ml HNO_3 y 190 ml agua destilada), reveló que el mismo disminuye con el incremento en el contenido de zirconio, para las muestras sinterizadas en el horno tubular. A la temperatura de sinterización de 658 °C el valor promedio de tamaño de grano del cristal de aluminio se sitúa sobre las 6,7 μm y con un incremento en las adiciones de zirconio (0,5, 1 y 1,5 %) el tamaño promedio de los cristales pasa a ser de 4,3 μm , 3,3 μm y 3,2 μm , respectivamente. En el caso de las muestras sinterizadas mediante prensado en caliente el tamaño de los cristales que conforman la matriz es independiente del contenido de zirconio añadido.

La microdureza Vickers se ha medido, exclusivamente, sobre un número determinado de probetas sinterizadas por prensado uniaxial en caliente y los resultados se muestran en la figura 7. Se aprecia un

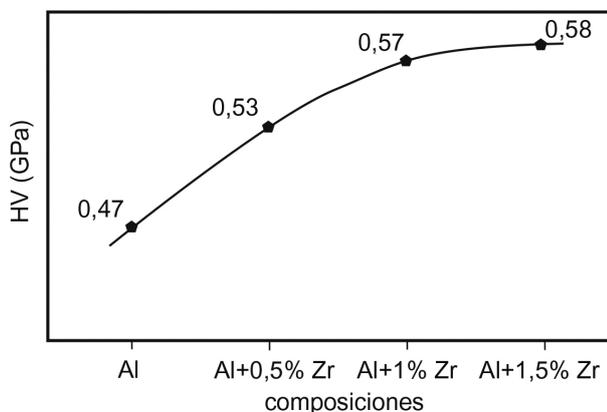


Figura 7. Valores de microdureza Vickers de todas las composiciones sinterizadas por HP.

Figure 7. Vickers microhardness values for compositions sintered by hot pressing.

aumento de los valores de microdureza a medida que aumenta el contenido en zirconio, desde los 0,47 GPa para el aluminio sin dopar hasta los 0,58 GPa para la composición Al-1,5 % (en peso) Zr. Este aumento de microdureza con la adición de zirconio se atribuye al incremento de la fracción de precipitados intermetálicos ZrAl_3 , que sin duda dificultan el movimiento de las dislocaciones en el seno de estos materiales (endurecimiento por precipitación).

3.1. Resultados de los ensayos miniatura de punzonado

En la figura 8, se puede contemplar una curva general de carga-deflexión en un ensayo miniatura de punzonado realizado sobre en material metálico dúctil, donde se advierten los cuatro típicos estadios de deformación existentes al representar la carga frente al desplazamiento del punzón^[8]. Se observa, en primer lugar, una zona (I) correspondiente a una región en la que predomina la deformación elástica, seguida de una región (II) de comportamiento elastoplástico, a la que sigue la región (III), en la que tiene lugar la deformación plástica generalizada en toda la probeta, para, finalmente, alcanzarse la carga máxima y posterior caída de la misma en la región (IV), zona en la que tiene lugar la nucleación y crecimiento del

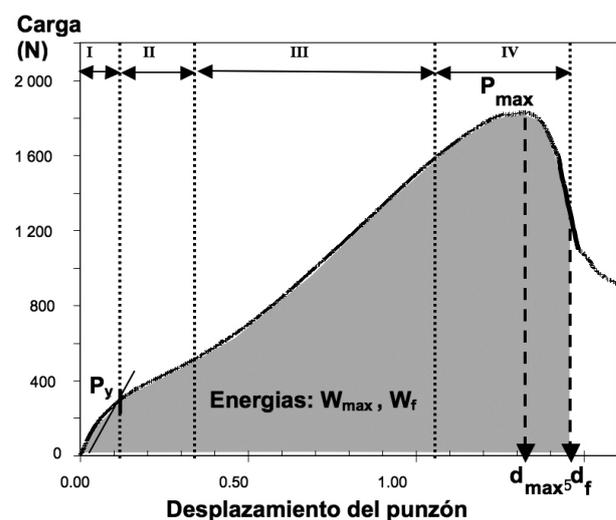


Figura 8. Gráfico general de una curva carga-deflexión en un ensayo de miniatura de punzonado, mostrando los cuatro estadios típicos de deformación.

Figure 8. Typical load-displacement curve for a miniaturized specimen in the small punch test, showing the four typical regions.

daño, la inestabilidad plástica y finalmente la rotura completa de la probeta.

A partir de la curva fuerza-desplazamiento registrada se obtiene la fuerza P_y , carga de cedencia o punto de intersección de las rectas de ajuste de la región elástica (I) y elasto-plástica (II) (Fig. 8). Esta fuerza dividida por el espesor de la probeta al cuadrado constituye un parámetro que se ha visto que es proporcional al límite elástico del material.

Para la evaluación de la resistencia a la tracción se utiliza la carga máxima registrada en el ensayo, P_m , dividida por el espesor de la probeta al cuadrado.

La energía de fractura en el ensayo (W) se calcula como el área encerrada debajo de la curva de ensayo, desde su inicio hasta el punto de carga máxima o hasta rotura (W_{max} , W_f), mientras que el valor de la deflexión en la carga máxima (P_m) o a rotura expresa la ductilidad del material. En este trabajo se han utilizado los parámetros W_{max} y la deflexión en el punto de carga máxima para la caracterización, respectivamente, de la tenacidad y la ductilidad de los materiales evaluados.

En la figura 9 se muestran las curvas carga-deflexión correspondientes a las cuatro composiciones ensayadas. Estas curvas muestran que la adición de zirconio da lugar a un cambio de comportamiento mecánico significativo, que se traduce, en términos generales, en un aumento de la fuerza máxima y en una disminución de la deflexión a rotura. que, de cualquier manera, se ha valorado a través de los parámetros descritos con anterioridad. Así, en la figura 10 se expone la variación del parámetro P_y/t^2 (proporcional al límite elástico) con el contenido en zirconio. Se puede observar que, al igual que ocurría

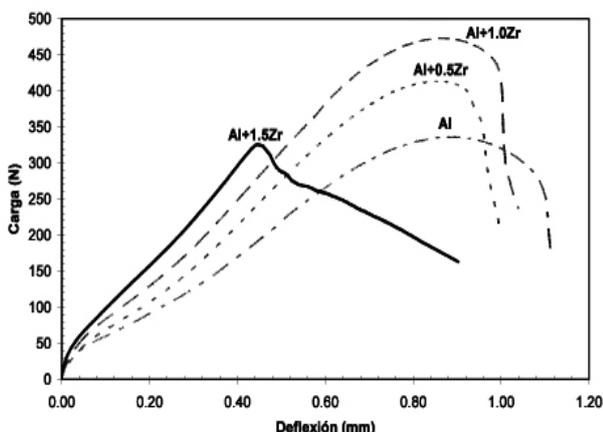


Figura 9. Gráfico de las curvas carga-deflexión de las cuatro composiciones estudiadas.

Figure 9. Load-deflection curves from all the compositions tested by SPT.

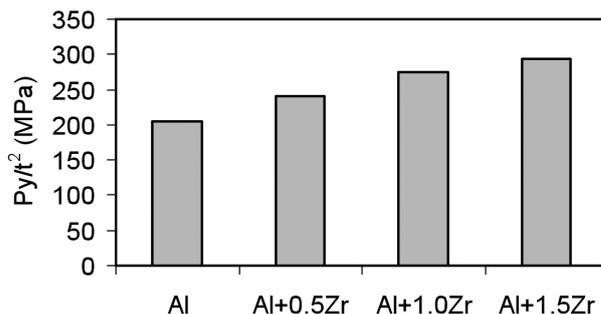


Figura 10. Valores del parámetro representativo del límite elástico correspondientes a las cuatro composiciones sinterizadas.

Figure 10. Yield strength parameter results of all sintering compositions.

con la microdureza (figura 7) este parámetro crece continuamente con el contenido de zirconio.

La tendencia que presentan los valores del parámetro relativo a la carga máxima, P_{max}/t^2 frente al contenido en zirconio, se exponen en la figura 11. En este caso, el parámetro también aumenta con el contenido de zirconio hasta alcanzar un máximo cuando el contenido en zirconio es de alrededor del 1,0 %, para caer, ya claramente, en el caso de la muestra aleada con 1,5 % Zr. Como se había explicado con anterioridad, la presencia de precipitados intermetálicos $ZrAl_3$ dificulta la deformación plástica, incrementando el endurecimiento, excepto en el caso de la muestra que tenía el mayor contenido en zirconio, que muestra una ductilidad mucho menor que el resto (Fig. 9) y en la que el daño interno estructural que desencadena su rotura prematura se inicia mucho antes.

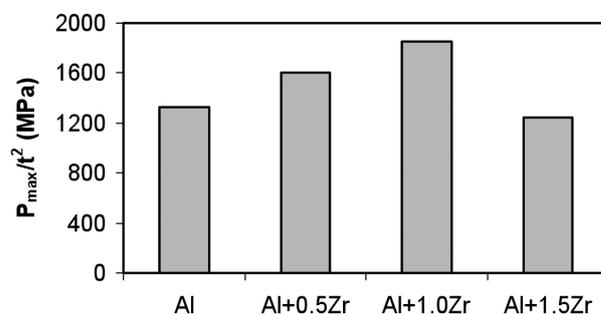


Figura 11. Valores del parámetro representativo de la resistencia a la tracción correspondientes a las cuatro composiciones elaboradas.

Figure 11. Ultimate tensile strength parameter results of all compositions.

La figura 12 muestra los valores de la deflexión en el punto de carga máxima frente al porcentaje de zirconio. Tal y como cabía esperar, cuando se refuerza un material de alta ductilidad, como el aluminio con partículas duras y rígidas que dificultan la deformación plástica del mismo, se produce una disminución de esa ductilidad conforme aumenta el contenido en zirconio. Sin embargo, esta caída es muy ligera, hasta el 1,0 % Zr, pasando a ser mucho más pronunciada cuando el contenido en zirconio alcanza el 1,5 %, comportamiento que se justificaría en virtud de aglomeraciones de partículas del intermetálico que darían lugar a un inicio prematuro del fallo.

La energía de fractura (W), representada en la figura 13 en función del contenido en zirconio, muestra el mismo comportamiento que las propiedades anteriores, alcanzando un valor máximo para un contenido de zirconio del 1,0 %, mientras que al subir la fracción de zirconio hasta el 1,5 % tiene lugar ya

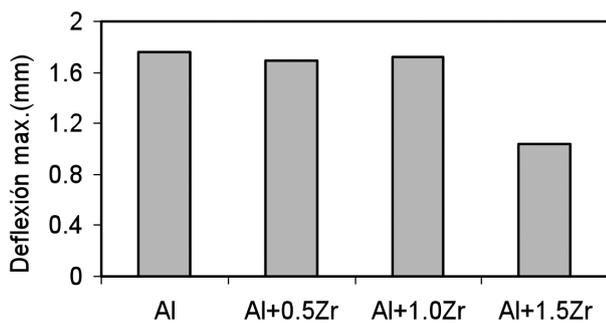


Figura 12. Valores de la deflexión en el punto de carga máxima correspondiente a las cuatro composiciones sinterizadas.

Figure 12. Deflection at maximum load results of all compositions.

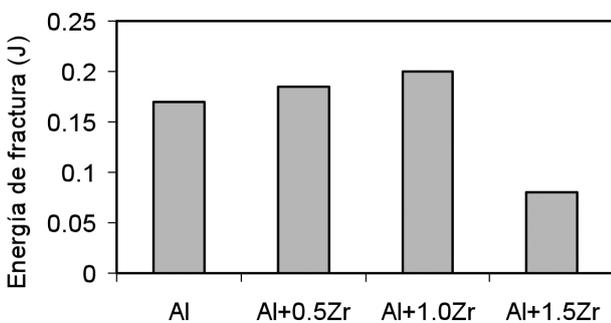


Figura 13. Valores de la energía de fractura en función del contenido en zirconio.

Figure 13. Fracture energy as a function of Zr content for all compositions.

una disminución de la misma, hasta un nivel inferior a la del aluminio puro.

3.2. Análisis fractográfico

La Figura 14 muestra el aspecto macroscópico de la rotura de las probetas miniatura de punzonado de cada una de las composiciones obtenidas, poniendo de manifiesto la diferente ductilidad de los materiales analizados (variaciones en la altura de la copa en el momento de la rotura). Se observa, con claridad, que la altura de copa disminuye a medida que aumenta el contenido en zirconio y, también, las distintas variaciones del aspecto general de la rotura. La probeta de aluminio puro rompe a lo largo de una línea bien definida que, aproximadamente, coincide con la región donde cesa el contacto directo entre la probeta y el punzón, mientras que la rotura de las probetas dopadas con zirconio es más irregular, en el sentido de que el daño no se concentra exclusivamente en esa misma región, sino que también se manifiesta en otras áreas de la probeta alejadas de la región de rotura principal.

El micromecanismo de rotura operativo en los ensayos realizados con los cuatro materiales ha sido el mismo: se trata, siempre, de una rotura de tipo dúctil, consistente en la nucleación, crecimiento y coalescencia de microcavidades. Las probetas con contenidos en zirconio muestran regiones con microcavidades más pequeñas (Fig. 15) que las correspondientes a la probeta del aluminio puro.

En consecuencia, desde el punto de vista del proceso de fractura, la presencia de las partículas de ZrAl_3 formando parte de la microestructura de estos materiales, tiene como efecto el servir como núcleos activos para la formación de microcavidades, posiblemente, por despegue de la intercara partícula-fase matriz de aluminio, bajo la deformación plástica inducida en el curso del ensayo. A continuación, en virtud del crecimiento y coalescencia de estas microcavidades tiene lugar la rotura final de las probetas. De este modo, la adición de zirconio facilita la nucleación de microcavidades alrededor de las partículas de ZrAl_3 , lo que, a su vez, justifica que la rotura se disperse en amplias zonas de la probeta ya que estos fenómenos ocurrirán, con preferencia, en aquellas zonas donde se han acumulado las citadas partículas, constituyendo regiones más débiles, donde los fenómenos aludidos, que activan la rotura del material, ocurrirán más intensamente, dando lugar a grietas dispersas en amplias zonas de la copa deformada.

Por otro lado, un incremento en la adición de zirconio se traduce en un aumento del número de partículas de ZrAl_3 , tanto por unidad de volumen

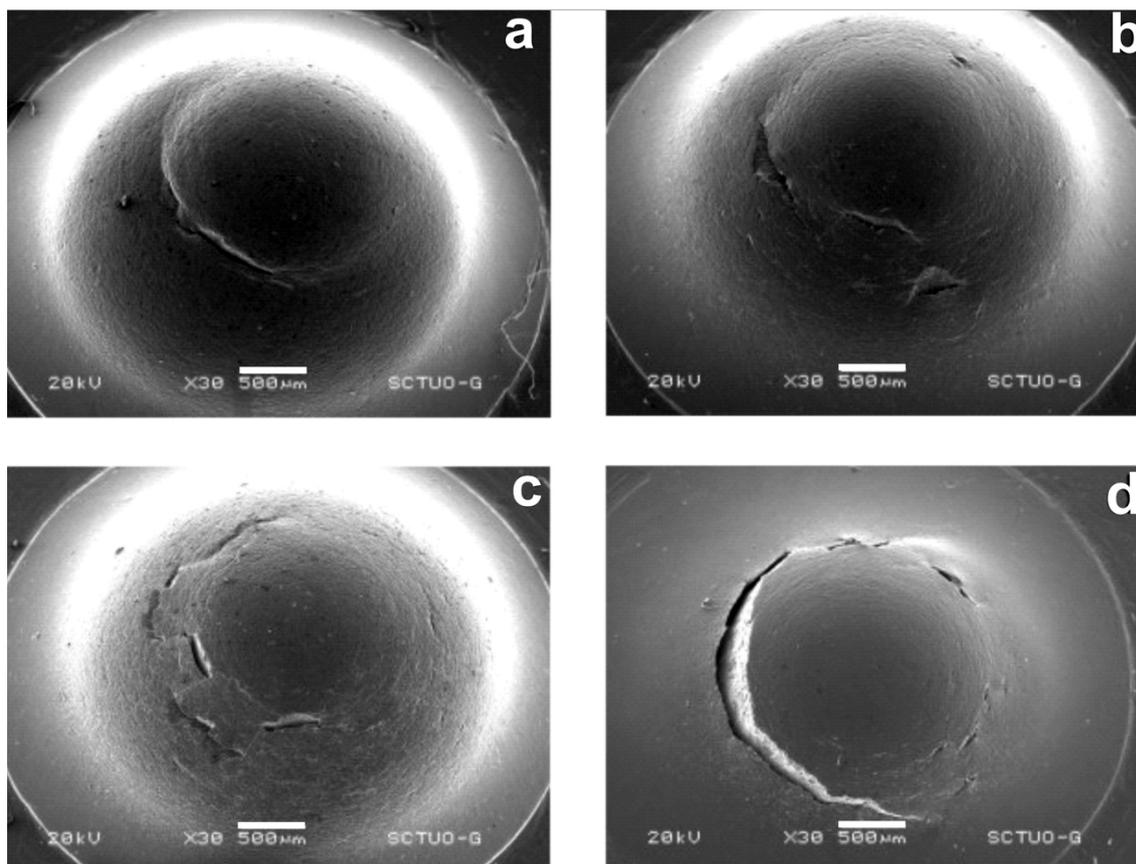


Figura 14. Aspecto bajo el MEB de la rotura macroscópica de cada una de las probetas ensayadas en función del contenido en zirconio: a) 0 % Zr, b) 0,5 % Zr, c) 1 % Zr y d) 1,5 % Zr. La barra de escala es de 500 μm para todas las microfotografías.

Figure 14. SEM macroscopic aspect of SPT broken specimens with a) 0 wt% Zr, b) 0.5 wt% Zr, c) wt 1 % Zr and d) wt1.5 % Zr. The white bar represents 500 μm .

como por unidad de área (el tamaño de la partícula no varía significativamente, sobre todo en el caso de las probetas compactadas en caliente), es decir, disminuye el espaciado medio entre partículas. De este modo, el proceso de coalescencia de las microcavidades generadas en el curso de la deformación plástica del material ocurrirá antes ya que la coalescencia tiene lugar cuando la fracción volumétrica de microcavidades alcanza un valor característico lo que, finalmente, se traduce en una altura de copa tanto menor en el momento de la fractura cuando mayor es la adición de zirconio, hecho, éste, que ha sido contrastado experimentalmente.

Se puede decir, finalmente, que la adición de zirconio, consistente en la formación de partículas nanométricas de ZrAl_3 , implica siempre un aumento de sus propiedades resistentes hasta una determinada fracción de partículas, que corresponde aproximadamente a un 1,0 % de zirconio, al tiempo que disminuye su ductilidad, debido a que la presencia de estas

partículas dificultan la deformación plástica del material y, también, facilitan el micromecanismo de rotura dúctil del mismo.

4. CONCLUSIONES

Se ha desarrollado un nuevo método de síntesis, mediante un procesamiento coloidal, para la obtención de materiales nanoestructurados Al-ZrAl_3 . La superficie de los polvos de aluminio fue recubierta con un alcóxido de zirconio que, tras un tratamiento térmico, empleando diversos medios de compactación-sinterización (prensado isostático en frío mas sinterización en horno tubular y prensado uniaxial en caliente), ha provocado la precipitación homogénea de partículas intermetálicas de ZrAl_3 en el seno de la matriz de aluminio. Las observaciones microestructurales por MEB indican que dichas nanopartículas están homogéneamente distribuidas por los bordes de

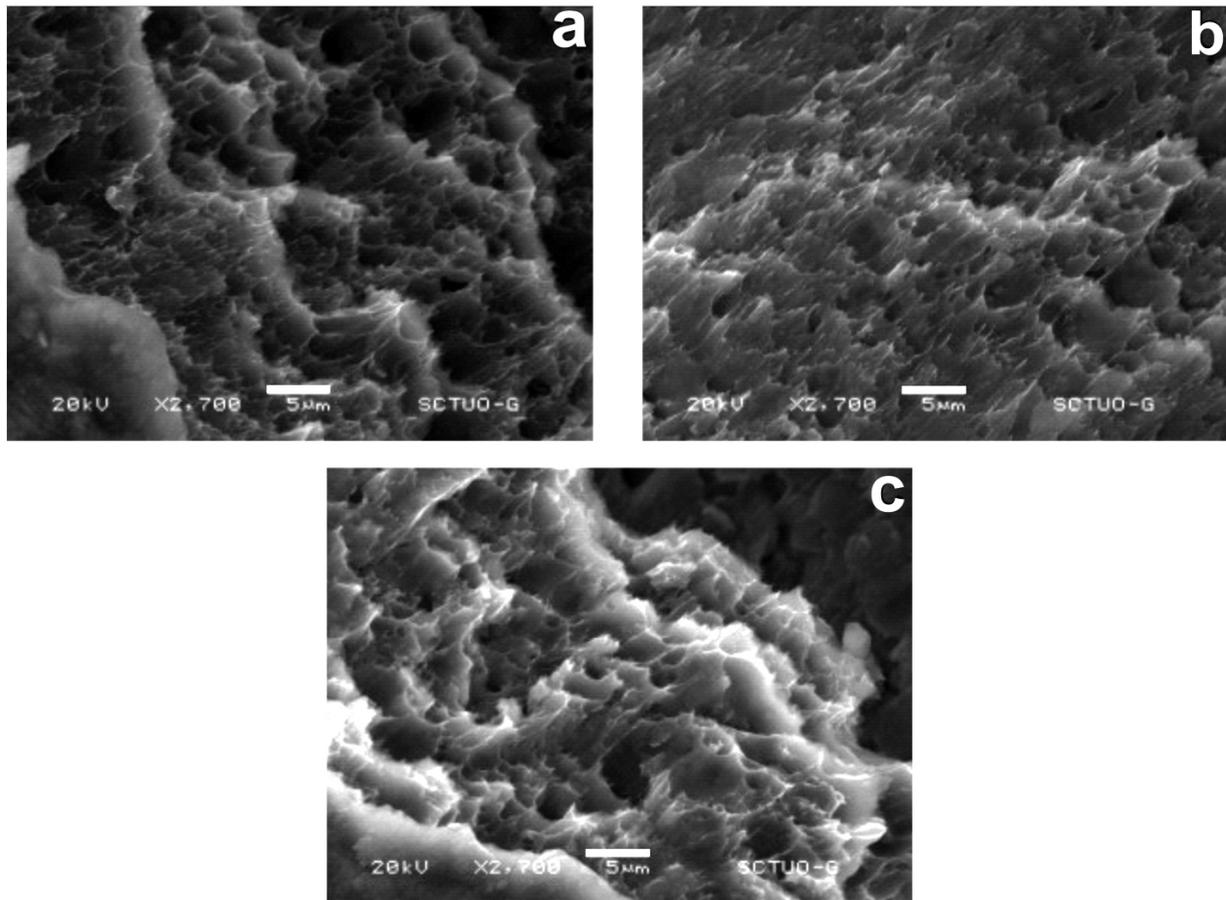


Figura 15. Morfología de las microcavidades en la superficie de fractura de las probetas dopadas con zirconio después del ensayo EMP. a) 0,5 % Zr, b) 1 % Zr y c) 1,5 % Zr. La barra de escala es de 5 μm para todas las microfotografías.

Figure 15. Microcavity morphologies of the fracture surface of the SPT samples tested. a) 0.5 wt% Zr, b) wt 1 % Zr y c) wt 1.5 % Zr. The white bar represents 5 μm .

grano de los cristales de aluminio, mostrando una morfología de tipo plaquetas (*platelets*).

El comportamiento mecánico de las composiciones prensadas en caliente se ha determinado mediante el ensayo miniatura de punzonado, EMP, observándose que la adición de zirconio conlleva un aumento significativo del parámetro del ensayo directamente relacionado con el límite elástico del material. Además, hasta un porcentaje en zirconio del 1,0 %, el aumento de la resistencia mecánica viene acompañado por, sólo, una ligera disminución de la ductilidad, que ya cae bruscamente para contenidos del 1,5 %, debido a que la presencia de estas finas partículas uniformemente distribuidas, por un lado, dificultan el movimiento de las dislocaciones (inhibiendo la deformación plástica) pero, por otro, también facilitan el micromecanismo de rotura dúctil del material nanocompuesto, consistente en la nucleación de microcavidades alrededor de los precipi-

tados ZrAl₃, crecimiento y coalescencia de las mismas. Con contenidos en zirconio superiores al 1 % las propiedades mecánicas ya empeoran notablemente.

Agradecimientos

M. E. López agradece la financiación recibida por parte de Colciencias, Universidad de Antioquia, Colombia, durante su periodo de estancia en España (Universidad de Oviedo – INCAR/CSIC).

REFERENCIAS

- [1] I.J. Polmear, *Light Alloys: Metallurgy of the Light Metals*, 3th ed. Arnold, Londres, Inglaterra. 1995, pp. 35-63.

- [2] J.D. Robson y P.B. Prangnell, *Acta Mater.* 49 (2001) 599.
- [3] M.N. Ritiner, J.R. Weertman y J.A. Eastman, *Acta Mater.* 44 (1996) 1.271.
- [4] J.M. Torralba, C.E. Da Costa y F. Velasco, *J. Mat. Process. Tech.* 133 (2003) 203.
- [5] G. Azevedo, And D. Brandao Santos, *J. Mat. Synth. Proces.* 8 (2000) 101.
- [6] Y.T. Zhao, X.N. Cheng, Q.X. Dai, L. Cai y G.X. Sun, *Mat. Sci. Eng. A* 360 (2003) 315.
- [7] C.C. Koch, *Mat. Sci. Eng. A* 244 (1998) 39-48.
- [8] M.P. Manahan, A.S. Argon y O.K. Harling, *J. Nucl. Mat.* 103-104 (1981) 1.545-1.550.
- [9] J. Kameda y X. Mao, *J. Mat. Sci.* 27 (1992) 983-989.
- [10] X. Mao y H. Takashi, *J. Nuclear Mater.* 150 (1987) 42-52.
- [11] J.H. Bulloch, *Eng. Fail. Anal.* 9 (2002) 511-534.
- [12] J.H. Bulloch, *Eng. Fail. Anal.* 11 (2004) 635-653.
- [13] E. Fleury y J.S. Ha, *Int J. Pres. Ves. Pip.* 75 (1998) 699-706.
- [14] M. Abendroth y M. Kuna, *Complut. Mater. Sci.* 28 (2003) 633-644.
- [15] M. Eskner y R. Sandström, *J. Test. Eval.* 32 (2004) 282-289.
- [16] J. M. García-Infante, F. Carreño y O. A. Ruano, *X Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos*, Santiago de Compostela, España, 2006, editores: V. Valcárcel Juárez, C. Cerecedo Fernández, J. Franco Vázquez, F. Gutiérrez Mora, D. Gómez García, 2006, 96-100.
- [17] R.K. Hart, *Trans. Faraday Soc.* 53 (1957) 1.020.
- [18] W. Vedder y D.A. Vermilyea, *Trans. Faraday Soc.* 65 (1969) 561.
- [19] N. Phambu, *Mater. Lett.* 57 (2003) 2.907.
- [20] M. Schehl, L.A. Diaz y R. Torrecillas, *Acta Mater.* 50 (2002) 1.125.
- [21] M.E. López-Gómez, Tesis Doctoral, Escuela Superior de Ingenieros de Minas, Universidad de Oviedo, 2006.