

00358

1  
2ej



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE CIENCIAS  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**Caracterización de compuestos  
zinalco-alúmina, zinalco-grafito y  
zinalco-hidroxiapatita, preparados por  
metalurgia de polvos**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE  
DOCTORA EN CIENCIAS (CIENCIA DE MATERIALES)**

**P R E S E N T A**

**ESPERANZA ELIZABETH MARTINEZ FLORES**

*DIRECTOR DE TESIS: DR. GABRIEL TORRES VILLASEÑOR*

**MEXICO, D. F.**

**1996**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A la memoria de Esteban Martínez Salazar †, mi padre.

A mi mamá con todo mi amor y agradecimiento.

A Irma, Enriqueta, Inés y José, gracias por su apoyo.

A mi abuelita y demás familiares con cariño.

## **AGRADECIMIENTOS.**

Agradezco sinceramente al Dr. Gabriel Torres Villaseñor director de esta tesis por la asesoría académica que me brindó siempre, además de su apoyo y su paciencia.

Al Dr. Jorge Montemayor Aldrete por los valiosos e ilustrativos comentarios y sugerencias que contribuyeron a mejorar y enriquecer este trabajo, y también por su asesoría académica.

Al Dr. Raúl Valenzuela Monjarás por la revisión paciente y detallada de este trabajo, por sus atinados comentarios para mejorarlo y por su amistad.

A la Dra. Cristina Piña Barba por orientarme con sus comentarios y recomendaciones sobre este trabajo, pero sobre todo por brindarme apoyo y amistad incondicional.

A los doctores Alfonso Huanosta Tera, Julio Juárez Islas y Jaques Soullard Saintrais por todas las correcciones y sugerencias que hicieron sobre este trabajo, lo que contribuyo a la mejor presentación del mismo.

Al M. en C. José Guzmán por su ayuda en la obtención de los microanálisis de los compuestos preparados y por su valiosa orientación durante las observaciones que hice en el microscopio electrónico de barrido.

A la I. Q. Leticia Baños por su ayuda en la obtención e interpretación de los difractogramas de rayos X.

Al señor Eduardo Antonio Caballero por su ayuda en la preparación del material fotográfico presentado en esta tesis y en los trabajos, derivados de la misma, presentados en congresos.

Al secretario técnico J. de Jesús Camacho por el apoyo recibido.

A **maestro Ismael López** y a todo el personal del taller, quienes siempre me brindaron su apoyo y ayuda.

A **Roberto Pérez Cisneros** quién se encargo de fotocopiar los ejemplares de esta tesis que se sometieron a revisión.

A todos mis amigos del Instituto de Investigaciones en **Materiales** en especial a **Bety, Karina, Benito, Javier, José, Adrián, Martha** y **Evelia** por su apoyo, paciencia y comprensión.

A la **Dra. Alpha Iconomópulos** por el apoyo y comprensión que siempre me ha brindado para poder desarrollar las actividades relacionadas con mis estudios de posgrado.

A todos mis amigos del Colegio **Westminster** por su paciencia y solidaridad; y de manera muy especial a **Barbara Globerman** e **Isabel González** quienes revisaron la versión en inglés de los trabajos derivados de esta tesis.

A la **Dirección General de Asuntos del Personal Académico** por el apoyo económico recibido durante toda la realización de mis estudios de posgrado.

A **el Sistema Nacional de Investigadores** por el apoyo brindado.

A las autoridades del **Instituto de Investigaciones en Material** de la **UNAM** y a su personal administrativo por facilitar la realización de esta tesis en sus instalaciones, y por el apoyo recibido.

# ÍNDICE

	Página.
RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	3
CAPITULO 1. ANTECEDENTES	
1.1 Zinalco®. Propiedades y aplicaciones.	6
1.2 Microestructura.	7
1.3 Superplasticidad.	9
1.4 Materiales compuestos.	14
1.5 Metalurgia de polvos.	15
1.6 Molienda.	17
CAPITULO 2. TRABAJO EXPERIMENTAL	
2.1 TÉCNICA DE PREPARACIÓN DE LOS COMPUESTOS CON ZINALCO.	
2.1.1 Preparación del zinalco en polvo.	20
2.1.2 Consolidación.	22
2.1.3 Sinterización.	28
2.1.4 Compuestos zinalco-cerámica.	30
2.2 MÉTODOS UTILIZADOS PARA LA CARACTERIZACIÓN.	
2.2.1 Análisis de la microestructura con el microscopio electrónico de barrido.	32
2.2.2 Difracción de rayos x	33
2.2.3 Densidad.	34
2.2.4 Dureza.	35
2.2.5 Pruebas mecánicas.	36

<b>CAPITULO 3.</b>	<b>PRESENTACIÓN DE LOS RESULTADOS.</b>	
3.1	CARACTERÍSTICAS DE LOS POLVOS.	41
3.1.1	Zinalco en polvo.	46
3.1.2	Características de las cerámicas en polvo.	47
3.1.3	Características de las mezclas en polvo.	47
3.2	Zinalco en polvo consolidado (zinalco M/P) antes y después de la sinterización.	47
3.2.1	Microestructura del material consolidado.	50
3.2.2	Difracción de rayos X del zinalco M/P sinterizado.	50
3.2.3	Variación de la densidad y la dureza del zinalco M/P con la sinterización.	51
3.2.4	Prueba de resistencia a la compresión.	53
3.3	Características de los compuestos zinalco-cerámica consolidados.	60
3.3.1	Microestructura de los compuestos zinalco-cerámica antes y después de la sinterización.	65
3.3.2	Difracción de rayos x de los compuestos zinalco-cerámica.	65
3.3.3	Densidad de los compuestos zinalco-cerámica.	66
3.3.4	Dureza de los compuestos zinalco-cerámica.	67
3.3.5	Resistencia a la compresión de los compuestos zinalco-cerámica.	68
3.3.6	Fractografías.	71
<b>CAPITULO 4</b>	<b>ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS</b>	<b>77</b>
<b>CONCLUSIONES</b>		<b>96</b>
<b>LITERATURA CITADA</b>		<b>98</b>

## ABSTRACT.

Samples of zinalco in pressed powder form (P/M zinalco) and particle composites zinalco-5wt.% alumina (Z5A), zinalco-7wt.% graphite (Z7G) and zinalco-5wt.% hydroxyapatite (Z5H) were prepared by powder metallurgic methods for the first time. Density, Rockwell F hardness and conventional yield stress in compression test, which were not studied before, were determined.

The starting material was extruded zinalco filing, which has been ball-milled in order to reduce its particle size. Elastic and thermal energies involved in the grinding process lead to the  $\epsilon \rightarrow \tau'$  zinalco phase transformation.

Zinalco powder and the different mixtures of zinalco-ceramic, are compacted in air, using a pressure of 578 MPa, to form cylinders of 8 mm height by 9,8 mm diameter.

The measured average density on the P/M zinalco cylinders was 5,0 g/cm<sup>3</sup>; these figures remain constant even after the sintering. The density figures are 4,6; 4,5 and 4,4 g/cm<sup>3</sup> for Z5H, Z5A and Z7G compounds respectively. In each case a porosity less than 10% was observed, demonstrating that a good compactness was achieved.

The addition of ceramic phases to zinalco resulted in an increase in hardness; during sintering the welding of zinalco particles to each other led to an additional increase in hardness. The highest value in hardness was shown by the composite zinalco-7wt.% graphite, which exhibited an almost constant value, independent of the sintering process.

An important result of this research was that powder metallurgy methods led to a superplastic behavior of zinalco at lower temperatures (room temperature) and higher strain rates ( $10^{-3}$  a  $0,1 \text{ s}^{-1}$ ) than cast zinalco. Sintering (20 h,  $200^{\circ}\text{C}$ ) produces a decrease in strain rates ( $10^{-4}$  a  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) needed for superplasticity.

The Z5H composite showed a superplastic behavior ( $m$ =strain rate sensitivity index=0,38) for strain rates between  $10^{-4}$  and  $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ; at this range the Z5A composite strains plastically ( $m \approx 0,28$ ). Regarding superplasticity, the Z5A composite showed a behavior similar to that of unsintered P/M zinalco. The Z7G composite increased considerably its hardness and fragility, and no superplasticity was observed.

The microstructural changes in P/M zinalco and in the Z5A and Z5H compounds, as a result of compression tests at room temperature, show that the strain mechanisms are: powder particle sliding and grain sliding.

## RESUMEN.

Se prepararon muestras de zinalco en polvo consolidado, al que designaremos zinalco M/P, utilizando por primera vez técnicas de metalurgia de polvos. Con estas mismas técnicas se prepararon los compuestos particulados zinalco-5% alúmina (Z5A), zinalco-7% grafito (Z7G) y zinalco-5% hidroxiapatita (Z5H) que no se habían podido preparar con otros métodos, y se caracterizaron sus propiedades.

El zinalco en polvo se obtiene a partir de limadura de zinalco extruido, la cual se sometió a un proceso de molienda mecánica para reducir su tamaño. Las energías elástica y térmica de la molienda, favorecen la transformación de fase  $\epsilon \rightarrow \tau'$  en el zinalco.

El zinalco en polvo y las diferentes mezclas zinalco-cerámica, se compactan en atmósfera de aire, utilizando una presión promedio de 578 MPa, para formar cilindros de aproximadamente 8 mm de alto por 9,8 mm de diámetro.

La densidad promedio medida sobre los cilindros de zinalco M/P es de 5,0 g/cm<sup>3</sup>; este valor se mantiene prácticamente constante aun después del sinterizado. Los valores de densidad son 4,6; 4,5 y 4,4 g/cm<sup>3</sup> para Z5H, Z5A y Z7G respectivamente. En todos los casos se observó una porosidad menor al 10%, esto indica que se logró una buena compactación.

La presencia de la fase cerámica dentro del zinalco, produce un aumento en la dureza; durante el sinterizado, la soldadura entre partículas de zinalco en polvo origina un aumento adicional en la dureza tanto en el zinalco M/P como en los compuestos zinalco-5% alúmina y zinalco-5% hidroxiapatita. El compuesto zinalco-7% grafito presentó el valor de dureza más alto entre los compuestos preparados.

esta dureza se mantiene prácticamente constante, independientemente de la sinterización.

Un resultado importante de este trabajo fue que las técnicas de metalurgia de polvos permiten que el zinalco muestre un comportamiento de tipo superplástico a temperaturas menores (temperatura ambiente) y valores de rapidez de deformación mayores ( $10^{-3}$  a  $0,1 \text{ s}^{-1}$ ) que el zinalco fundido. La sinterización (20 h,  $200^\circ\text{C}$ ) produce una disminución en la rapidez de deformación necesaria para la superplasticidad ( $10^{-4}$  y  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ).

El compuesto Z5H tuvo un comportamiento de tipo superplástico ( $m$ =índice de sensibilidad a la rapidez de deformación 0,38) para valores de rapidez de deformación entre  $10^{-4}$  y  $2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , el compuesto Z5A, en este intervalo, se deforma plásticamente ( $m=0,28$ ). Considerando la superplasticidad, el compuesto Z5A muestra un comportamiento similar al del zinalco M/P sin sinterizar. El compuesto Z7G aumentó considerablemente su dureza y fragilidad, y no mostró superplasticidad..

Los cambios en la microestructura del zinalco M/P y de los compuestos Z5A y Z5H, así como los resultados de las pruebas de resistencia a la compresión a temperatura ambiente, indican que sus mecanismos de deformación son: deslizamiento entre las partículas de polvo y deslizamiento entre los bordes de grano.

## **INTRODUCCIÓN.**

Los materiales compuestos no metálicos naturales, como la madera y la piedra, han sido explotados por el hombre desde la prehistoria. Los materiales compuestos o "composites" se producen cuando dos materiales se combinan produciendo propiedades que no pueden ser obtenidas en los materiales originales [1-4]. Los compuestos pueden ser diferentes combinaciones entre metal, cerámica y polímeros [4]. Estos materiales pueden seleccionarse para proporcionar combinaciones poco usuales de rigidez, resistencia mecánica, peso, resistencia a la corrosión, dureza, conductividad, etcétera [1].

Los materiales compuestos se clasifican en tres categorías: con partículas (refuerzo discontinuo), con fibras y laminares (refuerzo continuo), dependiendo de las formas de los materiales. Si las partículas de refuerzo se encuentran uniformemente distribuidas, los compuestos particulados tienen propiedades isotrópicas; los compuestos fibrilados pueden ser tanto isotrópicos como anisotrópicos; los compuestos laminares siempre tienen un comportamiento anisotrópico [4].

Los compuestos con matriz metálica (CMM) tienen una historia mas reciente; es aproximadamente en los últimos 40 años de este siglo que su resistencia altamente específica y su dureza han empezado a ser explotadas [2].

Los materiales compuestos con matriz metálica tienen una amplia variedad, por lo que es conveniente distinguir entre los compuestos estructurales y funcionales [1,2]. Los compuestos estructurales se emplean principalmente debido a sus propiedades mecánicas, mientras que los funcionales se emplean por tener características especiales de tipo eléctrico, químico, etcétera [1-4].

Por su estructura, existen dos tipos básicos de materiales compuestos. Los **compuestos fibrilares** tienen una función esencialmente estructural (por ejemplo el concreto reforzado con varillas) y los **compuestos con partículas** que incluyen muchas combinaciones poco frecuentes de propiedades y no necesariamente mejoran la resistencia [2,3].

Los compuestos en los que se utilizan partículas para reforzar una matriz metálica, brindan la oportunidad de combinar la ductilidad y la relativa facilidad de manejo de los metales o de las aleaciones metálicas, con la alta resistencia, dureza y baja densidad de las partículas de cerámica; los materiales compuestos que se estudiaron en este trabajo pertenecen a este tipo.

En estudios previos se prepararon compuestos zinalco-alúmina y zinalco-grafito utilizando el método de reovaciado [5]. Este método consiste en mezclar el zinalco en estado fundido y los refuerzos en polvo, con ayuda de batido mecánico. Con este método no se logró homogeneizar a los compuestos y la cantidad de partículas de refuerzo retenidas dentro de cada tipo compuesto fue muy baja, aproximadamente 1% en volumen para la alúmina y menos del 3% en volumen para el grafito. En algunos artículos publicados recientemente se ha reportado que la metalurgia de polvos permitió preparar compuestos con matriz metálica de aluminio, estos compuestos presentaron deformación superplástica en regiones de alta de rapidez de deformación [6,7,8].

En este trabajo se propuso utilizar métodos de metalurgia de polvos para la preparación de compuestos con matriz metálica de zinalco, reforzados con partículas. Las partículas de refuerzo que se utilizaron en la preparación de estos compuestos fueron,  $\gamma$ -alúmina ( $Al_2O_3$ ), grafito e hidroxiapatita  $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ . El objetivo de este trabajo fue, estudiar el efecto de las condiciones de deformación plástica sobre las propiedades mecánicas y la microestructura de los

compuestos con matriz metálica de zincalco preparados por este método.

Para fines de presentación, esta tesis se dividió en cuatro capítulos. En el capítulo 1 se detallaron algunas características importantes de la aleación zincalco, que se utilizó como matriz metálica; también se resumieron los aspectos fundamentales de los procesos que se utilizaron durante el desarrollo de esta tesis.

En el capítulo 2, se describen las condiciones en las que se prepararon los compuestos zincalco-cerámica, y se describen también los métodos utilizados para caracterizar a los compuestos preparados.

El capítulo 3 se describen las características de los polvos utilizados. Se presentan las microestructuras características de los materiales y se presentan los resultados obtenidos para densidad, dureza Rockwell F y resistencia a la compresión del zincalco M/P y de los diferentes compuestos.

En el capítulo 4 se hace el análisis y discusión de los resultados obtenidos. Finalmente se presentan las conclusiones de este trabajo y una lista de la literatura consultada durante la investigación.

## **CAPITULO 1. ANTECEDENTES.**

### **1.1 ZINALCO <sup>MR</sup>. PROPIEDADES Y APLICACIONES.**

La familia de aleaciones denominada **Zinalco <sup>MR</sup>** es el resultado de un programa de investigación y desarrollo conjunto sobre el zinc y sus aleaciones, entre el Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México y la industria mexicana [9-11].

El zinalco es una aleación cuya composición está alrededor de la composición eutectoide dentro del sistema Zn-Al (fig. 1.1), es decir, aproximadamente 78%Zn-22%Al. Esta composición se modifica con adiciones de 2 a 5% de cobre o bien con adiciones de magnesio, que permiten graduar sus propiedades dependiendo de la aplicación a la que se les destine. Esto da origen a las denominaciones Zinalco I, II, etcétera, dejando en libertad esta notación para aumentar la familia [9].

El zinalco es un material que cuenta con una alta resistencia mecánica (380-410 MPa), comparable con la del acero de bajo carbono (462 MPa para el acero SAE 1010). Se introduce en el mercado nacional a precios altamente competitivos en comparación con otras aleaciones, debido a que su principal componente es el zinc, metal del que México es importante productor a nivel mundial. Las características microestructurales del zinalco, lo hacen apto para la

fabricación de una amplia gama de productos mediante procesos convencionales de transformación [11].

## 1.2 MICROESTRUCTURA.

De acuerdo con Negrete [12], "para propósitos de aplicación práctica" se considerará válido el diagrama de equilibrio mostrado en la figura 1.1. En este diagrama observamos que para una composición cercana a la composición eutécticoide 78%Zn-22%Al y para temperaturas menores a la temperatura eutécticoide ( $\approx 277^{\circ}\text{C}$ ), la aleación está constituida por dos fases estables  $\alpha$  y  $\eta$ .

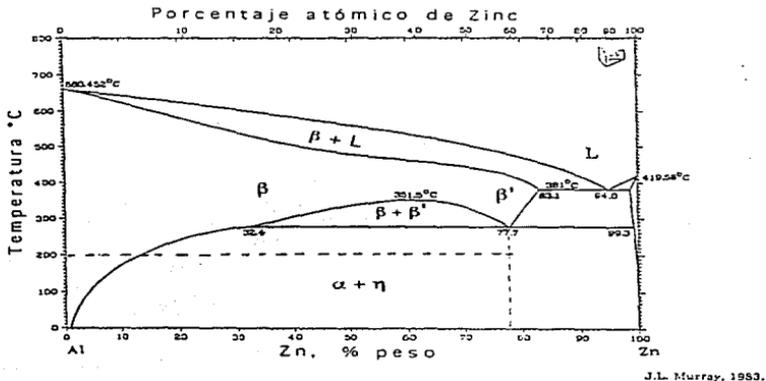


Fig. 1.1 Diagrama de equilibrio del sistema Zn-Al [13,14].

La fase  $\alpha$  es una solución sólida rica en aluminio cuya estructura se basa en la estructura de éste, cubica centrada en las caras (CF). La fase  $\eta$ , es una solución sólida rica en zinc basada en la estructura del zinc que es hexagonal compacta (HC). Al calentar la aleación por encima de la temperatura eutectoide, las fases  $\alpha$  y  $\eta$  se transforman en una fase única, con la misma estructura que el aluminio, esta fase de alta temperatura tiene un parámetro de red muy semejante al del aluminio a temperatura ambiente (4.049Å), manteniendo la estructura ordenada de éste con una estequiometría ZnAl. Al elevar la temperatura de la aleación binaria por encima del eutectoide, se cruza por una región de dos fases antes de llegar a la región de una sola fase.

La forma geométrica que toman las fases  $\alpha$  y  $\eta$ , depende de la trayectoria seguida durante el enfriamiento. Como ya dijimos, el intervalo de temperatura entre 275° y 420°, es la región en donde el zinalco adquiere una estructura atómica idéntica a la del aluminio (cF). Si se enfría rápidamente, la estructura resultante está formada por granos muy finos de fase  $\alpha$  y  $\eta$  de aproximadamente 1µm de diámetro. Esta estructura se origina por una descomposición espinodal de la fase de alta temperatura. Si se enfrían lentamente las fases  $\alpha$  y  $\eta$  se arreglan en forma de láminas alternadas dando una estructura perlítica similar a la observada en los aceros. En ambos casos los granos o las láminas son tan finos que sólo son observables con la ayuda de las técnicas de microscopía electrónica. Su ancho, o diámetro, es menor a 3 micrómetros [12].

Al adicionar cobre en cantidades menores de 1% para modificar la aleación eutectoide 78%Zn-22%Al, éste se disuelve totalmente dentro de la fase  $\eta$  rica en zinc y no da lugar a la formación de nuevas fases como se pudo observar por difracción de rayos X. Al agregar cantidades mayores de 1% dentro del sistema binario Zn-Al en la región rica en Zn, se formarán dos fases que contienen cobre, estas se designan  $\epsilon$  y  $\tau'$  [12].

La fase  $\epsilon$  es un compuesto intermetálico de cobre y zinc con una estequiometría cercana al  $\text{CuZn}_5$  o  $\text{CuZn}_4$ , su estructura es hexagonal compacta [15]. La fase  $\tau'$  tiene una estructura romboedral, su estequiometría es cercana a  $\text{CuZn}_4\text{Al}_3$  [16].

La cantidad relativa de una u otra fase, está gobernada por la composición química y por la temperatura. En general, para aleaciones con contenidos menores a 1% de cobre y con 21% de aluminio, la fase con cobre que se presenta a temperatura ambiente es  $\tau'$ , la cual es la fase de equilibrio en estas condiciones de composición y temperatura [12]. Las aleaciones con contenidos de cobre mayores a 1% forman la fase  $\epsilon$  a alta temperatura; ésta se mantiene de manera inestable a temperatura ambiente debido a que la transformación de fase  $\epsilon$  a fase  $\tau'$  ocurre con una gran lentitud.

Los esfuerzos dedicados a la investigación y desarrollo de el zinalco, nos han llevado a la acumulación de un sinnúmero de conocimientos acerca de las diversas tecnologías de extrusión [12, 17-19], laminación [20], fundición [21-23], colada continua [24] y superplasticidad [25-27] que es la propiedad más interesante que presenta esta familia de aleaciones.

### 1.3 SUPERPLASTICIDAD.

Recibe el nombre de superplasticidad, la habilidad que tienen algunos materiales cristalinos para resistir grandes deformaciones en tensión o compresión antes de fallar, para una temperatura y rapidez de deformación dadas [28-30].

La superplasticidad en los metales se refiere a la propiedad que tienen algunas aleaciones, dentro de ciertos rangos de composición química e historia termomecánica, de exhibir elongaciones mayores al 100% sin reducción localizada de área (cuello), mientras que los metales convencionales toleran elongaciones muy inferiores al 50%.

También se han encontrado valores de alta ductilidad en aleaciones superplásticas durante pruebas de torsión, compresión y dureza [28].

La superplasticidad se puede inducir en materiales que se procesan con un tamaño de grano ultrafino estable a la temperatura de deformación ( $\geq 0,4 T_m$ , donde  $T_m$  es la temperatura de fusión en grados absolutos) y en aquellos que están sujetos a condiciones ambientales especiales, por ejemplo, ciclos térmicos a través de un cambio de fase. Estas dos categorías se conocen mejor como superplasticidad "estructural" y "ambiental", respectivamente [28].

La superplasticidad estructural en aleaciones Zn-Al se reportó por primera vez en 1945 por Bochvar y Sviderskaya [30]. La figura 1.2 muestra la alta ductilidad que se puede alcanzar en el sistema Zn-Al, también enfatiza la importancia de la aleación Zinc-20%aluminio muy cerca de la composición eutécticoide [31].

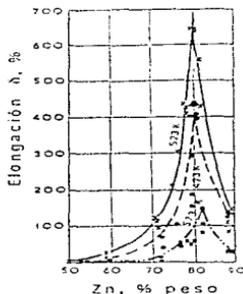


Fig. 1.2 La variación de la elongación plástica con la temperatura para aleaciones zinc-aluminio de diferente contenido de zinc [31].

El mayor interés comercial en la superplasticidad se debe a la posibilidad de utilizar la gran ductilidad uniforme asociada con este

fenómeno, aunada a un flujo de esfuerzos relativamente bajo, para producir piezas con formas complejas a costos muy bajos.

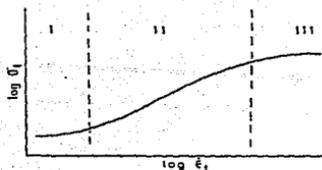
El comportamiento mecánico de los materiales superplásticos puede ser representado de manera general por la ecuación:

$$\sigma = B \dot{\epsilon}^m \quad (1)$$

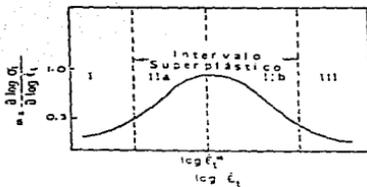
donde  $\sigma$  es el esfuerzo de flujo,  $\dot{\epsilon}$  es la rapidez de deformación, "m" es el coeficiente o índice de sensibilidad a la rapidez de deformación y tiene considerable significado en la determinación de la estabilidad del flujo; B es una constante que incorpora la dependencia con la temperatura y el tamaño de grano que exhibe el flujo superplástico [28,29,34-36].

Los materiales superplásticos generalmente exhiben una relación sigmoideal en una gráfica logarítmica de  $\sigma$  contra  $\dot{\epsilon}$  como se muestra en la figura 1.3(a), de manera que los valores de m son bajos ( $\approx 0,2$ ) para baja rapidez de deformación, altos ( $\approx 0,5$ ) para rapidez de deformación intermedia y bajos otra vez (0,2), para alta rapidez de deformación [28,29,33-36].

El intervalo de rapidez de deformación en donde m es alto y hay superplasticidad recibe el nombre de Región II, y a las regiones en donde m disminuye a valores bajos y altos de rapidez de deformación reciben el nombre de Regiones I y III, respectivamente, estas regiones se muestran en la figura 1.3(b). Si analizamos la ductilidad del material (porcentaje de deformación) en función de la rapidez de deformación observamos que es en la región II en donde se alcanzan los mayores porcentajes de deformación y que estos valores son bajos en las regiones I y III.



(a)



(b)

Fig. 1.3 La relación entre: (a) esfuerzo,  $\sigma_t$ , y rapidez de deformación,  $\dot{\epsilon}_t$ , y (b) coeficiente de sensibilidad a la rapidez de deformación,  $m$  y la rapidez de deformación, para la deformación superplástica [28].

En la figura 1.4 se presentan las curvas de elongación a la fractura (a) y esfuerzo de fluencia (b) en función de la rapidez de deformación inicial para muestras de Zn-22% Al [29]. En esta figura, también se observa que la máxima elongación que se obtiene, depende de manera crítica de la temperatura. Para la aleación Zn-22% Al, la máxima elongación en la región II varía de  $\approx 900\%$  a una temperatura de 503 K a aproximadamente  $1700\%$  a una temperatura de 423 K.

El comportamiento superplástico en materiales que no tienen la microestructura fina de los materiales superplásticos granulados fue

reportado primero en aleaciones de uranio que se mantuvieron bajo carga mientras se irradiaban con un flujo fuerte de neutrones [32,37].

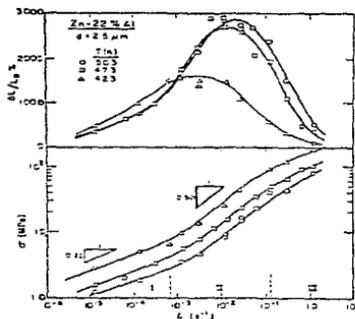


Fig. 1.4 (a) Elongación al rompimiento  $\Delta L/L_0$ , gráfica superior y (b) esfuerzo de fluencia versus rapidez de deformación inicial para muestras de Zn-22% Al, gráfica inferior [29].

En años recientes, se ha observado un comportamiento superplástico en compuestos de matriz metálica reforzados discontinuamente, donde los esfuerzos internos son generados por inhomogeneidades mas que por un coeficiente de expansión térmica anisotrópico [38,39]. Ahora se acepta que en todos estos casos, el comportamiento superplástico está asociado con altos niveles de esfuerzos internos inducidos por las condiciones ambientales locales. En trabajos realizados en los últimos cinco años [6,7,8,33] se ha demostrado que ciertos compuestos con matriz metálica de aluminio reforzado discontinuamente tienen comportamiento superplástico.

La familia de aleaciones Zinalco, presenta un comportamiento superplástico [26,27,31], cuando en el material obtenido por

fundición se induce a través de tratamientos térmicos, una estructura de granos ultrafinos (menores de  $10\mu\text{m}$ .) [18]; esta estructura es la responsable de este comportamiento tan especial de la aleación. El tamaño típico de los granos en un metal es mayor de  $50\mu\text{m}$ . Actualmente se están estudiando los mecanismos básicos de dicho comportamiento en esta aleación [18,26,27]. Por lo tanto podemos esperar que las muestras de zinalco reforzado con partículas (composite) también exhiban comportamiento superplástico bajo ciertas condiciones.

#### 1.4 MATERIALES COMPUESTOS.

Como dijimos en la introducción, en este trabajo se estudiaron compuestos con matriz metálica de zinalco reforzado con partículas. En los materiales compuestos reforzados con partículas, las partículas de un material duro y frágil se dispersan de manera uniforme, éstas se rodean por una matriz más blanda y dúctil. Los materiales compuestos preparados con partículas se pueden dividir en dos categorías generales basadas en el tamaño y el tipo de sustancia que forma las partículas; esto influye en las propiedades del compuesto. Estas dos categorías incluyen: (a) los compuestos endurecidos por dispersión y (b) los compuestos con partículas propiamente dichos [4].

El tamaño de la partícula en los materiales compuestos endurecidos por dispersión es muy pequeño, con diámetro de  $100\text{Å}$  a  $2500\text{Å}$ . Debido a que las partículas pequeñas obstaculizan el movimiento de las dislocaciones, producen un efecto pronunciado de endurecimiento. Sólo se requieren pequeñas cantidades del material disperso [4].

Los compuestos con partículas grandes no obstaculizan de manera efectiva el deslizamiento, estos materiales incluyen muchas combinaciones de metales, cerámicas y polímeros, y su objetivo es

producir combinaciones poco frecuentes de propiedades mas que mejorar la resistencia [2-4].

Es en este segundo tipo de compuestos en el que podemos clasificar a los compuestos de zinalco reforzado con partículas, que preparamos para nuestro estudio. Para lograr la obtención de estos compuestos, que no se pudieron obtener por reovaciado [5], se utilizaron métodos de la metalurgia de polvos debido a que estos métodos se han retomado recientemente para este tipo de aplicaciones [6-8].

### 1.5 METALURGIA DE POLVOS.

Definiremos a la metalurgia de polvos como la rama de la metalurgia relacionada con la producción de artículos fabricados con polvos metálicos, aplicando procesos de formado y sinterizado, se incluyen los artículos fabricados con polvos metálicos y no metálicos (ASTM B243-93a). M/P es el acrónimo que representará la metalurgia de polvos en este trabajo.

Otra manera de definir a la metalurgia de polvos es como: "el proceso de producción de piezas útiles a partir del metal en polvo, sin pasar a través del estado fundido" [42].

Las partes que se producen por metalurgia de polvos normalmente son bastante más pequeñas que el máximo tamaño de las obtenidas por colada [41-45]. Hay severas restricciones tanto técnicas como económicas en el tamaño de las partes que pueden producirse directamente por presión y sinterizado. Considerando la forma, las posibilidades son muy diversas; se pueden tener geometrías muy simples o bien formas extremadamente complejas [42-44].

La metalurgia de polvos es un proceso accesible económicamente para la producción de formas complicadas debido a la posibilidad de producir la forma y las dimensiones requeridos sin recurrir al

maquinado o reduciendo la cantidad de maquinado. Las limitaciones a las formas que se pueden producir, están principalmente relacionadas con las limitaciones que el compacto tiene para sacarse en una pieza del dado o molde.

Un **compacto** o pastilla, es un objeto producido por la consolidación del metal en polvo, aplicando presión, con o sin la inclusión de los constituyentes no metálicos.

Las ventajas que ofrece la metalurgia de polvos moderna en la obtención de nuevos materiales con propiedades muy particulares son innumerables [42]. Hay varios grupos de materiales de gran importancia en ingeniería en donde la justificación para usar M/P se puede buscar en aspectos técnicos como los procesos de manufactura o las propiedades del producto. Se pueden mencionar cinco grupos básicos [42,44]:

1. Metales refractarios.
2. Materiales compuestos.
3. Materiales porosos.
4. Materiales antifriccionantes de respaldo.
5. Materiales de gran resistencia con propiedades mejoradas.

El uso de métodos de metalurgia de polvos, presupone la existencia del polvo metálico con el que se trabajará. El polvo metálico se puede obtener por diferentes métodos como la electrólisis, atomización con gas y agua, atomización por centrifugado, atomización por vacío, atomización por electrodo rotatorio, atomización por rodillos, métodos químicos y por molienda mecánica [44,45]. Este último método es el proceso que utilizamos para generar los polvos de zinalco.

## 1.6 MOLIENDA.

Los objetivos de la molienda incluyen reducción en el tamaño, mezclado y cambios en la morfología de las partículas [41,43-45]. En el proceso de molienda mecánica en seco dentro de un molino de bola, la mezcla de polvos es expuesta a fuerzas de compresión y de corte por impacto, ver figura 1.5; se da también una dispersión de los polvos constituyentes debido a un proceso que involucra la unión y la fractura de las partículas de polvo. Durante la molienda ocurren los siguientes fenómenos: (a) reducción de tamaño de partículas del polvo metálico, (b) unión en frío de partículas de polvo y (c) fractura de las partículas unidas en frío [44, 46]. Estos fenómenos ocurren bajo condiciones en las cuales los eventos de fractura y de unión en frío deben estar balanceados.

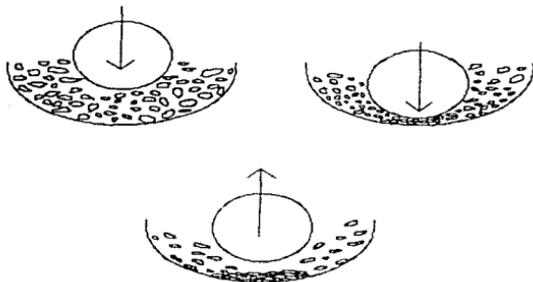


Fig. 1.5 Esquema del proceso de molienda dentro de un molino de bola.

La atmósfera de la molienda abarca aspectos como son la temperatura promedio interna del equipo, elementos extraños

presentes en el molino, la atmósfera interna del molino o impurezas de los polvos. La intensidad de la molienda incluye variables que no son del todo fáciles de evaluar, como son: energía promedio de los impactos, predominio de eventos de soldado en frío o de fractura, adhesión de los polvos al medio de molienda, etcétera [46,47].

El calentamiento inducido en los polvos por la energía cinética de la molienda es de particular interés. La temperatura de los polvos es un factor crítico en el mecanismo de formación de las mezclas ya que influye directamente en el proceso difusivo. Mediante mediciones realizadas empleando termopares se ha encontrado que la temperatura de molienda varía en un intervalo de 333K (60°C) para un molino horizontal a 393K (120°C) para un molino vibratorio [47].

Para establecer este balance entre las fuerzas de fractura y de unión en frío durante el proceso de molienda, se requiere establecer los parámetros óptimos de operación dependiendo del sistema de aleación. Una forma consiste en modificar la superficie de las partículas por la adición de un agente de control de proceso que se usa para impedir la aglomeración de la mezcla de polvos metálicos y para evitar que se peguen los polvos a las bolas y a las paredes del molino. Otra forma se relaciona con el modo de deformación imperante en las partículas de polvo y con la fractura de las mismas, la cual es controlada por el tamaño de las bolas, la distribución de tamaños de los polvos y la relación de la carga de las bolas a la carga de la mezcla de polvos [44,46].

La naturaleza de las fases que se forman depende de las reacciones mecanoquímicas del sistema de aleación y de factores externos tales como: el tipo de molino, la atmósfera de la molienda, la relación de carga entre las bolas y el peso de la muestra, el tiempo de molienda, la temperatura de molienda y en su caso de la naturaleza y cantidad adicionada del agente de control de proceso. Los tiempos de molienda varían desde minutos hasta varios días, dependiendo del sistema de aleación y del equipo empleado, el equipo puede ser un molino horizontal, atricionador o un molino vibratorio.

La ventajas de utilizar molienda mecánica son varias: se pueden producir estructuras finas con pequeños tamaños de grano que repercuten en el mejoramiento de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos, en comparación con las obtenidas con otros procesos convencionales; se mejora la homogeneidad de los materiales compuestos; es un proceso simple en el que no se involucran altas temperaturas como en muchas de las técnicas convencionales, ni se requiere una condición de alto vacío necesaria en algunas técnicas tales como la atomización por vacío. Los productos de la molienda mecánica pueden ser procesados posteriormente por técnicas convencionales de metalurgia de polvos.

## **CAPITULO 2. TRABAJO EXPERIMENTAL**

Actualmente se realizan estudios sobre las características y propiedades del zinalco preparado por diferentes procesos como: fundición, inyección, extrusión y laminación [10-12,17-27]. Esta aleación ofrece todavía muchas posibilidades de procesamiento aún no desarrolladas. En este trabajo se propone la utilización del zinalco para otro proceso, la metalurgia de polvos que permite combinar las propiedades de la aleación, zinalco, con las de refuerzos cerámicos en la producción de materiales compuestos zinalco-cerámica.

En este capítulo describiremos brevemente las pruebas que se utilizaron en la caracterización de los compactos preparados con zinalco en polvo y con los compuestos zinalco-cerámica también en polvo.

También se detallarán los estudios preliminares realizados para establecer las condiciones que se utilizarán en la preparación de las piezas por metalurgia de polvos. Se estudiarán primero las características y propiedades que presenta el zinalco preparado por el proceso de metalurgia de polvos, el cual se utilizará como matriz metálica de los compuestos zinalco-cerámica que se estudian. Los compuestos se preparan bajo condiciones similares a las encontradas para la matriz metálica.

### **2.1 TÉCNICA DE PREPARACIÓN DE LOS COMPUESTOS CON ZINALCO.**

#### **2.1.1 Preparación del zinalco en polvo.**

Para preparar el polvo se parte de barras de zinalco extruido, éstas se someten a un proceso de limado, la limadura obtenida tiene

una dimensión mayor a 1 mm. por lo cual no puede considerarse como polvo según la norma ISO 3252. Para reducir su tamaño, la limadura se somete a un proceso de molienda continua dentro de un molino de bolas vibratorio vertical marca Fritsch. Se usó sólo una bola de ágata con diámetro de 5,5 cm. Utilizamos una amplitud de vibración de 1,6 milímetros.

La limadura se introduce al molino de bola y se somete a periodos largos de molienda (estos fluctuaron de 10 a 24 horas) por lo que no todo el polvo obtenido tiene el mismo tiempo de molienda. En intervalos variables, se retira el material para tamizarlo, y se adiciona más limadura para generar constantemente zinalco en polvo.

Las características del polvo que mas influyen en las propiedades físicas del producto terminado son: el tamaño de partícula, la distribución de tamaño, la forma, la microestructura y la topografía de su superficie.

El tamaño de partícula y la distribución de tamaños tienen un efecto importante en el comportamiento de los polvos metálicos durante el procesado. En gran medida, estas características determinan las propiedades del producto final, por lo tanto, es importante determinar y caracterizar estas propiedades y el método mas común es mediante el uso de mallas o tamices. Sin embargo la caracterización de esta propiedad no es fácil; los datos referentes a tamaño de partícula en una misma muestra pueden variar considerablemente dependiendo del instrumento o método de medición. La razón principal de tal discrepancia es el efecto que tiene la forma de partícula.

La definición de tamaño de partícula se usa solo para aquellas de forma esférica, donde el diámetro es el parámetro característico. Sin embargo, en la mayoría de los casos, las partículas son de forma irregular. La determinación del tamaño y de la distribución de tamaños de los polvos de forma irregular, se basa en la medición de otras

propiedades como longitud, volumen, masa, área total o área proyectada y combinaciones de estas.

En esta primera fase del trabajo no pretende hacerse un estudio exhaustivo del tamaño y la forma de los polvos, por lo cual se controla la distribución de tamaños tamizando los polvos obtenidos. Los tamices utilizados son el número 5844 para un tamaño de partículas menores de 0,09 mm. y el 6684 para partículas de tamaño  $\leq 0,04$  mm. según la norma DIN 4188. El polvo que se utiliza para la preparación de muestras tiene una distribución de tamaños entre 0,04 y 0,09 mm., es decir, entre 40 y 90  $\mu\text{m}$ . en alguna de sus dimensiones.

El zinalco en polvo obtenido en la molienda inicial, primeras 10 horas, presenta el mismo color gris claro que tiene la limadura de zinalco extruido, pero conforme aumenta el tiempo de molienda, el polvo toma un color gris oscuro. Para explicar esto, se planteó la hipótesis de que el material sufre oxidación. Un estudio de rayos X efectuado sobre el zinalco en polvo, durante diferentes etapas de la molienda, mostró que no se encontraba presente ningún óxido, por lo menos no en cantidades apreciables como para detectarlo por este método. Los difractogramas de esta prueba se presentarán en el capítulo 3 y se discutirán con más detalle en el capítulo 4.

### **2.1.2 Consolidación.**

La consolidación o compactación en la metalurgia de polvos, se refiere a la producción de estructuras metálicas coherentes usando polvos metálicos como materia prima principal.

Las condiciones y la forma en que se preparan las muestras consolidadas de zinalco en polvo a las que llamaremos **cilindros o compactos**, determinan las propiedades de las mismas.

Los principales procesos utilizados para compactar polvos aplicando una fuerza externa son:

1. Aplicando presión a los polvos dentro de un dado rígido.
2. Aplicando presión isoestática a los polvos dentro de recipientes flexibles.
3. Compactación de polvos por laminado.
4. Extrusión de productos a partir de metal en polvo.

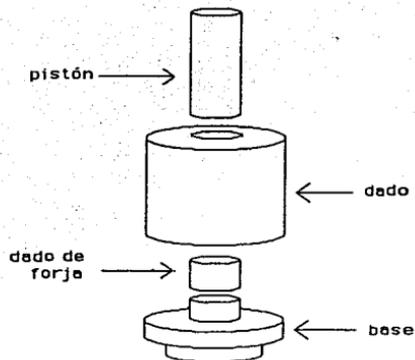
Para la preparación de cilindros de zinalco M/P y de los compuestos zinalco-cerámica, utilizaremos el primero de estos métodos.

Durante la preparación de los cilindros es importante controlar la forma en que se alimenta el polvo en la cavidad del dado, la velocidad de la compactación, el tiempo y la presión aplicada.

Dar pequeños golpes ("tapping") o aplicar vibración sobre el dado durante el llenado del mismo, ayuda a incrementar la densidad del polvo suelto y hace que los polvos fluyan mas fácilmente, permitiendo controlar el llenado volumétrico del dado aun para polvos con mala capacidad de flujo.

La transmisión del esfuerzo a través de la masa de polvo puede no ser completamente uniforme, aún en la compresión isoestática. La uniformidad depende de lo complicado del diseño del dado. La uniformidad del esfuerzo transmitido a través de la masa de polvo y la distribución de la densidad en los "cilindros crudos" (los cilindros que aún no han sido sinterizados) producidos en dados rígidos, son mucho menos uniformes que en la compactación isoestática.

En este trabajo se utilizó una pastilladora cilíndrica de acero inoxidable que tiene las siguientes dimensiones: 4,0 cm. de diámetro exterior, 9,8 mm. de diámetro interior y una longitud de 8 cm., ver figura 2.1. Además, se utilizó una prensa unidireccional marca Ecko, que alcanza una fuerza máxima de 12 toneladas métricas (aproximadamente  $12 \times 10^4$  N).



**Figura 2.1** Dado de un nivel utilizado para la consolidación de los cilindros de prueba.

Seelig y Wulff [44], han descrito cualitativamente el proceso de compactación de polvos, tanto aplicando presión dentro de un dado rígido como isoestáticamente, ellos postulan tres estados:

En el primer estado, las partículas de polvo se empaquetan o reacomodan para disminuir los espacios vacíos que siempre aparecen en un empaquetamiento al azar de partículas de polvo.

El segundo estado involucra deformación elástica y plástica de las partículas. La cantidad de la deformación plástica depende de la ductilidad del material en polvo. La deformación es mayor en la compactación de un polvo metálico dúctil que en la de un polvo cerámico frágil. Aun en polvos compuestos del mismo metal dúctil, la compresibilidad, o la densidad que se obtienen, pueden variar

considerablemente. La menor compresibilidad se obtiene cuando las partículas de polvo se han endurecido por deformación durante la disgregación. Las partículas de polvo que tienen porosidad interna, también presentan con frecuencia, baja compresibilidad.

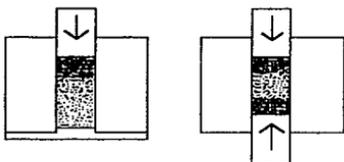
En el tercer estado, las partículas de polvo, las cuales son inherentemente frágiles, como los polvos cerámicos, o que han sido fragilizadas por endurecimiento por trabajo, se fracturan bajo la carga aplicada y forman fragmentos más pequeños. Los tres estados usualmente se traslapan.

Se efectuaron varias pruebas para determinar la presión, el tiempo de consolidación y el tamaño adecuado de las muestras.

Para determinar el tamaño y la presión para preparar los cilindros de zinalco M/P se efectuaron primero pruebas pesando 1, 2, 3 y 4 g. de zinalco en polvo, cada una de estas porciones se colocó dentro del dado y se comprimió buscando siempre la fuerza máxima que pudiera aplicarse. La fuerza promedio aplicada fue de 5.5 toneladas métricas (aproximadamente 578 MPa).

Aun para pastillas preparadas en un dado de un nivel, se presenta variación en la densidad en la dirección en la que se aplica la presión, debido a la fricción que existe entre las paredes del dado y el polvo. Para extraer las muestras fue necesario aplicar presión por uno de los extremos debido a que el cilindro de zinalco en polvo consolidado se adhiere a la pared interior de la pastilladora que es muy rugosa, este efecto se puede reducir aplicando un lubricante externo para disminuir la fricción y evitar que las pastillas se adhieran.

La variación de la densidad en pastillas preparadas en dados de un nivel, depende de la eficacia de la lubricación y de si la presión se aplica solo por la parte superior o tanto en la parte superior como en el fondo. El mejoramiento observado en la distribución de la densidad, al usar presión en ambos lados, se muestra esquemáticamente en la figura 2.2.



**Fig. 2.2 Distribución de la densidad en pastillas dependiendo del tipo de compactación [39].**

Los cilindros de 1, 2 y 3 g. se lograron extraer sin fracturas mientras que el de 4 g. se fracturó en uno de los extremos, esto se debe a que estamos utilizando una prensa unidireccional, y al aumentar la cantidad de material no hay una distribución homogénea de la presión como se observa en la figura 2.2, por lo que el polvo en la parte inferior del dado no alcanza a compactarse. Para efectuar pruebas de compresión a temperatura ambiente sobre estos cilindros, es necesario tener una relación altura/diámetro de al menos 0,8 para las muestras, según se establece en la norma ASTM E9-89A<sup>c1</sup>, por lo que se prepararán muestras de aproximadamente 3 gramos.

Una vez seleccionada la cantidad de muestra y la presión que se utilizará, debe determinarse el tiempo de compactación. Se preparan muestras que se consolidan variando el tiempo de compactación, se utilizan los siguientes intervalos: 0, 5, 15 y 20 minutos. El tiempo se mide a partir de que se alcanza una fuerza de 5 toneladas y que ésta se ha estabilizado, es decir que no hay descenso bruscos.

Se determinó la densidad promedio (g/cc o bien g/cm<sup>3</sup>.) en función del tiempo de compactación (min.), para poder establecer una comparación y poder seleccionar el tiempo de compactación mas adecuado; estos resultados se muestran en la figura 2.3.

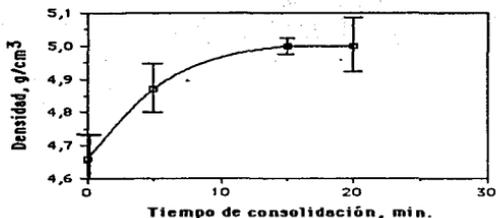


Fig. 2.3 Densidad en función del tiempo de consolidación para zincado preparado por metalurgia de polvos, consolidado bajo una presión promedio de 578 MPa.

Podemos observar que la muestra consolidada durante 15 minutos presenta una densidad de  $5,00 \pm 0,02$  g/cc<sup>1</sup> la que corresponde aproximadamente al 93% de la densidad del material fundido que sabemos es 5,4 g/cc.

Consideraremos también la **porosidad** que expresa, a manera de porcentaje, la relación entre el volumen de los poros,  $V_p$ , y el volumen exterior del espécimen,  $V$ . Esta definición determina la porosidad real,  $P$ , que incluye todos los poros, tanto abiertos como cerrados y se calcula utilizando la ecuación (2):

$$P = \left( 1 - \frac{\rho}{\rho_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

donde  $\rho_0$  es la densidad teórica del material (en este caso consideraremos la densidad del zincado fundido, 5,4 g/cc) y  $\rho$  la

<sup>1</sup> El límite de confianza =  $\bar{x} - \frac{z\sigma}{\sqrt{N}}$ , en donde  $z = \pm 1.96$  para un nivel de confianza del 95%,  
 $\sigma$  = desviación estándar = 0,06;  $\bar{x}$  = promedio de las mediciones y  
 $N$  = número de muestras = (3,3,25,2) respectivamente [53].

densidad del material medida experimentalmente (zincalco por metalurgia de polvos).

La tabla 2.1 muestra los valores de porosidad calculados a partir de la ecuación (2), considerando la densidad, para las muestras consolidadas durante los períodos propuestos, podemos observar que el valor de porosidad menor, se obtuvo para la muestra consolidada durante 15 minutos bajo una presión de 578 MPa.

**Tabla 2.1. Porosidad en porciento para las muestras consolidadas variando el tiempo de consolidación bajo una presión de 578 MPa.**

TIEMPO DE CONSOLIDACIÓN (min.)	POROSIDAD <sup>2</sup> (%)
0	14±1
5	10±1
15	7,0±0,4
20	7±1

### 2.1.3 Sinterización.

La consolidación de metales en polvo generalmente involucra compactación seguida de sinterización. Durante la sinterización, las partículas de polvo, como pastilla o como un agregado de polvo, se transforman en un sólido al elevar la temperatura en presencia de una atmósfera adecuada.

Otros parámetros importantes que se deben considerar en la determinación de las propiedades del zincalco preparado por metalurgia de polvos son el tiempo de sinterización y la temperatura de sinterización. El proceso de sinterización debe darse por debajo de la temperatura de fusión del componente que tenga menor punto de

<sup>2</sup> Para el calculo del intervalo de confianza se considera  $z=\pm 1.96$  (nivel de confianza de 95%),  $\sigma=0,91$  y  $N=\{3,3,20,2\}$  respectivamente.

fusión, es decir, por debajo del punto de fusión del componente metálico que en este caso es el zinclo cuyo intervalo de fusión está entre 421 y 481°C. En el diagrama de equilibrio del sistema Zn-Al presentado en la figura 1.1, podemos observar que hay una transformación eutécticoide en aproximadamente 277°C, por lo que es recomendable trabajar por debajo de esta temperatura para mantener las fases iniciales.

Para la sinterización utilizamos un horno eléctrico. Las muestras se sinterizaron variando el tiempo, se usaron periodos de 5, 10, 20 y 40 horas y dos diferentes temperaturas: 150 (=0,3T<sub>f</sub>) y 200°C (=0,5T<sub>f</sub>), ambas temperaturas están muy por debajo de la temperatura de fusión y también se encuentran por debajo de la temperatura de transformación eutécticoide. El sinterizado para este material se realiza en atmósfera de aire. Una vez cubiertos los diferentes periodos de sinterización, se sacan las muestras y se enfrían al aire.

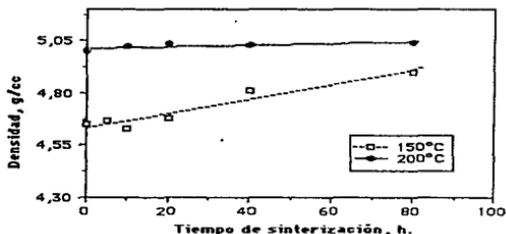


Figura. 2.4 Efecto del tiempo de sinterización variando la temperatura en 150° y 200° C sobre la densidad.

Para seleccionar las condiciones de sinterizado, se midió la densidad promedio de las diferentes muestras sinterizadas variando la temperatura. Los resultados de la densidad en función del tiempo de

sinterización obtenidos para 150°C y 200°C se observan en la figura 2.4. Al comparar los datos mostrados en esta figura observamos que los mejores resultados se obtienen para una temperatura de sinterización de 200°C en atmósfera de aire; por tanto estas fueron las condiciones que se utilizaron. En general podemos decir que se puede obtener más rápidamente un aumento en la densidad cuando se aumenta la temperatura que cuando se aumenta el tiempo de sinterizado.

#### **2.1.4 Compuestos zinalco-cerámica.**

Como se mencionó en la introducción, las partículas que se utilizaron como refuerzo son  $\gamma$ -alúmina, grafito e hidroxapatita. Tanto la alúmina como la hidroxapatita son refuerzos cerámicos. El grafito es una de las formas cristalinas del carbono, es considerado algunas veces como un material cerámico, aunque está formado por átomos de un solo elemento (C), no es la combinación de un metal y un no metal; tiene estructura hexagonal tipo laminar; en este estudio consideraremos al grafito como una cerámica, solo para fines de clasificación de los compuestos preparados con zinalco, refiriéndonos a ellos como compuestos zinalco-cerámica.

La alúmina ha sido usada en compuestos con matriz metálica de aluminio y de otros materiales para reforzarlos, dar resistencia a la temperatura y buena resistencia a la tensión. En nuestro caso esperamos que además de disminuir la densidad del material compuesto, la cerámica actúe como refuerzo; esto es debido a que el zinalco M/P se deforma principalmente por deslizamiento entre partículas de polvo, de manera que las partículas de alúmina depositadas en la frontera entre partículas de zinalco, producirán un aumento en la fricción y en consecuencia un aumento en la resistencia mecánica, a diferencia de los sistemas que se deforman por dislocaciones, en los cuales las partículas con baja cohesión prácticamente no incrementan la resistencia mecánica. El grafito tiene propiedades lubricantes; la razón de combinarlo con el zinalco es

conferirle a este último propiedades antifricciónantes; no esperamos que haya un enlace fuerte entre el zinalco y el grafito. pero, sí esperamos tener un incremento en la dureza. Con el fin de establecer una comparación con el estudio de compuestos zinalco-cerámica preparados por el proceso de reovaciado [5], decidimos utilizar alúmina y grafito como refuerzos en la preparación de compuestos utilizando técnicas de metalurgia de polvos. Por otro lado, los trabajos realizados recientemente sobre las aplicaciones del zinalco como biomaterial [48,49] nos permiten suponer que la preparación y caracterización de las propiedades de los compuestos zinalco-hidroxiapatita y zinalco-alúmina, puede llegar a ser interesante para estudios posteriores en este campo.

Para determinar la relación porcentual entre el zinalco en polvo y el refuerzo cerámico que se agregará para cada uno de los compuestos, se consideró que la cantidad de refuerzo cerámico presente dentro de cada compuesto debería permitir una buena consolidación de los polvos para formar cilindros que mantengan una razón altura/diámetro de por lo menos 0,8 (ASTM E9-89A<sup>E1</sup>), además de brindar una disminución de la densidad y aumento en la dureza de los compuestos.

Se efectuaron diversas pruebas mezclando zinalco en polvo con diferentes porcentajes de cada una de las cerámicas. Los resultados de tamaño de la muestra, densidad, porosidad y dureza obtenidos utilizando las condiciones de presión y tiempo de consolidación descritas en las secciones 2.1.2 y 2.1.3, indicaron que los porcentajes que de cada cerámica dentro de cada uno de los compuestos debían ser 5% de alúmina, 7% de grafito y 5% de hidroxiapatita o menores.

La primera fase para la preparación de los compuestos con matriz metálica preparados por metalurgia de polvos, es pesar los componentes en polvo para lo cual se utiliza una balanza analítica. Una vez pesados los polvos, se procede a mezclarlos; esta etapa es de suma importancia debido a que las propiedades físicas y mecánicas de los compuestos pueden variar dependiendo de la homogeneidad que se

logre durante el mezclado. Después de varias pruebas se estableció que el proceso de mezclado debe ser: 1) mezclado manual hasta lograr un color homogéneo de los polvos, 2) una vez homogeneizada esta mezcla se coloca dentro del molino de bola en donde se deja durante 60 minutos; éste fue el tiempo mínimo observado para lograr una mayor integración y homogeneización de los componentes.

Como ya dijimos, para la preparación de compuestos zinalco-cerámica se utilizan las mismas condiciones de preparación determinadas para la consolidación y sinterización de los cilindros de zinalco en polvo.

## **2.2 MÉTODOS UTILIZADOS PARA LA CARACTERIZACIÓN.**

### **2.2.1 Análisis de la microestructura con el microscopio electrónico de barrido (MEB).**

Las estructuras producidas durante la solidificación de un metal o aleación metálica afectan las propiedades mecánicas e influyen en el tipo de procesamiento subsecuente necesario para lograr las propiedades finales. Las propiedades de los compuestos preparados por metalurgia de polvos no solo dependen de las características del material metálico original, sino también del método de obtención del polvo metálico.

El análisis de la microestructura utilizando el MEB es una herramienta de diagnóstico que permite comprender el comportamiento mecánico de las piezas en relación con la microestructura del material.

En la preparación metalográfica de un material poroso se deben tener varias precauciones. Se recomienda examinar una sección paralela a la dirección de prensado, aunque para algunos propósitos puede ser útil observar una sección perpendicular a la dirección del prensado. En este trabajo se analizaron tanto las caras paralelas de

los cilindros consolidados que son perpendiculares a la dirección del prensado, como los cortes transversales paralelos a la dirección del prensado, encontrándose diferencias solo en las muestras sometidas a compresión como se detallará en el capítulo 3.

Después de realizar el proceso de consolidación, los cilindros resultantes se pulen a espejo con el fin de poder analizar tanto la microestructura como las características de la consolidación y las fronteras entre las partículas de polvo. Para lograr el pulido a espejo, se somete la superficie seleccionada a un lijado secuencial para afinar la superficie, se usan lijas de agua números 320, 400 y 600. Una vez eliminadas las imperfecciones mas profundas, se pule a espejo la superficie, usando pasta de diamante de 0,5  $\mu\text{m}$ . Para eliminar los residuos del abrasivo y del aceite para pulir, se lavan las muestras con ayuda del ultrasonido, se usa propanol durante 5 minutos y después 5 minutos con etanol.

El MEB se usa en todos los campos en los cuales la geometría y la composición de las microestructuras son de interés. Para la realización de este estudio se utilizan tanto un microscopio electrónico de barrido modelo Jeol T20 como uno Cambridge-Leica modelo Stereoscan 440 con detector de rayos X marca Oxford.

### **2.2.2 Difracción de rayos X.**

La difracción de rayos X por el método de polvos se puede aplicar también para el estudio de materiales que no necesariamente están en forma de polvos sueltos, sino que forman polvos consolidados o bien muestras densas. Se usa generalmente como un método simple de huellas digitales en el cual se efectúa un análisis cualitativo. El objetivo es determinar las fases cristalinas que están presentes en una muestra sin que los patrones de difracción se midan con mucha precisión. También se pueden medir los patrones de difracción de manera precisa para obtener información sobre las fases presentes en

el material y además se puede aplicar esta prueba para determinar tamaño de partícula.

Las dos variables en un patrón de difracción obtenido por el método de polvos son la posición de los picos, es decir el espacio interplanar ( $d$ ), el cual se puede medir con mucha precisión si es necesario, y la intensidad relativa.

Para poder hacer un seguimiento de las fases presentes y de los cambios que pueda tener el material en las diferentes etapas del proceso de preparación de los compactos, se realizaron análisis de difracción de rayos X por el método de polvos. El equipo utilizado es un Difractómetro Siemens D500 con 30 kV, y 20 mA; la velocidad de barrido es de  $2^\circ 2\theta/\text{min}$ , con radiación  $\text{CuK}\alpha$ . La información obtenida se procesó con un software DIFFRACT-AT V3.2 by SOCABIM 1993.

La preparación de muestras para este análisis es la misma que se hace para la observación al microscopio de barrido, es decir, la superficie que se va a analizar debe estar pulida a espejo, se debe tener especial cuidado en que las caras de la muestra sean paralelas para evitar interferencias en las señales colectadas.

Las muestras que se sometieron a esta prueba son: los polvos de zinalco y los de cada uno de los compuestos Zinalco-5% alúmina, Zinalco-7% grafito y Zinalco-5% hidroxiapatita, así como los compactos sin sinterizar y sinterizados de cada uno de estos materiales.

### **2.2.3 Densidad.**

Aunque la forma de la partícula es muy importante en el proceso de metalurgia de polvos, normalmente ésta no se determina o se especifica directamente. La forma de la partícula no es un factor fácil de medir y es casi imposible de cuantificar. La norma ISO 3252 muestra un número de formas que se encuentran comúnmente bajo los

nombre de acicular, globular, irregular, hojuela, esferoidal y otras. La forma de la partícula influye sobre la densidad de empaquetamiento de los polvos, y éste es un factor que sí se puede medir.

Se define la densidad de un metal en polvo, como el peso de éste por unidad de volumen expresado en gramos por centímetro cúbico ( $\text{g/cm}^3$  ó  $\text{g/cc}$ ). La densidad de un polvo metálico depende de la densidad del material fundido y es afectada considerablemente por el tamaño de partícula; frecuentemente la densidad de una pieza preparada a partir de polvos se controla mezclando partículas de diferentes tamaños

Para la medición de la densidad de los compactos de zinc y de los compuestos zinc-cerámica preparados por metalurgia de polvos, se determinó el peso en gramos de cada una de las muestras con ayuda de una balanza analítica y se utilizó un vernier para determinar las dimensiones de los cilindros.

#### **2.2.4 Dureza.**

La prueba de dureza mide la resistencia de un material a la penetración de un punzón o cuchilla.

La dureza implica la resistencia a la deformación; en el caso de los metales, ésta es una medida de la resistencia a la deformación permanente o plástica. Existen varias técnicas para la medición de la dureza, éstas pueden ser estáticas como las escalas Rockwell, Brinell, Knoop, Vickers o bien pueden ser medidas dinámicas.

En las pruebas estáticas, el indentador es generalmente una esfera, pirámide o cono (según el tipo de dureza) hecho de un material mucho más duro que el que se prueba. La carga se aplica al oprimir lentamente el indentador, perpendicularmente a la superficie de prueba, por un período determinado. Se puede calcular un valor empírico de dureza, conociendo la carga aplicada y el área de la

sección transversal o la profundidad de la impresión. Estas pruebas no se hacen cerca del borde de la muestra o cerca de otra penetración ya existente. La distancia mínima para efectuar una nueva indentación es de tres veces el diámetro de la impresión anterior. El grueso de la probeta debe ser, por lo menos 10.5 veces la profundidad de la impresión.

Las pruebas de dureza producen deformación plástica en el material y la afectan todas las variables que influyen en la deformación plástica. En aquellos materiales que muestran características similares de endurecimiento por trabajo mecánico, existe una válida correlación entre la dureza y la resistencia máxima a la tensión. Debido a que la prueba de dureza puede hacerse muy fácilmente y la información obtenida se evalúa inmediatamente, además de su carácter no destructivo, ésta es una prueba que se emplea frecuentemente para control de calidad en producción.

En este trabajo se utilizó un durómetro marca Misawaseki SeisaKushi y la escala de dureza Rockwell F, en esta escala de dureza se utiliza una punta con una esfera de 1/16 de pulgada y una carga de 60 Kgf.

### **2.2.5 Pruebas mecánicas.**

La selección de un material para una aplicación estructural específica, depende principalmente de sus propiedades mecánicas, tales como resistencia a la tensión o a la compresión, dureza y ductilidad [4, 51, 52].

Las propiedades de las partes sinterizadas de interés en ingeniería son, para la mayoría, las mismas que para los componentes del metal forjado y en muchos aspectos las pruebas que se usan para determinar su capacidad para el uso deseado o para asegurar la concordancia con una especificación establecida, son idénticas. Sin embargo, hay ciertas diferencias originadas de dos características de

las piezas preparadas por metalurgia de polvos: son porosas y son pequeñas [44].

Los materiales que presentan microfisuras o bien poros, son a menudo débiles a la tensión ya que el esfuerzo de tensión ayuda a la propagación de grietas o fisuras que estén orientadas perpendicularmente al eje de la fuerza aplicada. Estos materiales muestran una baja resistencia a la tensión y ésta generalmente varía de una muestra a otra. Sin embargo, esos mismos materiales pueden tener alta resistencia en compresión. Para la región plástica los diferentes esfuerzos y deformaciones se definen como [51, 52]:

$$\text{Esfuerzo ingenieril o nominal} = \sigma_n = \frac{P}{A_0} \quad (3)$$

donde P representa la carga y  $A_0$  es el área de sección transversal original.

$$\text{Deformación real} = \epsilon_t = \int_{l_0}^l \frac{dl}{l} = \ln \left( \frac{l}{l_0} \right) \quad (4)$$

donde  $l$  es la longitud final de la muestra y  $l_0$  es la longitud original.

El esfuerzo en que se inicia el deslizamiento entre planos cristalinos es el punto que delimita los comportamientos elástico y plástico. El **esfuerzo de fluencia** es aquel en que el deslizamiento se hace notorio e importante [4, 51, 52].

Si se diseña un componente que deba soportar una fuerza durante su uso, se debe asegurar que no se deforme plásticamente. Por esto debe seleccionarse un material que tenga un alto punto de fluencia o agrandar el componente lo suficiente para que la fuerza aplicada produzca un esfuerzo por debajo del esfuerzo de fluencia. Por otra parte, al fabricar piezas o componentes mediante algún proceso de deformación, el esfuerzo aplicado debe exceder el punto de fluencia para producir un cambio permanente en la forma del material. Como

podemos observar, el esfuerzo de fluencia es un valor crítico para caracterizar el comportamiento mecánico de un material y por esta razón lo utilizaremos como indicador para el estudio del comportamiento mecánico de los compuestos que se prepararon en este trabajo.

En algunos materiales, el esfuerzo de fluencia no se detecta con facilidad, por lo que es necesario determinar un **esfuerzo de fluencia convencional**, es decir, a partir de la gráfica de esfuerzo-deformación se establece una deformación permanente, en nuestro caso consideramos un **0,2%** o bien **0,002 mm/mm**, como la deformación permisible sin que se altere el comportamiento del componente [4].

La pruebas de compresión en materiales superplásticos no han sido tan ampliamente estudiadas como las pruebas de tensión [28,40] a pesar de que el comportamiento en compresión es de suma importancia cuando se consideran las condiciones para el procesamiento del material. Algunos resultados indican que si se consideran con cuidado los efectos de fricción, los resultados en compresión se pueden sobreponer a los datos de tensión [28,54-58].

Los criterios de von Mises o de energía de distorsión y de Tresca o de máximo esfuerzo cortante [51, 52], que se aplican para establecer la cedencia en láminas se basan en tres suposiciones básicas que son: (1) isotropía, (2) comportamiento idéntico en cedencia para tensión y compresión, y (3) en que no hay dependencia de la cedencia con la componente hidrostática del estado de esfuerzos. Se han hecho modificaciones al criterio de von Mises para considerar la anisotropía. En metales recocidos la segunda suposición es razonable, pero en polímeros y en piezas preparadas por metalurgia de polvos puede haber diferencias apreciables entre el esfuerzo de fluencia en tensión y compresión. Cuando hacemos pruebas de compresión sobre piezas preparadas por metalurgia de polvos, no podemos despreciar arbitrariamente los efectos de la fricción en el cálculo del esfuerzo de fluencia.

Para describir la fractura de un material frágil como la roca, en donde la resistencia en compresión excede la resistencia en tensión, Mohr uso una teoría similar al criterio de cedencia de Coulomb para la deformación plástica de arena, en este criterio se considera que partículas de arena densamente empacadas difícilmente resbalan unas sobre otras. Así, el criterio de cedencia de Coulomb establece que el esfuerzo cortante para que la cedencia ocurra sobre cualquier plano en el material, incrementa linealmente con el esfuerzo normal a este plano, esto queda descrito con la ecuación (5).

$$\tau = \tau_c + \mu \sigma_n \quad (5)$$

donde:  $\tau_c$  es el esfuerzo cortante crítico, conocido como la cohesión del material,  $\mu$  es el coeficiente de fricción y  $\sigma_n$  es el esfuerzo de compresión normal al plano de corte.

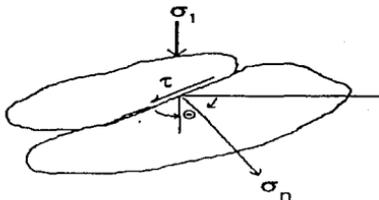


Figura 2.5 Criterio de cedencia de Coulomb aplicado a dos partículas que se someten a una prueba de resistencia a la compresión.

La figura 2.5 ilustra el criterio de cedencia de Coulomb, para el caso en que se aplica una carga uniaxial. Si hay cedencia sobre un plano cuya normal hace un ángulo  $\theta$  con el esfuerzo de compresión  $\sigma_1$ , entonces se puede escribir  $\sigma_n = \sigma_1 \cos^2 \theta$  y  $\tau = \sigma_1 \sin \theta \cos \theta$  [51].

Sustituyendo estos valores en la ecuación (5), el criterio de cedencia de Coulomb se puede escribir como

$$\sigma_1 \sin\theta \cos\theta = \tau_c + \mu \sigma_1 \cos^2 \theta \quad (6)$$

Con este criterio no solo se define el estado de esfuerzos para el cual ocurrirá cedencia, sino que también se determina la dirección  $\theta$  respecto al plano normal a la superficie de las partículas.

## **CAPITULO 3. PRESENTACIÓN DE LOS RESULTADOS.**

### **3.1 CARACTERÍSTICAS DE LOS POLVOS.**

Fue necesario hacer la caracterización por separado de cada uno de los materiales en polvo, para posteriormente poder detectar los cambios que sufran estos como consecuencia de los procesos de molienda, mezclado, consolidación, sinterización y deformación en compresión.

#### **3.1.1 Zinalco en polvo.**

##### **Forma y distribución de tamaños.**

El polvo que se obtuvo después de la molienda se tamiza de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 2.1.1. Con ayuda del MEB se observó que las partículas de zinalco en polvo presentan forma de hojuela con una superficie rugosa y con surcos; esta superficie característica se obtiene durante el proceso de preparación de la limadura y se conserva aún después del proceso de molienda como se muestra en la fotografía 1. Durante el proceso de molienda se logra una reducción en el tamaño de las partículas de limadura, la cantidad de surcos sobre su superficie aumenta como consecuencia de los procesos de fractura y soldadura que se presentan durante la misma.

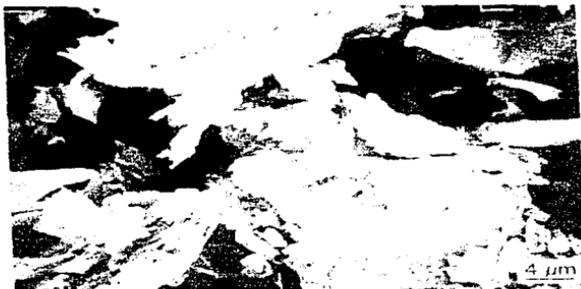




**Fotografía 1.** El zinc en polvo tiene forma de hojuela con surcos y una superficie rugosa.



**Fotografía 2.** Cúmulos de alúmina en polvo con un diámetro aproximado de 10  $\mu\text{m}$ .



Fotografía 3. Laminillas de grafito.



Fotografía 4. Agregados de hidroxiapatita en polvo con un tamaño promedio de 10 μm.



Fotografía 5. Polvos del compuesto Zinalco-5% alúmina (Z5A).



Fotografía 6. Zinalco-7% grafito (Z7G).



Fotografía 7. Zinlco-5% hidroxiapatita. Los surcos no se llenan por completo con la cerámica.

### 3.1.2 Características de las cerámicas en polvo.

Se utilizó  $\gamma$ -alúmina en polvo cuyo tamaño de partícula es de  $0,05 \mu\text{m}$ . Esta cerámica forma agregados de partículas de aproximadamente  $10 \mu\text{m}$  de diámetro como se muestra en la fotografía 2. Su difractograma de rayos X muestra bandas anchas de baja intensidad que indican poca cristalinidad. Los picos característicos que corresponden a las reflexiones de mayor intensidad se encuentran en ángulos  $2\theta$  de aproximadamente  $46$  y  $66,8$ .

El grafito forma "placas" o laminillas como se puede apreciar en la fotografía número 3; éstas tienen una amplia distribución de tamaños que varía desde  $0,05\mu\text{m}$  hasta aproximadamente  $25\mu\text{m}$ . Su difractograma de polvos, muestra picos mucho más angostos y definidos que los de la alúmina, lo cual indica mayor cristalinidad. Las reflexiones de mayor intensidad se presentan en ángulos  $2\theta$  de  $26, 54$

y 44. Se usó la reflexión en  $2\theta=26$  para caracterizar al grafito dentro del compuesto Z7G.

La hidroxiapatita que se utiliza [50] forma agregados, cuyo tamaño promedio es  $10\ \mu\text{m}$  como se muestra en la fotografía 4. Esta cerámica es cristalina y presenta un patrón de difracción de rayos X complejo. Sus reflexiones características se encuentran en ángulos  $2\theta$  de 26, 32, 33 y 50. El conjunto de picos entre 25 y 35 fue el que se usó para caracterizar a esta cerámica dentro del compuesto.

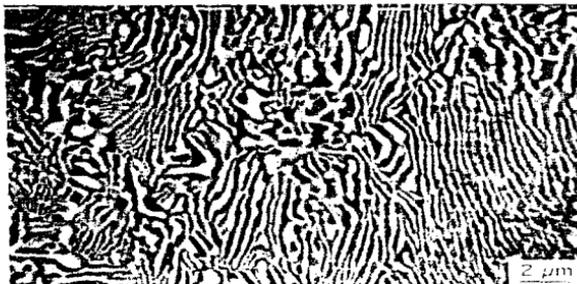
### 3.1.3 Características de las mezclas en polvo.

Al mezclar el zinalco en polvo con la alúmina se pudo observar que debido a la diferencia en tamaño, la cerámica penetró en los surcos del zinalco en polvo y los llenó cubriendo totalmente su superficie, fotografía 5. Un efecto similar se presentó en los compuestos con grafito y con hidroxiapatita como se puede ver en las fotografías 6 y 7.

Después de preparar las mezclas zinalco-cerámica, se efectuó un análisis por difracción de rayos X, los difractogramas obtenidos para los diferentes compuestos no mostraron ningún cambio durante el proceso de mezclado y homogeneización de los polvos.

### 3.2 ZINALCO EN POLVO CONSOLIDADO (ZINALCO M/P). ANTES Y DESPUÉS DE LA SINTERIZACION.

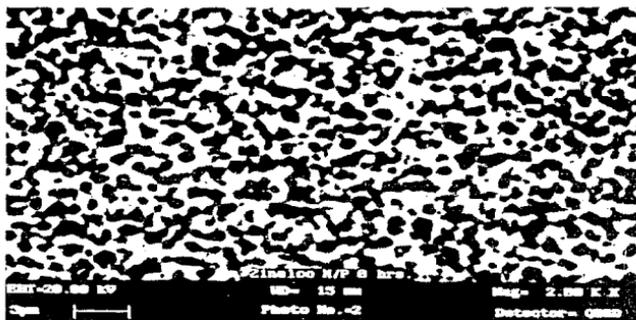
Se estudiaron los cambios en la microestructura, la densidad y la dureza del zinalco en polvo procesado mediante técnicas de metalurgia de polvos (zinalco M/P) antes y después de la sinterización. Se estudió también el comportamiento del zinalco M/P en pruebas de resistencia a la compresión variando la rapidez de deformación y el tiempo de sinterización.



Fotografía 8. Microestructura del zinc extruido del cual se partió para la preparación del zinc en polvo.



Fotografía 9 Microestructura del Zinc en polvo consolidado sin sinterizar; se observan regiones con perlita fina y otras con estructura de granos finos, se puede ver también los bordes entre las partículas de polvo.



Fotografía 10. En este acercamiento observamos los granos equiaxiales que se forman al romperse las laminillas de perlita por efecto de la molienda.



Fotografía 11. Microestructura de las pastillas de zinalco en polvo consolidado y sinterizado 80 horas a 200°C en atmósfera de aire.

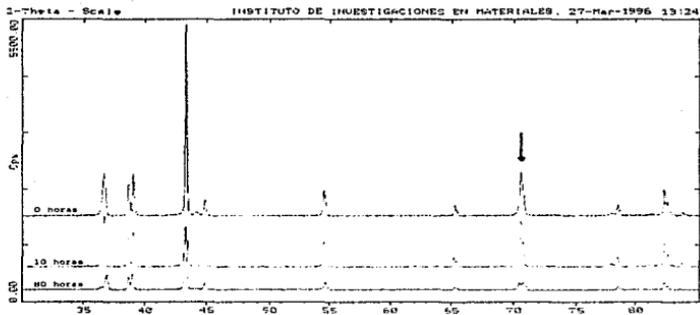
### **3.2.1 Microestructura del material consolidado.**

El zinalco extruido del cual se parte tiene una microestructura de perlita fina formada por láminas alternadas de fase  $\alpha$  (oscuras) y fase  $\eta$  (claras), como se ve en la fotografía 8. Los cilindros de zinalco M/P sin sinterizar presentan una microestructura que contiene pequeñas zonas de perlita inmersas en un microestructura de granos finos como se muestra en la fotografía 9. En la fotografía 10 se muestra la amplificación de una zona con microestructura de granos finos en el zinalco M/P sin sinterizar; el tamaño promedio de estos granos es de aproximadamente 800 nm.

Durante las primeras horas de sinterización, la microestructura del zinalco M/P es similar a la que se presenta en la fotografía 9. La microestructura representativa observada en las muestras de zinalco M/P sometidas a sinterización durante períodos de 20 horas o mayores, se muestra en la fotografía 11.

### **3.2.2 Difracción de rayos X del zinalco M/P sinterizado.**

Se hicieron pruebas de difracción de rayos X sobre cada una de las muestras compactadas y sinterizadas. La figura 3.2 presenta los patrones de difracción de las muestras sinterizadas durante 10 y 80 horas, comparados con el del zinalco M/P sin sinterizar. Las fases presentes en todos los casos son  $\alpha$ ,  $\eta$  y  $\tau'$ . La curva superior de la figura 3.2 corresponde al zinalco M/P sin sinterizar, se puede ver que en un ángulo  $2\theta = 70.5$  presenta un solo pico de difracción mientras que después de 10 horas de sinterización (curva intermedia) pudimos distinguir la presencia de un segundo pico; después de 80 horas de sinterización (curva inferior) es más evidente la presencia de un doblete.



**Figura 3.2** Patrones de difracción de rayos X para el zinc en polvo consolidado, variando el tiempo de sinterización.

### 3.2.3 Variación de la densidad y la dureza del zinc M/P con la sinterización.

La densidad promedio del zinc M/P antes de la sinterización es de  $5,00 \pm 0,02$  g/cc, al compararla con la densidad del zinc extruido original que es de 5,4 g/cc, encontramos que los cilindros presentan una porosidad de aproximadamente el 7% como se indicó en la tabla 2.1.

La densidad presenta un ligero aumento con el tiempo de sinterización como se observa en la figura 3.3. Las barras verticales indican el intervalo de confianza, éste se calculó tomando en cuenta el

número de muestras medido en cada caso y considera un nivel de confianza del 95% [53], como se explica en la sección 2.1.2.

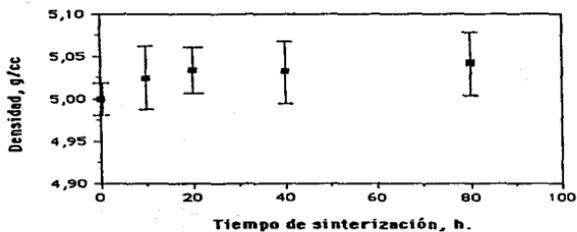


Figura 3.3 Densidad de los cilindros de zincalco en polvo en función del tiempo de sinterización.

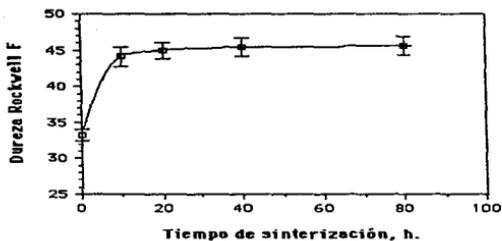


Figura 3.4 Dureza Rockwell F en función del tiempo de sinterización para las muestras de zincalco en polvo consolidado.

La dureza Rockwell F (DRF) del zinalco M/P sin sinterizar tiene un valor de  $33 \pm 1RF$ , este número de dureza aumenta hasta un valor aproximado de  $44 \pm 2RF$  cuando se sinterizan las muestras durante 10 horas y para períodos de sinterización mas largos se observa un aumento muy pequeño en el número de dureza. Los resultados de la variación de dureza Rockwell F en función del tiempo de sinterización se muestran en la figura 3.4

#### 3.2.4 Prueba de resistencia a la compresión.

Se efectuaron pruebas de resistencia a la compresión para analizar el comportamiento mecánico del zinalco en polvo consolidado, en función del tiempo de sinterizado y de la rapidez de deformación del material.

Primero se estudió el efecto de la rapidez de deformación sobre el esfuerzo de fluencia convencional que también recibe el nombre de esfuerzo de fluencia 0,2% del material, los valores de rapidez de deformación utilizados son  $1 \times 10^{-4}$ ;  $5 \times 10^{-4}$ ;  $2,5 \times 10^{-3}$ ;  $1,2 \times 10^{-2}$  y  $1,2 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ , estos corresponden a las velocidades del cabezal: 0,05; 0,2; 1,0; 5,0 y 50 mm./min. respectivamente. Posteriormente se revisa el efecto del tiempo de sinterizado sobre la respuesta del zinalco M/P en la prueba de compresión y finalmente se estudia el efecto de la rapidez de deformación sobre muestras de zinalco M/P sinterizadas 20 horas a 200°C.

Las muestras de zinalco M/P y de cada uno de los compuestos zinalco-cerámica se deforman plásticamente pasando de cilindros con una altura promedio de 8 mm. a discos de aproximadamente 2 mm. de espesor, es decir, se alcanza una deformación real en la mayoría de las muestras de aproximadamente 139%. En la fotografía 12 se comparan los discos obtenidos después de la prueba de resistencia a la compresión con los cilindros sin deformar. La altura de 2 mm. es un valor límite que se fija para protección del equipo. Se observa un

ligero agrietamiento en los bordes de las muestras, pero el único que presenta fractura es el compuesto zinalco-7% grafito.



**Fotografía 12.** Cilindros de zinalco preparado por metalurgia de polvos y de los compuestos zinalco-cerámica deformados por compresión, comparados con cilindros sin deformar.

#### **Prueba de compresión del zinalco M/P sin sinterizar.**

La curva inferior de la figura 3.5 muestra la variación del logaritmo del esfuerzo de fluencia convencional ( $\sigma_{0.2\%}$ ) en función del logaritmo de la rapidez de deformación ( $\dot{\epsilon}$ ) para las muestras de zinalco en polvo consolidadas sin sinterizar que se sometieron a una prueba de resistencia a la compresión a temperatura ambiente. La curva superior de la misma figura muestra la variación de la deformación real del material, expresada en por ciento, como función de la rapidez con que se efectúa la prueba de compresión, esta curva muestra parecido con las que se presentan en la figura 1.4(a) del capítulo uno.

El diámetro original de los cilindros varía después de la compresión, aumentando de 9,8 mm. a 21,0; 19,3 y 18,8 mm. para las muestras probadas con  $1,1 \times 10^{-4}$ ;  $5,0 \times 10^{-4}$  y  $2,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  respectivamente. Los discos que se comprimieron con una rapidez de deformación alta presentan bordes más agrietados que las muestras comprimidas lentamente.

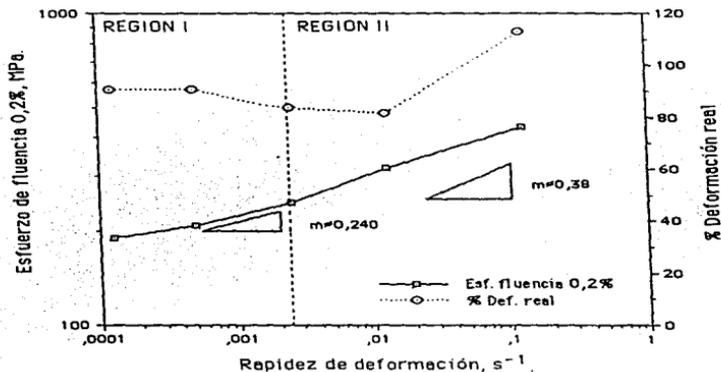


Figura 3.5 Logaritmo del esfuerzo de fluencia (curva inferior) y deformación real (curva superior) en función del logaritmo de la rapidez de deformación para la compresión a temperatura ambiente de muestras de zinc M/P, sin sinterizar.

### Prueba de compresión del zincalco M/P sinterizado.

La figura 3.6, muestra los resultados del esfuerzo de fluencia convencional y de la cantidad de deformación real en función del tiempo de sinterización para las muestras de zincalco M/P, éstas se comprimieron a temperatura ambiente manteniendo una rapidez de deformación constante de  $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

Se observó que el zincalco M/P se fragiliza con la sinterización, es decir, al efectuar la prueba de compresión sobre las muestras sinterizadas se forman discos de aproximadamente 2 mm. de altura igual que para las muestras sin sinterizar, sin embargo, los bordes de los cilindros sinterizados se agrietan más y en algunos casos se fracturan por lo que se observa una disminución en el diámetro relativo de los mismos y también en el esfuerzo de fluencia.

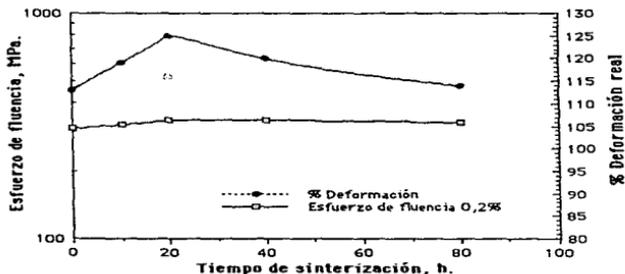


Figura 3.6 Variación de la deformación real y del  $\sigma_{0,2\%}$  en función del tiempo de sinterización de las muestras de zincalco M/P, comprimidas a temperatura ambiente con una rapidez de deformación de  $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

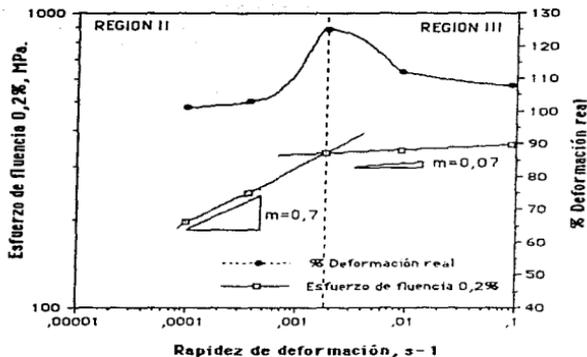


Figura 3.7 Efecto de la variación en la rapidez de deformación durante las pruebas de compresión a temperatura ambiente para zincalco M/P sinterizado 20 horas a 200 C.

**Prueba de resistencia a la compresión del zincalco M/P sinterizado 20 horas a 200°C, variando la rapidez de deformación.**

En la figura 3.6 se observó un máximo en la deformación real de las muestras que se sinterizaron 20 horas a 200 C y posteriormente se probaron en compresión a temperatura ambiente. Se estudió el efecto de la rapidez de deformación en la prueba de resistencia a la compresión de zincalco M/P sinterizado durante 20 horas; la figura 3.7 muestra el comportamiento del logaritmo del esfuerzo de fluencia en función del logaritmo de la rapidez de deformación (curva inferior). De la gráfica se determinó el coeficiente de sensibilidad a la rapidez de deformación  $m$ , éste tiene un valor de aproximado de 0,7 para valores

de rapidez a la deformación  $\leq 2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Cuando se trabaja con una rapidez de deformación mayor que este valor, el coeficiente de sensibilidad  $m$  disminuye hasta un valore de aproximadamente 0,07. La curva superior muestra la deformación real calculada considerando únicamente la diferencia en altura de los cilindros, no se consideran ni el diámetro de los mismos, ni la cantidad de fracturas que se presentaron.

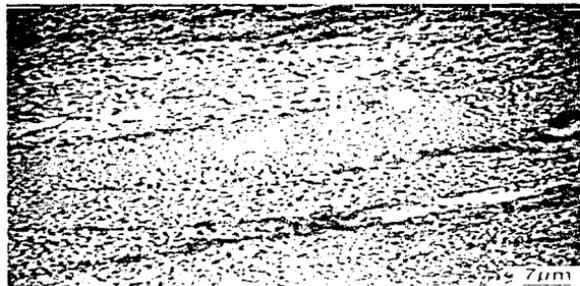
#### **Microestructuras observadas después de la prueba de compresión.**

##### **Zinalco M/P sin sinterizar.**

Al observar el corte transversal de los discos obtenidos después de la prueba de compresión encontramos que la microestructura es muy similar en todas las muestras independientemente de la rapidez de deformación que se utilizó durante la prueba de compresión. Los granos de las fases presentes se orientan en la dirección perpendicular al eje de aplicación del esfuerzo dando origen a regiones alargadas en forma de bandas. Dentro de estas bandas, los granos finos fase  $\alpha$  que formaban la microestructura original se unen por deslizamiento entre bordes de grano, como se puede apreciar en la fotografía 13, formando regiones alargadas de fase  $\alpha$ .

##### **Zinalco M/P sinterizado.**

Las muestras sinterizadas de zinalco M/P también presentan formación de bandas dentro de su microestructura. Las muestras sinterizadas durante periodos menores a 20 horas y comprimidas a temperatura ambiente manteniendo una rapidez de deformación constante de  $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ; presentaron una microestructura muy similar a la observada en la fotografía 13.



Fotografía 13. Microestructura del Zinco en polvo consolidado sin sinterizar, sometido a una prueba de resistencia a la compresión bajo una rapidez de deformación de  $0,1 \text{ s}^{-1}$ .



Fotografía 14. Corte transversal de una pastilla de zinco en polvo consolidado, sinterizada 40 horas a  $200^\circ \text{C}$  y comprimida con una rapidez de deformación de  $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

La muestras sinterizadas durante períodos mayores a 20 horas y probadas en compresión en las mismas condiciones que las anteriores, presentaron una microestructura en donde las bandas están menos marcadas que las observadas en períodos cortos de sinterización; la microestructura observada en la fotografía 14 corresponde a una muestra sinterizada durante 40 horas a 200°C y comprimida a temperatura ambiente con una rapidez de deformación de  $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , y es representativa de las muestras sinterizadas durante períodos mayores a 20 horas.

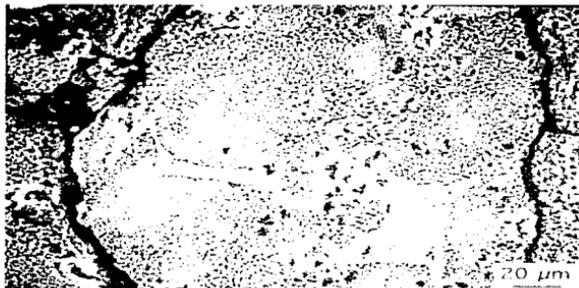
La microestructura que se observo en las muestras sinterizadas 20 horas y probadas en compresión variando la rapidez de deformación, es una estructura de bandas muy similar a la que se describió para las muestras de zinalco M/P sin sinterizar y que se presentó en la fotografía 13.

### 3.3 CARACTERÍSTICAS DE LOS COMPUESTOS ZINALCO-CERÁMICA CONSOLIDADOS.

Para la consolidación de los compuestos Zinalco-Cerámica preparados por metalurgia de polvos se sigue el procedimiento descrito en la sección 2.1.4. La tabla 3.1 resume los porcentajes en peso de las cerámicas en polvo utilizados para cada uno de los compuestos zinalco-cerámica estudiados en este trabajo y las claves con las que nos referiremos a cada uno de ellos.

**Tabla 3.1 Claves asignadas a los compuestos zinalco-cerámica preparados.**

COMPUESTO	CLAVE
zinalco-5% alúmina	Z5A
zinalco-5% hidroxapatita	Z5H
zinalco-7% grafito	Z7G



Fotografía 15. Vista de la cara superior de un cilindro del compuesto ZSA sin sinterizar.



Fotografía 16. Vista de la cara superior de un cilindro del compuesto ZSA sinterizado 80 horas a 200 C.



**Fotografía 17.** Vista de la cara superior de un cilindro del compuesto Z10A sin sinterizar.



**Fotografía 18.** Vista de la cara superior de un cilindro del compuesto Z20A sin sinterizar.



**Fotografía 19.** Vista de la cara superior de un cilindro del compuesto Z7G sin sinterizar.



**Fotografía 20.** Vista de la cara superior de un cilindro del compuesto Z7G sinterizado 80 horas a 200°C.



Fotografía 21. Vista de la cara superior de un cilindro del compuesto ZSH sin sinterizar.



Fotografía 22. Vista de la cara superior de un cilindro del compuesto ZSH sinterizado 80 horas a 200 C.

### **3.3.1 Microestructura de los compuestos zinalco-cerámica antes y después de la sinterización.**

Las fotografías 15 a la 22 mostraron las microestructuras características de los diferentes compuestos zinalco-cerámica, antes y después de la sinterización. El compuesto Z5A muestra partículas de zinalco que mantienen su microestructura y están rodeadas de alúmina; por el compuesto Z7G se observa que algunas partículas de zinalco mantienen su microestructura, mientras que en otras esta se ve alterada debido a la entrada del grafito (ver partículas marcadas con una A en las fotografías 19 y 20). En el compuesto Z5H se observan partículas que forman una estructura diferente a la observada para el zinalco M/P, debido a la entrada de la cerámica.

### **3.3.2 Difracción de rayos X de los compuestos.**

Los difractogramas del compuesto Z5A antes y después de la sinterización presentan los mismos picos de difracción observados para el zinalco M/P solo. Los picos de difracción de mayor intensidad correspondientes a la alúmina, descritos en la sección 3.1.2, son difíciles de distinguir dentro del compuesto Z5A, debido a la diferencia en intensidad con respecto a los del zinalco; estos difractogramas no presentan ningún cambio apreciable.

Para los compuestos Z7G y Z5H, los difractogramas de rayos X de polvos presentan los picos de difracción característicos de cada una de las cerámicas, como se describe en la sección 3.1.2 además de los picos de difracción característicos del zinalco y no muestran ningún cambio importante.

### 3.3.3 Densidad de los compuestos zinalco-cerámica.

La densidad de cada uno de estos compuestos en función del tiempo de sinterizado, se muestra en la figura 3.8. Los valores obtenidos para cada uno de los compuestos se comparan con los del zinalco preparado por metalurgia de polvos. La densidad del zinalco M/P es mayor que la de los diferentes compuestos en todos los periodos de sinterización. El compuesto Z5H tiene mayor densidad que los compuestos Z5A Y Z7G, estos dos últimos compuestos tienen aproximadamente la misma densidad.

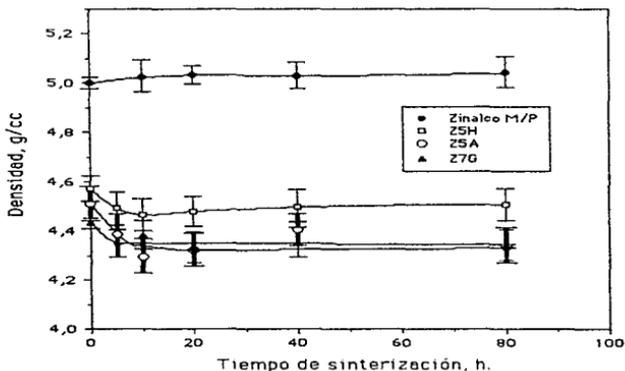


Figura 3.8 Densidad de los compuestos Zinalco-Cerámica en función del tiempo de sinterizado, comparada con la del zinalco M/P.

### 3.3.4 Dureza de los compuestos zinalco-cerámica.

En la figura 3.12 observamos que el compuesto zinalco-7% grafito presenta un aumento muy grande en la dureza, seguida en orden decreciente de los valores para los compuestos Z5H, Z5A y finalmente para la matriz metálica de zinalco M/P. La dureza para el zinalco M/P y para los compuestos Z5A Y Z5H, presenta un aumento de aproximadamente 10 unidades en las primeras horas de sinterizado, después se mantiene prácticamente constante. El compuesto Z7G tiene un comportamiento diferente, presenta un ligero aumento en las primeras 10 horas de sinterizado y a partir de este tiempo disminuye ligeramente; el compuesto Z7G se comportó frágilmente

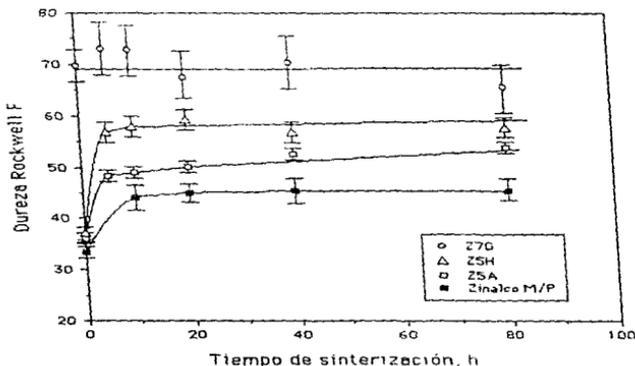


Figura 3.12 Dureza Rockwell F en función del tiempo de sinterizado para los compuestos Zinalco-Cerámica, comparada con la dureza de la matriz metálica de Zinalco en polvo consolidada.

### 3.3.5 Resistencia a la compresión de los compuestos zinalco-cerámica.

Los cilindros preparados con los polvos de los compuestos Z5A, Z5H y Z7G consolidados y sin sinterizar, se sometieron a pruebas de resistencia a la compresión variando la rapidez de deformación; los valores de rapidez de deformación utilizados son:  $1,0 \times 10^{-4}$ ,  $4,0 \times 10^{-4}$  y  $2,0 \times 10^{-3}$  s<sup>-1</sup>.

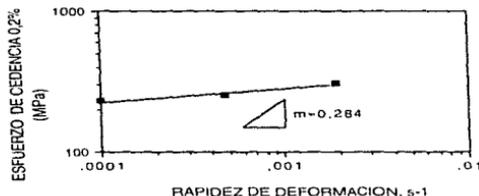


Figura 3.10 Esfuerzo de fluencia convencional en función de la rapidez de deformación para el compuesto Z5A sin sinterizar.

En la figura 3.10 se muestran los resultados del esfuerzo de fluencia 0,2% en función de la rapidez de deformación para el compuesto zinalco-5% alúmina (Z5A) sin sinterizar. El valor del exponente de sensibilidad a la rapidez de deformación para este compuesto es de aproximadamente 0,284 en esta región de valores bajos de rapidez a la deformación. Este valor está muy cerca del límite inferior de  $m$  para la región en la que se considera comportamiento superplástico [28,29,35].

La figura 3.11 muestra los valores obtenidos para el esfuerzo de fluencia 0,2% en función de la rapidez de deformación del compuesto Zinalco-5% hidroxiapatita (Z5H) sin sinterizar. El valor del exponente de sensibilidad a la rapidez de deformación  $m$  para este compuesto es de 0,378; este valor cae dentro del intervalo de valores de  $m$  en los

que se considera que un material se comporta superplásticamente y es muy parecido al que se obtiene para el zinalco sin refuerzo cerámico en la región II de esta curva, ver figura 3.5.

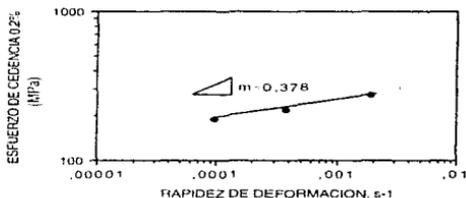


Figura 3.11 Esfuerzo de fluencia convencional en función de la rapidez de deformación para el compuesto ZSH sin sinterizar.

Los cilindros del compuesto Zinalco-7% grafito se fracturan en la región elástica durante la prueba de resistencia a la compresión, lo cual implica una alta fragilidad.

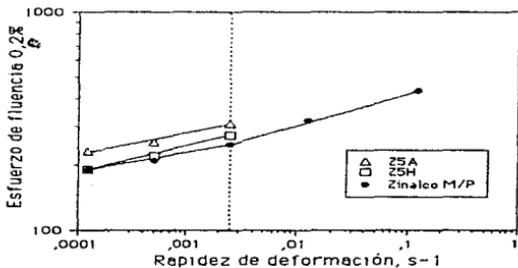


Figura 3.12 Logaritmo  $\sigma_y$  en función del logaritmo de la rapidez de deformación para ZSH, ZSA y zinalco M/P. sin sinterizar.

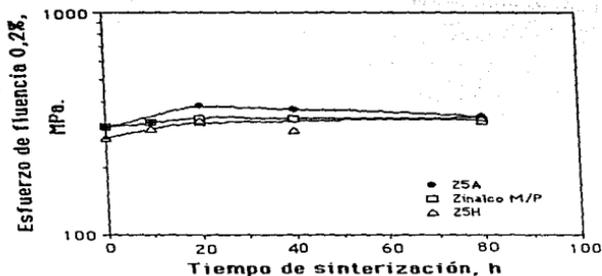


Figura 3.13 Esfuerzo de fluencia convencional en función del tiempo de sinterizado para los compuestos Z5H y Z5A comparados con el zinco M/P. La prueba se efectuó a temperatura ambiente con una rapidez de deformación de  $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

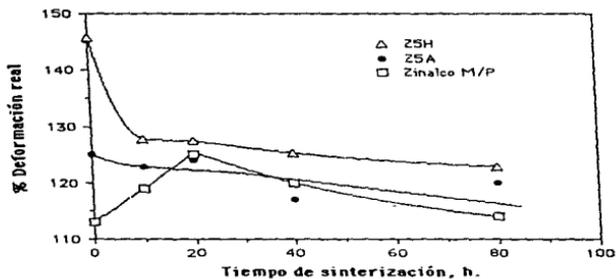


Figura 3.14 Porcentaje de deformación real en función del tiempo de sinterizado para los compuestos Z5H y Z5A comparados con el zinco M/P. La prueba se efectuó con una rapidez de deformación de  $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

La figura 3.12 muestra los valores del esfuerzo de fluencia 0,2% en función de la rapidez de deformación para los compuestos estudiados comparados con los de la matriz metálica zinalco preparado por metalurgia de polvos.

En la figura 3.13 se observa que el esfuerzo de fluencia 0,2% en función del tiempo de sinterizado para los compuestos Z5A y Z5H.

La figura 3.14 muestra los resultados de la deformación real como función del tiempo de sinterizado.

### **3.3.6 Fractografías.**

La fractura de un material está acompañada de la acción de uno o más mecanismos microscópicos de fractura. Los términos dúctil y frágil, describen la cantidad de deformación plástica macroscópica que precede a la fractura.

Las fracturas dúctiles se caracterizan por la ruptura o desgarre del metal acompañada de una gran cantidad de deformación plástica y desprendimiento considerable de energía.

Las fracturas frágiles se caracterizan por una propagación rápida de grietas con menos desprendimiento de energía que las dúctiles y sin deformación plástica apreciable. De acuerdo a la trayectoria de fractura encontramos dos grupos principales de fracturas:

- a. Fracturas transgranulares; a través de los granos.
- b. Fracturas intergranulares; entre los granos.



**Fotografía 23.** Vista del borde de un disco de zincado M/P sin sinterizar, obtenido después de la prueba de compresión utilizando una rapidez de deformación de  $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .



**Fotografía 24.** Vista del borde de un disco de zincado M/P sinterizado 80 horas a  $200^\circ \text{C}$ , obtenido después de la prueba de resistencia a la compresión, utilizando una rapidez de deformación de  $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

### **Zinalco M/P.**

Los discos de zinalco M/P sin sinterizar, obtenidos después de las pruebas de resistencia a la compresión presentan fracturas sólo en los bordes de los mismos. Se observa que las partículas de zinalco en polvo que originalmente tenían forma de hojuela acanalada (fotografía 1), después de la prueba de compresión presentan un aspecto de laminillas, como se observa en la fotografía 23. La superficie de las partículas en la fractura muestra rasgos de alta ductilidad. El mecanismo de fractura es predominantemente intergranular, conservando las partículas su carácter original de hojuelas.

El efecto de la rapidez de deformación con la que se efectúa la prueba de resistencia a la compresión sobre el tipo de fractura de la muestra parece tener que ver con la cantidad y tamaño de las grietas que se observan, es decir, cuando la prueba se efectúa con una rapidez de deformación baja se observa formación de pequeñas grietas en los bordes del disco, con poca cantidad de fracturas. mientras que, cuando se aumenta la rapidez de deformación las grietas se extienden del borde hacia el centro del disco.

El aspecto de laminillas sobrepuestas de las partículas de zinalco en polvo dentro de los discos obtenidos después de la compresión, disminuye en función del tiempo de sinterizado. La superficie de las partículas de polvo ha sufrido deformación dúctil. Como consecuencia del sinterizado, las partículas tienden a unirse por un proceso de difusión del material; se observa agrietamiento, y las partículas de polvo son mas equiaxiales, este efecto se presenta principalmente en aquellas muestras sometidas a largos períodos de sinterizado, ver fotografía 24.

El mecanismo de fractura intergranular sigue siendo el proceso predominante, sobre todo en las muestras de tiempos de sinterizado cortos. Conforme aumenta el tiempo de sinterizado se observa mayor número de superficies planas y brillantes lo cual indica un aumento en el proceso de fractura translaminar.

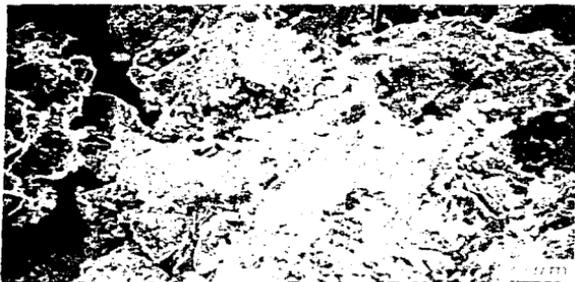
### **Zinalco-5% alúmina (Z5A).**

La presencia de la alúmina en el compuesto favorece un proceso de fractura intergranular en las muestras probadas en compresión. En el compuesto Z5A sin sinterizar las partículas de zinalco en polvo se deforman y presentan un aspecto de laminillas similar al del material sin cerámica. Estas laminillas son ligeramente más gruesas que las de zinalco solo y esto se debe a la presencia de la cerámica. En la fotografía 25 pueden verse las partículas de zinalco rodeadas de alúmina.

Las muestras del compuesto Z5A que se prueban en compresión con baja rapidez de deformación ( $10^{-4}$  s $^{-1}$ ) presentan mayor ductilidad que las que se probaron con rapidez de deformación mayor ( $2 \times 10^{-3}$  s $^{-1}$ ). Las muestras sinterizadas presentan un comportamiento frágil que aumenta con el tiempo de sinterizado. Los discos que se forman se agrietan del borde hacia el centro de la muestra y en las muestras sinterizadas durante 20 horas o más hay fragmentación del material. El proceso de fractura en las muestras sinterizadas es predominantemente intergranular.

### **Zinalco-7% grafito (Z7G).**

Los cilindros del compuesto zinalco-7% grafito presentaron un comportamiento frágil cuando se sometieron a la prueba de resistencia a la compresión. El mecanismo de fractura de este compuesto parece ser predominantemente intergranular y frágil tanto en las muestras sin sinterizar, como en las muestras sinterizadas. Este mecanismo se ve favorecido por la presencia de grafito rodeando a las partículas de zinalco en polvo, ver fotografía 26.



Fotografía 25. Vista de una grieta en el borde de un disco del compuesto Z5A sin sinterizar, obtenido después de la prueba de resistencia a la compresión, utilizando una rapidez de deformación de  $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

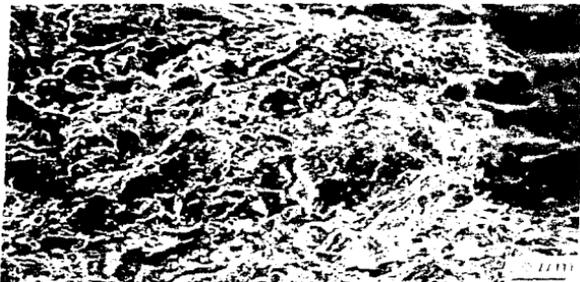


Fotografía 26. Fractura intergranular en un cilindro del compuesto Z7G sin sinterizar, después de la prueba de resistencia a la compresión, utilizando una rapidez de deformación de  $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

### **Zinalco-5% hidroxiapatita (Z5H).**

Las fracturas en el compuesto zinalco-5% hidroxiapatita sin sinterizar muestran superficies con rasgos de alta ductilidad, estos rasgos son más apreciables en los discos obtenidos de las pruebas de resistencia a la compresión efectuadas con una rapidez de deformación de  $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  y menos en los discos que se obtuvieron de las pruebas con rapidez de deformación menor. En la fotografía 27 se puede observar el proceso de fractura intergranular, se ve favorecido por la presencia de cúmulos de cerámica entre las partículas de zinalco, no obstante, se puede ver que las partículas de zinalco en polvo muestran rasgos de deformación dúctil.

Los discos que se obtienen después de las pruebas de resistencia a la compresión de cilindros del compuesto Z5H sinterizados en los diferentes períodos también muestran fracturas de tipo intergranular.



**Fotografía 27.** Fractura en el borde de un disco del compuesto Z5H sin sinterizar; después de la prueba de resistencia a la compresión, utilizando una rapidez de deformación de  $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

## CAPITULO 4 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

### ZINALCO M/P.

El zinalco en polvo que se utilizó para la preparación de los compuestos zinalco-cerámica, se obtuvo a través de un proceso de mollienda mecánica en atmósfera de aire, a diferencia del aluminio en polvo que puede formar compuestos explosivos y por tanto requiere de atmósfera inerte [59-61].

#### a. Cambios observados mediante difracción de rayos X, durante el proceso de mollienda de la limadura de zinalco.

En la curva inferior de los difractogramas de la figura 3.1, observamos que las fases presentes en la limadura de zinalco extruido son  $\alpha$ ,  $\eta$  y  $\epsilon$ . En la sección 1.2, indicamos que las fases estables a temperatura ambiente para esta aleación son  $\alpha$ ,  $\eta$  y  $\tau'$  [12], es decir la fase  $\epsilon$  ( $\text{CuZn}_5$ , hexagonal compacta) presente en la limadura de zinalco extruido se encuentra de manera metaestable a temperatura ambiente y debería transformarse en la fase de equilibrio  $\tau'$  ( $\text{Al}_3\text{Cu}_2\text{Zn}$ , romboedral).

La fase  $\epsilon$  se ha encontrado presente tanto en aleaciones recién preparadas como en aquellas que se han envejecido de manera natural durante períodos muy largos (ca. 5 años) [15]. Las pruebas de difracción no han aportado evidencia de que la fase de equilibrio  $\tau'$  esté presente después de estos largos períodos de envejecimiento natural. Estos resultados indican que la cinética de la transformación natural de la fase  $\epsilon$  a la fase  $\tau'$  es sumamente lenta.

Para explicar los largos períodos de estabilidad de la fase  $\epsilon$ , se considera en primer lugar el gran parecido que existe entre las estructuras cristalinas de  $\epsilon$  y  $\eta$  (ambos tienen una estructura hexagonal compacta). Otro aspecto importante que se debe tomar en cuenta es que las diferencias cristalográficas entre la fase  $\epsilon$  y la matriz de zinc, observadas por difracción de rayos X, son muy pequeñas. Finalmente debemos considerar que en estudios recientes se ha propuesto que la fase  $\epsilon'$ , estable a altas temperaturas, la cual se encuentra dispersa en la fase  $\eta$ , que contiene muy poco aluminio disuelto, se transforma en la fase  $\epsilon'$ , estable a temperatura ambiente, mediante un mecanismo que involucra tanto la migración de aluminio dentro de la fase  $\eta$ , la redisolución de la fase  $\epsilon$  y la difusión de Cu a través de las fases  $\eta$  y  $\alpha$  [15], es decir, las rutas de difusión del aluminio y el cobre son muy largas, lo que dificulta la transformación de la fase  $\epsilon$  a la fase  $\epsilon'$ . Todas estas consideraciones justifican que la fase  $\epsilon$  esté presente en la limadura del zinalco extruido.

Cuando sometemos a la limadura de zinalco extruido a un proceso de molienda, la fase  $\epsilon$  sufre una transformación gradual para formar la fase  $\epsilon'$  como consecuencia de la deformación. En la curva superior de los difractogramas de la figura 3.1 observamos que después de 100 horas de molienda los picos de difracción de la fase  $\epsilon$  desaparecen y sólo se presentan los correspondientes a  $\epsilon'$ . Estos resultados nos indican que las energías elástica y térmica durante la molienda favorecen la difusión del cobre y el aluminio, produciéndose la transformación de la fase  $\epsilon$ , estable a alta temperatura, a la fase  $\epsilon'$ , estable a temperatura ambiente.

#### **b. Microestructura del zinalco en polvo consolidado antes y después de la sinterización.**

En los estudios realizados hasta el momento sobre los cambios en la microestructura del zinalco después de ser sometido a una gran cantidad de deformación dentro de procesos de laminación o de extrusión, se ha observado que la estructura de perlita laminar se

transforma en una microestructura de granos finos [17-20]. Este cambio en la microestructura también se observó en la limadura de zinalco extruido después del proceso de molienda. La fotografía 8 muestra la perlita laminar del zinalco extruido original. En las fotografías 9 y 10 se presenta la microestructura presente en los cilindros de zinalco M/P sin sinterizar.

Las laminillas de fase  $\alpha$  se rompen durante la molienda; éstas tienden a globulizarse, es decir, tienden a formar granos redondeados para disminuir la energía del sistema. En la fotografía 10 se puede observar que algunos granos de fase  $\alpha$  están redondeados, pero la microestructura que predomina está formada por granos finos equiaxiales de fase  $\alpha$  inmersos en fase  $\eta$ .

La formación de esta microestructura de granos finos se puede explicar considerando el parecido que existe entre la distancia interplanar de los planos compactos tanto en la fase  $\alpha$  como en la  $\eta$ ; a partir de los difractogramas de rayos X sabemos que los planos compactos son el (111) para la fase  $\alpha$  con una distancia interplanar de 0,2338 nm y el (002) para la fase  $\eta$ , cuya distancia interplanar es de 0,2473 nm. Este parecido en la distancia que separa los planos compactos de ambas fases, provoca que los granos de fase  $\alpha$  se acomoden intercalándose con granos de fase  $\eta$  y no necesiten formar una esfera o glóbulo para disminuir la energía, lo que origina la estructura de granos finos que se observa en la fotografía 10.

En los difractogramas de las muestras sinterizadas de zinalco M/P que se presentaron en la figura 3.2, se observó que después de la sinterización hay un cambio en el pico de difracción ubicado en un ángulo  $2\theta = 70.5$ , esta reflexión corresponde al plano (110) de la solución sólida rica en zinc dentro del zinalco. En la muestra sin sinterizar (curva superior) se observa un solo pico; después de 20 horas de sinterización (curva intermedia) se logró distinguir la presencia de un segundo pico, que se hace más evidente después de 80 horas de sinterización (curva inferior).

De acuerdo con el diagrama de fases presentado en la figura 1.1, en el zinalco M/P antes de sinterizar (0 horas), la solución sólida rica en zinc está saturada de aluminio, lo que origina un solo pico de difracción. Al sinterizar, mantenemos la aleación en condiciones isotérmicas que propician la difusión de aluminio, éste sale de la fase  $\eta$  y permite el crecimiento de los granos de fase  $\alpha$  y la formación de uniones entre partículas de polvo, como se observó en la fotografía 12. La salida del aluminio de la solución sólida rica en zinc, da lugar a que en el difractograma se pueda ver el doblete característico de las reflexiones de los planos (110) y (103) del zinc en esta región.

Cuando el zinalco M/P se sinteriza, este utiliza la energía térmica proporcionada para promover la transformación de la perlita laminar que no logra transformarse durante la molienda a una estructura de granos finos; a esta transformación le llamamos homogeneización de la microestructura. La energía térmica aportada durante la sinterización, se utiliza también para formar uniones entre las partículas de polvo, mediante difusión de material. Tanto la homogeneización de la microestructura como la difusión, son procesos simultáneos durante las primeras 20 horas de sinterización y no se observa el predominio de uno sobre el otro. Después de periodos de sinterización mas largos, el crecimiento en el tamaño de grano es un proceso más evidente y puede llegar a repercutir de manera importante en las propiedades del material.

**Tabla 4.1 Propiedades de los cilindros de zinalco M/P.**

ZINALCO M/P						
TIEMPO DE SINTERIZACION (h)	DENSIDAD ( $g/cm^3$ )	POROSIDAD (%)	DUREZA RF	$\sigma_y$ (MPa) ( $\dot{\epsilon} = 2 \times 10^{-3} s^{-1}$ )	DEFORMACION REAL (%)	
0	5,00±0,02	7,0±0,5	33±1	309,4	113	
10	5,02±0,07	7,0±0,8	44±3	321,4	119	
20	5,03±0,03	6,9±0,6	45±2	335,7	125	
40	5,03±0,05	6,9±0,8	45±3	335,7	120	
80	5,04±0,07	6,7±0,8	45±3	328,3	114	

### **c. Propiedades de los cilindros de zincolco M/P.**

La tabla 4.1 resume los valores de densidad, porosidad, dureza RF, esfuerzo de fluencia convencional y deformación real para el zincolco M/P antes y después de la sinterización.

#### **Densidad.**

Los valores de densidad del zincolco M/P presentan un pequeño aumento con el tiempo de sinterización, este pequeño aumento se puede atribuir principalmente a la disminución de la cantidad de poros dentro de los cilindros. Sin embargo, no hay un aumento importante de esta propiedad, lo que indica que desde antes del sinterizado se logra una buena compactación de los polvos.

#### **Dureza Rockwell F.**

El valor promedio de la dureza RF de los cilindros de zincolco M/P sin sinterizar es 33RF (aproximadamente 28RB). Este valor es menor que el obtenido para el zincolco extruido original que es de 60RF (=50RB). La disminución en la dureza del zincolco preparado con métodos de metalurgia de polvos respecto a la del zincolco extruido, se debe principalmente a que las partículas de polvo dentro del zincolco M/P forman uniones que no son tan fuertes como las que existen entre los átomos de los metales aleantes (enlace metálico), dentro del material extruido.

La dureza Rockwell F del zincolco M/P, presenta un aumento importante durante las primeras 10 horas de sinterización, alcanzando un valor aproximado de 45RF (=30RB) y después de este período se mantiene prácticamente constante.

Para una aleación de Zn-22% Al-2% Cu, cuya microestructura está constituida completamente por granos finos, se reporta que la

dureza es de 60RB comparada con 52RB para la misma aleación con una microestructura combinada de fase  $\alpha + \eta$  en láminas alternadas y fragmentadas [12]. Podemos decir que la homogeneización de la microestructura del material, repercute en la dureza del mismo.

Considerando los cambios observados en la microestructura del zinalco M/P, durante las primeras horas de sinterización son dos los procesos que podrían ser responsables del aumento en la dureza del zinalco M/P: la formación de uniones entre las partículas de polvo por un proceso de difusión y la homogeneización de la microestructura. Para periodos de sinterización mayores de 20 horas, el crecimiento en el tamaño de grano por difusión de material, parece ser el proceso dominante y no se observa su efecto sobre la dureza, ya que ésta se mantiene prácticamente constante. A pesar de que la dureza aumenta durante la sinterización, los valores que ésta alcanza son menores que los obtenidos para el zinalco extruido. Esto se debe principalmente a la presencia de las fronteras entre partículas de polvo, las cuales impiden una total homogeneización de la microestructura, lo que provoca la disminución en la dureza del zinalco preparado por metalurgia de polvos comparado con el zinalco extruido original.

En resumen, durante las primeras 20 horas de sinterización se da una competencia entre la homogeneización de la microestructura, la formación de uniones entre las partículas y el crecimiento del tamaño de grano. Para períodos de sinterización mas largos, la microestructura se ha homogeneizado en su totalidad y los procesos que predominan son la unión entre partículas y sobre todo el crecimiento del tamaño de grano.

#### **Prueba de compresión del zinalco M/P sin sinterizar.**

La tabla 4.2 resume los resultados obtenidos en las pruebas de compresión a temperatura ambiente, efectuadas sobre el zinalco M/P sin sinterizar, variando la rapidez de deformación. Los valores del esfuerzo de fluencia convencional que se obtienen, son comparables

con los de algunos materiales comúnmente usados en ingeniería como el aluminio 6063 extruido (158 MPa), el latón SAE 88 (234 MPa), el acero inoxidable 304-304L laminado (242 MPa).

**Tabla 4.2 Resultados de la prueba de compresión de los cilindros de zinalco M/P sin sinterizar.**

ZINALCO M/P SIN SINTERIZAR		
RAPIDEZ DE DEFORMACIÓN ( $s^{-1}$ )	ESFUERZO DE FLUENCIA CONVENCIONAL (MPa)	DEFORMACIÓN REAL (%)
$1,24 \times 10^{-4}$	190,5	90
$4,98 \times 10^{-4}$	208,0	90
$2,48 \times 10^{-3}$	248,4	84
$1,23 \times 10^{-2}$	317,7	82
$1,23 \times 10^{-1}$	433,3	113,0

La curva inferior en la figura 3.5 corresponde a la variación del logaritmo del esfuerzo de fluencia en función del logaritmo de la rapidez de deformación del zinalco M/P antes de la sinterización. Esta curva presenta un comportamiento similar al que se muestra en la figura 1.4(b) para la aleación superplástica Zn-22% Al. Por otro lado la curva superior de la figura 3.5, presenta la variación de la deformación real y muestra semejanza con la figura 1.4(a). La semejanza encontrada entre estas curvas indica que el zinalco M/P tiene un comportamiento de tipo superplástico en el intervalo de rapidez a la deformación que se estudia.

El valor de  $m$  (índice de sensibilidad a la rapidez de deformación) calculado con los datos presentados en la figura 3.5 y que se resumen en la tabla 4.2, es de 0,38 para valores de rapidez de deformación en el intervalo de  $10^{-3}$  a  $0,1 s^{-1}$ ; este valor disminuye a 0,24 para valores menores de rapidez a la deformación. El valor de  $m=0,38$ , según se reporta en la literatura [28,29,36] indica que el zinalco preparado por metalurgia de polvos, sin sinterizar, tiene un comportamiento superplástico cuando se prueba en compresión, dentro

de un intervalo de rapidez de deformación comprendido entre  $10^{-3}$  y  $0,1 \text{ s}^{-1}$ . La figura 3.5 presenta las regiones I y II que se describen en la figura 1.3(a) del capítulo I.

Observamos que el valor de deformación real más alto para el zincalco M/P sin sinterizar es de 113%, este valor se obtuvo cuando se efectuó la prueba de compresión a temperatura ambiente utilizando una rapidez de deformación de  $1,23 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ . La mayoría de los estudios relacionados con la tecnología de formado superplástico se han hecho utilizando valores pequeños de rapidez de deformación, estos son típicamente de  $10^{-5}$  a  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  [6, 33]; además, las pruebas se efectúan utilizando temperaturas mayores a los  $300^\circ\text{C}$ . Sin embargo el zincalco M/P sin sinterizar presenta propiedades superplásticas ( $m=0,38$ ) cuando se comprime a temperatura ambiente con una rapidez de deformación de  $1,23 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ ; este valor de se encuentra en la región de valores de rapidez de deformación altos; esta región se define entre  $10^{-1}$  y  $1 \text{ s}^{-1}$  [6,7]. Estos resultados son importantes debido a que el formado superplástico utilizando alta rapidez de deformación permite mayor productividad.

#### **Prueba de compresión del zincalco M/P sinterizado.**

En la figura 3.6 se presentó el efecto de la sinterización sobre el esfuerzo de fluencia convencional y sobre la deformación real para el zincalco M/P, los valores se resumen en la tabla 4.1. Observamos que la curva correspondiente al esfuerzo de fluencia convencional en función del tiempo de sinterización (curva inferior), muestra un aumento de aproximadamente 30 MPa durante las primeras 20 horas de sinterización, después de este período se conserva constante y para períodos muy largos (80 h) disminuye ligeramente. La curva superior de la figura 3.6 corresponde a la variación de la deformación real con el tiempo de sinterización, observamos que se alcanza un valor máximo en la deformación real para un período de 20 horas, después del cuál disminuye la cantidad de deformación. El aumento en el esfuerzo de fluencia del zincalco M/P cuando se sinteriza durante

períodos de 20 horas o menos, se puede atribuir a la homogeneización de la microestructura y a la formación de uniones entre las partículas de polvo. La presencia de fracturas en los bordes de los discos que se obtienen después de la compresión indica que las uniones formadas por el sinterizado dificultan el deslizamiento entre partículas de polvo. Después de 20 horas, la mayoría de las partículas se ha soldado por difusión de material entre ellas por lo que no observamos cambios apreciables en el esfuerzo de fluencia; cuando se alcanzan largos períodos de sinterización el crecimiento del tamaño de grano en el material puede ser el responsable de la pequeña disminución en el esfuerzo de cedencia convencional.

Al analizar el comportamiento de la curva del logaritmo del esfuerzo de fluencia convencional con el logaritmo de la rapidez de deformación para muestras sinterizadas 20 horas (fig. 3.7) observamos un cambio en la concavidad de la curva respecto a la del zinalco sin sinterizar (fig. 3.5). Se calculó un valor del índice de sensibilidad a la rapidez de deformación de aproximadamente 0,7 para valores de rapidez a la deformación entre  $10^{-4}$  y  $10^{-3}$   $s^{-1}$ , y un valor de  $m=0,07$  para valores de rapidez a la deformación entre  $10^{-3}$  y  $0,1$   $s^{-1}$ . Esto indica que el zinalco preparado por metalurgia de polvos sinterizado 20 horas, presenta deformación superplástica cuando se trabaja con rapidez de deformación baja. Si comparamos las curvas de las figuras 3.5 y fig. 3.7, observamos que la formación de uniones entre las partículas de polvo durante el proceso de sinterizado, produce un corrimiento de la curva hacia valores de rapidez de deformación bajos. Para el zinalco M/P sin sinterizar se observan la región I y la región II de esta curva mientras que, para las muestras sinterizadas 20 horas se presenta la región II y la región III, ambas curvas se encuentran en el mismo intervalo de rapidez de deformación.

**e. Cambios en la microestructura del zinalco M/P después de las pruebas de resistencia a la compresión.**

La microestructura del zinalco M/P sin sinterizar sufre cambios como resultado de las pruebas de compresión. Los granos de fase  $\alpha$ , que están dentro de las partículas de zinalco, se unen entre sí formando "bandas" mientras que las zonas localizadas de fase  $\eta$ , también alargadas, se alternan con las de fase  $\alpha$ : toda la microestructura se orienta perpendicularmente al eje de aplicación de la fuerza. Este alargamiento es indicio de que el material presenta deslizamiento entre granos, que es el mecanismo que permite formar dichas bandas. El efecto de orientación y alargamiento de las fases, es mucho más apreciable para las muestras consolidadas de zinalco en polvo sin sinterizar, cuando se prueban en compresión utilizando valores pequeños de rapidez de deformación (fotografía 13).

La microestructura de las muestras sinterizadas a 200°C y comprimidas con baja rapidez de deformación es muy parecida a la observada en las muestras sin sinterizar sometidas a compresión en condiciones similares. Sin embargo, durante el proceso de sinterizado hay soldadura entre partículas, lo que dificulta el deslizamiento de éstas cuando se efectúan pruebas de compresión con rapidez de deformación alta. Se observan algunas partículas en las que la microestructura sigue siendo de granos finos y permanecen aparentemente sin cambios debido a que la soldadura con otras partículas impidió su deformación y por tanto no se presentó el deslizamiento entre granos (fotografía 14).

En el zinalco M/P sin deformar se observa que las partículas de polvo dentro del compacto son redondeadas y muy bien definidas, mientras que en las muestras que se sometieron a compresión, las partículas toman forma de laminillas orientadas perpendicularmente respecto al eje de aplicación de la fuerza, como se observó en el análisis fractográfico (fotografía 23).

Los resultados de las pruebas de compresión y el análisis de la microestructura de los discos que se obtienen, nos permiten suponer que los principales mecanismos a través de los cuales se deforma el zinalco M/P son en orden de importancia, el deslizamiento entre partículas de polvo y el deslizamiento de granos dentro de estas partículas.

### COMPUESTOS ZINALCO-CERÁMICA.

Los compuestos zinalco-alúmina, zinalco-grafito y zinalco-hidroxiapatita se pudieron preparar usando técnicas de metalurgia de polvos; estas técnicas permitieron una buena homogeneización de los polvos y una retención de la cerámica en la matriz metálica, mucho mayor que la obtenida con el método de reovaciado [5]. Se reportó que con el método de reovaciado, se incorporó aproximadamente 1.2% de alúmina y la densidad del compuesto fue aproximadamente  $5,383 \pm 0,004$  g/cm<sup>3</sup>; para el grafito se incorporó aproximadamente un 3% y la densidad del material fue de  $5,226 \pm 0,10$  g/cm<sup>3</sup>. Sin embargo, la cerámica no se encontraba homogéneamente repartida sino que en su mayor parte se segregó en forma de grumos dentro de la matriz metálica de zinalco o en las paredes del crisol.

Con las técnicas de metalurgia de polvos se pudo incorporar aproximadamente un 20% de alúmina, 20% de grafito y 15% de hidroxiapatita. No se utilizaron estos compuestos para su estudio debido a que la gran cantidad de cerámica produce fragilidad y nos fuerza a disminuir el tamaño de las muestras preparadas, es decir, disminuimos la razón altura/diámetro de los cilindros, necesaria para efectuar el estudio de las propiedades mecánicas de estos compuestos, por lo que se estudian los compuestos zinalco-5% alúmina, zinalco-7% grafito y zinalco-5% hidroxiapatita ya que estas fueron las proporciones que permitieron preparar cilindros de un tamaño adecuado para todos los estudios propuestos.

Los valores de densidad medidos sobre los cilindros de los diferentes compuestos zinalco-cerámica preparados por metalurgia de polvos, son menores que los valores calculados con la regla de las mezclas. Esto se debe a la presencia de poros dentro de las piezas preparadas por metalurgia de polvos que no se consideran al hacer los cálculos. La tabla 4.3 compara los valores de densidad calculados a partir de la regla de las mezclas ( $d_{teórica}$ ) y los valores de densidad medidos sobre los cilindros sin sinterizar ( $d_{exp.}$ ) para cada uno de los compuestos, se indica también el valor aproximado de porosidad.

**Tabla 4.3 Porosidad de los compuestos zinalco-cerámica preparados por metalurgia de polvos, sin sinterizar.**

COMPUESTO	$d_{teórica}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$d_{exp.}$ (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)
Z5A	4.92	4.51	8
Z7G	4.63	4.43	4
Z5H	4.85	4.57	6

No se observó segregación de cerámica, las mezclas de los polvos son homogéneas cuando se observan a simple vista. En todos los casos la porosidad de los compuestos es menor del 10% por lo que podemos considerar que se ha logrado una buena compactación.

**a. Microestructura de los compuestos zinalco-cerámica antes y después de la sinterización.**

La microestructura del compuesto zinalco-5% alúmina antes de la sinterización está formada por algunas zonas de perlita rodeadas de granos finos, como se observa en la fotografía 15. Se observa que la microestructura es muy parecida a la del zinalco M/P sin sinterizar, pero este compuesto presenta zonas de fase  $\eta$  mayores. Las fronteras entre partículas de polvo están muy bien definidas y se pueden ver algunos poros que se formaron por la salida de cerámica durante la

preparación metalográfica de la muestra, como consecuencia de la baja adherencia entre esta cerámica y el zinalco.

Con ayuda del MEB se efectuó un microanálisis para determinar los lugares en los que se depositó la cerámica dentro del compuesto. La alúmina, como vimos en la fotografía 5, rodea a cada partícula de polvo y se introduce en los surcos que forman la superficie de estas partículas. Al consolidar los polvos, estos surcos quedan formando pequeños poros llenos con cerámica que son los que observamos en la fotografía 15.

En las fotografías 17 y 18, que corresponden respectivamente a los compuestos zinalco-10% alúmina y zinalco-20% alúmina sin sinterizar, observamos que el aumento en el contenido de alúmina produce que las fronteras entre partículas de zinalco en polvo sean cada vez más anchas, pero la microestructura en el interior de éstas se conserva sin cambios.

El proceso de sinterización sobre el compuesto Z5A produce un efecto muy parecido al observado en el zinalco M/P, es decir, la microestructura observada durante las primeras 20 horas de sinterizado es muy similar a la del material sin sinterizar mostrada en la fotografía 15. Después de 20 horas la microestructura es la que se muestra en la fotografía 16. Observamos que en algunas zonas en las que las partículas de zinalco están en contacto, se forman uniones por difusión entre ellas, pero en otras las partículas están separadas por alúmina que impidió la formación de uniones.

La fotografía 19 muestra la microestructura del compuesto Z7G sin sinterizar. El grafito se encuentra localizado principalmente en los espacios entre las partículas de zinalco. Se observan algunas regiones más oscuras dentro de las partículas que pueden contener grafito. Hay algunos huecos dejados por la salida de grafito durante la preparación metalográfica de la muestra. Tanto en las muestras sin sinterizar como en las sinterizadas durante períodos de 20 horas o

menos, se observa una microestructura muy similar a la de la fotografía 19. Encontramos partículas de polvo en las que se ve alterada la microestructura original del zinalco M/P (ver granos marcados A en las fotografía).

En la fotografía 20 observamos la microestructura que se presentó en las muestras del compuesto Z7G sinterizado durante más de 10 horas a 200°C; se forman uniones entre algunas partículas que están en contacto; hay zonas con grafito que impidieron la total sinterización. Algunas partículas muestran una estructura "cavernosa" originada por la salida del grafito. Después de periodos mayores de 20 horas, el crecimiento en el tamaño de grano es mas apreciable.

En la fotografía 21 se presentó la microestructura del compuesto zinalco-5% hidroxiapatita antes de la sinterización, se observan colonias de granos finos y algunas zonas de fase  $\eta$  mas grandes que las observadas para el zinalco M/P. Se encuentran también zonas con una fase distinta a las observadas típicamente dentro del zinalco M/P, designaremos a esta fase como "fase gris". La hidroxiapatita se localiza preferentemente en las fronteras entre las partículas de zinalco M/P, aunque también se encontraron zonas ricas en esta cerámica dentro de las partículas de zinalco.

El microanálisis efectuado sobre algunas partículas con "fase gris", como la que se observa en la fotografía 21, mostró que esta fase es rica en hidroxiapatita ya que contiene altos porcentajes de calcio, fósforo y oxígeno, además del zinc, aluminio y cobre presentes en el zinalco.

La fotografía 22 muestra la microestructura del compuesto Z5H sinterizado 80 horas a 200°C. Con el tiempo de sinterizado, se promueve el crecimiento de las zonas de fase  $\eta$  y la formación de zonas de "fase gris", rica en hidroxiapatita; por otra parte la fase  $\alpha$  está formada por laminillas fragmentadas más que por granos equiaxiales.

**b. Propiedades de los compuestos zinalco-cerámica.**

Los valores característicos de las propiedades de los compuestos zinalco-5% alúmina (Z5A), zinalco-5% hidroxiapatita (Z5H) y zinalco-7% grafito (Z7G) en función del tiempo de sinterizado, se resumen en la tabla 4.4.

**Tabla 4.4 Resumen de propiedades de los compuestos zinalco-cerámica en función del tiempo de sinterización.**

Tiempo de Sinterización (h)	Z5A				Z5H				Z7G	
	Densidad (g/cc)	DRF	Esfuerzo de cedencia 0.2 % (MPa)	Deformación real (%)	Densidad (g/cc)	DRF	Esfuerzo de cedencia 0.2 % (MPa)	Deformación real (%)	Densidad (g/cc)	DRF
0	4.51	36	306.3	125	4.47	37	273.2	146	4.43	67
10	4.29	49	320.9	123	4.46	58	300.3	128	4.38	73
20	4.32	50	380.3	124	4.48	58	323.6	127	4.34	68
40	4.41	53	389.5	117	4.50	57	295.9	125	4.36	71
80	4.33	54	343.7	120	4.51	58	341.1	123	4.34	66

**Densidad.**

En la gráfica de la figura 3.8 y en los valores que se resumen en la tabla 4.4, observamos que la presencia de cada una de las diferentes cerámicas dentro de la matriz de zinalco, produce una disminución en la densidad de los compuestos respecto a la densidad del zinalco M/P, como era de esperarse.

Tanto la alúmina como el grafito producen una disminución de aproximadamente 0,7 g/cc en la densidad de los compuestos respecto a la del zinalco M/P que es mayor que la que produce la hidroxiapatita como se puede ver en la figura 3.8. La ligera disminución que se observa durante las 10 primeras horas de sinterización puede deberse a pérdida de la cerámica debido a la baja adherencia de esta con el zinalco.

## **Dureza Rockwell F.**

Los resultados reportados en la tabla 4.4 y que se presentan en la figura 3.9, permiten suponer que el aumento en la dureza Rockwell F de las muestras sin sinterizar, se puede atribuir principalmente a la presencia de cerámica dentro del compuesto. Las cerámicas en sí mismas son materiales que tienen mayor dureza comparada con la del zinalco. En cambio, el aumento en la dureza de los compuestos Z5A y Z5H con el sinterizado se atribuye a la formación de uniones entre las partículas de zinalco que quedan en contacto y/o a la homogeneización de su microestructura. El compuesto Z7G presenta una ligera disminución en sus valores de dureza con el sinterizado, esto se debe a que prácticamente no se forman uniones entre las partículas de zinalco y a que la microestructura no sufre cambios importantes con el sinterizado, solo se observa crecimiento en el tamaño de grano dentro de las partículas de zinalco en polvo.

Los valores de dureza obtenidos para los compuestos Z5A y Z5H sinterizados son comparables con los del zinalco extruido original, con los del aluminio de la serie 380, con los del Zamak y otras aleaciones zinc-aluminio como las ZA-8 y la ZA-12.

## **Resistencia a la compresión.**

El compuesto zinalco-7% grafito (Z7G), presentó un comportamiento frágil al ser probado en compresión, tanto en las muestras sin sinterizar como en las muestras sometidas a un proceso de sinterización. Podemos ver que el gran aumento observado en la dureza puede considerarse como un indicador de la fragilidad del compuesto. El estudio fractográfico muestra que el material sufre fracturas de tipo intergranular, debido a la presencia de una capa de grafito que rodea a las partículas de zinalco, esta capa de grafito impide la formación de suficientes uniones entre las partículas de la aleación metálica y facilita la fractura. La cantidad de grafito contenido dentro del compuesto zinalco-7% grafito, provoca que

durante la prueba de compresión predomine el comportamiento frágil de la cerámica mas que el dúctil del zinalco.

**Tabla 4.5 Efecto de la rapidez de deformación en el esfuerzo de fluencia y la cantidad de deformación de los compuestos Z5A y Z5H sin sinterizar.**

RAPIDEZ DE DEFORMACIÓN (s <sup>-1</sup> )	Z5A		Z5H	
	$\sigma_y$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	$\sigma_y$ (MPa)	$\epsilon$ (%)
$1,2 \times 10^{-4}$	230,1	126,5	189,1	128,8
$5,0 \times 10^{-4}$	254,0	98,0	217,9	120,8
$2,5 \times 10^{-3}$	306,3	124,9	273,2	145,7

Como ya explicamos, en el compuesto Z5A la alúmina cubre completamente la superficie de las partículas de zinalco (fotografía 5), por lo que éstas no pueden fluir con facilidad, esto provoca un aumento en el esfuerzo de fluencia convencional en función de la rapidez de deformación, como se observa en la tabla 4.5 y en la figura 3.10. El compuesto Z5H presenta un comportamiento similar, ver figura 3.11.

Hay un aumento en la cantidad de deformación de los compuestos Z5A y Z5H, en todos los valores de rapidez a la deformación utilizados, sin embargo debemos considerar que se observó también formación de fracturas en los bordes de los discos obtenidos después de la prueba de compresión.

Observamos que el comportamiento de los compuestos Z5A y Z5H es muy similar al de la matriz metálica, figura 3.12. La presencia de cerámica y en particular de alúmina produce un pequeño aumento en los valores de esfuerzo de fluencia. En el intervalo de valores de rapidez a la deformación entre  $10^{-4}$  y  $2 \times 10^{-3}$  s<sup>-1</sup>, el compuesto Z5A mostró una ligero aumento en el valor del exponente de sensibilidad a

la rapidez de deformación,  $m=0,28$  comparado con el del zinalco M/P que es  $m=0,24$  en ese mismo intervalo. El compuesto Z5H mostró un aumento importante de  $m=0,38$  en esta misma región de rapidez a la deformación. En resumen, la presencia de la alúmina dentro del zinalco M/P produce un aumento en el esfuerzo de fluencia pero al parecer el compuesto tiene un comportamiento muy similar al del zinalco M/P, en cambio la presencia de hidroxiapatita dentro del compuesto Z5H produce un corrimiento del comportamiento superplástico, hacia valores de rapidez a la deformación bajos.

Las fractografías efectuadas sobre la superficie fracturada de estos compuestos indican que la presencia de las cerámicas favorece la fractura intergranular de los compuestos. Aunque no se efectuaron pruebas de compresión con valores más altos de rapidez de deformación debido a problemas experimentales para obtener la relación altura/diámetro adecuada, suponemos que el flujo de las partículas dentro de estos compuestos será más difícil debido a la presencia de las partículas de cerámica; esto podría provocar un aumento en el esfuerzo de fluencia convencional y un comportamiento frágil del material en esta prueba.

En la figura 3.13 observamos que el esfuerzo de fluencia convencional en función del tiempo de sinterización, para el compuesto Z5A es ligeramente mayor que para el zinalco M/P, esto puede deberse a que la alúmina aumenta la fricción y dificulta el flujo entre las partículas de zinalco en polvo. Por otro lado, observamos que el esfuerzo de fluencia del compuesto Z5H en función de la temperatura de sinterizado es ligeramente menor que el observado para el zinalco M/P, esto se debe a que la hidroxiapatita muestra un efecto ligeramente lubricante, esto puede facilitar el flujo entre las partículas de zinalco en polvo. En cambio, el compuesto Z7G no presentó cambios en el comportamiento frágil mostrado con la variación de la rapidez de deformación.

A partir de los datos de la tabla 4.4 y de la figura 3.14 observamos que para el compuesto Z5H la deformación disminuye con

el tiempo de sinterización debido a que se observa mayor formación de uniones que fragiliza al material, en cambio para el compuesto Z5A, en el que la alúmina dificulta la formación de uniones entre las partículas de zinalco, los valores de deformación real oscilan alrededor del valor obtenido para el compuesto sin sinterizar con tendencia a disminuir. Podemos apreciar que por el contrario para el zinalco M/P, la deformación real presenta un ligero aumento en las primeras 20 horas de sinterizado y vuelve a disminuir para periodos mayores. No se reportan los resultados para compuesto Z7G debido a que éste se comportó frágilmente.

Los compuestos zinalco-alúmina y zinalco-grafito preparados por el método de reovaciado, se probaron en tensión, los resultados que se reportan para el esfuerzo ingenieril a la cedencia son 98 MPa para el compuesto con alúmina y 126 MPa para el de grafito; la deformación a la ruptura fue de 1,85 % y 4,7 respectivamente [5]. Sabemos que no existe una correlación directa entre las pruebas de tensión y las de compresión. Se ha reportado que los esfuerzos de flujo en compresión en el estado de flujo estable son 2-8 veces mas grandes que los de tensión [22]. No podemos establecer una correlación entre los valores obtenidos para los compuestos preparados por reovaciado y los obtenidos por técnicas de metalurgia de polvos porque el contenido de cerámica en estos últimos es mucho mayor que en los primeros.

## CONCLUSIONES

1. El aspecto más importante que se puede extraer de este trabajo es el **comportamiento superplástico** que presenta el zinalco preparado por técnicas de metalurgia de polvos (zinalco M/P) antes de ser sinterizado. Las partículas de zinalco en polvo tienen una distribución de tamaños entre 40 y 90  $\mu\text{m}$ , la microestructura de los polvos está formada por granos finos equiaxiales con un tamaño promedio de aproximadamente 0,8  $\mu\text{m}$ . El comportamiento superplástico del zinalco M/P destaca de manera especial, debido a que se presenta en pruebas de compresión a **temperatura ambiente** en las que se utilizan **valores de rapidez de deformación altos** ( $10^{-3}$  -  $0,1 \text{ s}^{-1}$ ).

El proceso de sinterización del zinalco M/P a  $200^\circ\text{C}$  ( $\sim 0,5T_{\text{fusión}}$ ) en atmósfera de aire, produjo el corrimiento del comportamiento superplástico hacia valores de rapidez a la deformación bajos (menores de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ). Este corrimiento del comportamiento superplástico se debe a la formación de uniones entre las partículas de polvo, lo que dificulta el resbalamiento entre ellas.

2. Las técnicas de metalurgia de polvos, proporcionan los medios que permiten la preparación de materiales compuestos zinalco cerámica difíciles de obtener por otros métodos.

La presencia de grafito dentro del zinalco en polvo produce un aumento importante en la dureza; el compuesto con grafito fue además el que presentó menor densidad. El efecto lubricante del grafito permite una buena compactación y facilita la extracción de la muestra después de la consolidación de los polvos. El porcentaje tan alto de grafito que se utilizó, fragiliza al compuesto y éste no exhibe comportamiento superplástico.

El compuesto zinalco-5% alúmina sin sinterizar tiene una densidad menor que la del zinalco M/P; el esfuerzo de fluencia convencional en la prueba de compresión aumenta debido a que la presencia de esta cerámica dificulta el resbalamiento entre las partículas de zinalco. El comportamiento de este compuesto con la rapidez de deformación es muy similar al del zinalco M/P por lo que suponemos que para una composición de 5% de alúmina o menor, es la matriz de zinalco la que proporciona la respuesta mecánica durante la prueba de compresión.

Para el compuesto zinalco-5% hidroxiapatita, encontramos una densidad intermedia entre la presentada por los compuestos zinalco-7% grafito y zinalco-5% alúmina. La presencia de hidroxiapatita, produce un corrimiento del comportamiento superplástico de este compuesto hacia valores bajos de rapidez de deformación.

3. Con base en los resultados de las pruebas de resistencia a la compresión y en el análisis de las microestructuras resultantes antes y después de la sinterización, proponemos que los mecanismos de la deformación superplástica del zinalco M/P y de los compuestos zinalco-5% alúmina y zinalco-5% hidroxiapatita son: en primer lugar el deslizamiento entre partículas de polvo y en segundo lugar el deslizamiento entre bordes de grano dentro de cada una de estas partículas.

## LITERATURA CITADA

1. **W. B. Hillig.** New Materials and Composites, *Science*, **191**,733(1976).
2. **R. K. Everett and R. J. Arsenault (Eds.)** Metal Matrix Composites: Mechanisms and Properties. Academic Press. U.S.A., 1991.
3. **L. Holliday (Ed)**.Composite Materials. Elsevier Publishing Company. Netherlands, 1961.
4. **D. R. Askeland**  
La Ciencia e Ingeniería de los materiales. Grupo Editorial Iberoamérica. México, 1987.
5. **A. A. Muñoz Lasso**  
Estudio de las propiedades mecánicas de un compuesto con matriz metálica (Zinalco). Tesis de Maestría en Ciencias. Facultad de Ciencias. UNAM. México, D. F. (1992).
6. **T. G. Nieh and J. Wadsworth**  
*Mater. Sci. Eng.*, A147, 129-142(1991).
7. **M. Mabuchi, et al**  
*Mater. Sci. Forum* Vols. 170-172 (1994), pp. 503-512.
8. **R. Kaibyshev, et al**  
*Mater. Sci. Forum* Vols. 170-172 (1994), pp. 525-530.
9. **G. Torres Villaseñor**  
Zinalco. Trabajos de Investigación realizados sobre Zinalco en el período 1979-1990. UNAM-IIM. Publicación realizada con fondos de la OEA. Julio, 1990.
10. **G. Torres-Villaseñor**  
Microestructura y propiedades mecánicas del zinalco. *Ciencia*(1988)**39**,103-111.
11. **Zinalco<sup>MR</sup>**. Un nuevo material para la industria. *Tecno Industria*.(CONACYT), No. 13, Diciembre 1993-Enero 1994, pp.23-50
12. **J. Negrete Sánchez**. Extrusión de Aleaciones Zn-Al-Cu. Tesis de Doctorado en Ciencias. División de Física Aplicada. Departamento de Física . Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, B. C. 1994.
13. **G. V. Raynor**. Annotated Equilibrium Diagrams, Series No. 1, The Institute of Metals. London, 1944.

14. **E. Gebhard.** *Z. Metallkunde* 40, 1949, 463-464.
15. **Durman, M. and Murphy, S.** Precipitation of Metastable  $\epsilon$ -phase in a Hypereutectic Zinc-Aluminium Alloy containing Copper. *Acta metall. mater.* Vol. 39, No. 10, pp. 2235-2242, 1991.
16. **Murphy, S.** The structure of  $\tau'$  phase in the system Al-Cu-Zn. *Metal Science* 9 (1975), 163-168.
17. **J. Negrete y G. Torres.**  
Evolución de la microestructura del zinalco durante el proceso de extrusión inversa. X Conferencia Interamericana en Tecnología de Materiales, 1988.
18. **J. Negrete and G. Torres.**  
Influence of the Structure and Temperature on the Extrusion Pressure of an Zn-20 Al-2 Cu Alloy. *Materials and Manufacturing Processes* Vol. 10, No. 4, 785-793, 1995.
19. **J. Negrete, A. Torres, G. Torres-Villaseñor.**  
Thermal treatments of as-extruded eutectoid Zn-21.1 Al-1.9 wt.% Cu Alloy. *J. Mat. Sci. Letter*, 14, 1092-1094(1995).
20. **M. M. Méndez González**  
Efectos de la laminación en la microestructura del zinalco®. Tesis de Maestría. Escuela Superior de Física y Matemáticas, Depto. de Ciencia de Materiales. IPN, México, D. F., 1995.
21. **C. López y A. Herrera.**  
Distribución de porosidad en aleaciones zinc-aluminio solidificadas unidireccionalmente. IV Encuentro de Investigación Metalúrgica. Instituto Tecnológico de Saltillo (Nov. 1982) pp. 478-487
22. **A. Herrera Vazquez, R. Rosales Gómez y H. Salazar Salazar.**  
Un estudio de las aleaciones Zn-Al su fluidez y su estructura. VI Encuentro de Investigación Metalúrgica. Instituto Tecnológico de Saltillo (Nov. 1984) pp. 100-114.
23. **G. Torres Villaseñor y J. Hinojosa.**  
Zinalco en la fundición. Moldeo y Fundición, pp. 33-39(1987).
24. **A. Hernández Vázquez y G. Torres Villaseñor.**  
Diseño de máquinas de colada continua para aleaciones de Zn-Al-Cu. VI Encuentro de Investigación Metalúrgica. Instituto Tecnológico de Saltillo (Nov. 1984) pp. 85-98.
25. **G. Torres-Villaseñor,** *Ciencia*(1982)33, 135-144.

26. **G. Torres-Villaseñor and J. Negrete.**  
Superplastic Behavior of Zn-20 Al-2 Cu at Room Temperature and Deformation Mechanisms.  
Superplasticity and Superplastic Forming  
C. H. Hamilton and N. E. Paton (Eds.)  
The Minerals, Metals & Materials Society, 1988.
27. **G. Torres-Villaseñor.**  
Influence of the Superplastic Metals in the Future of the Metal Forming Industry.  
Advanced Topics in Materials Science and Engineering.  
J. L. Morán-López and J. M. Sánchez (Eds.)  
Plenum Press, New York, 1993.
28. **Padmanabhan, K. A. and Davies, G. J.**  
Superplasticity. Mechanical and Structural Aspects,  
Environmental Effects, Fundamentals and Applications.  
Materials Research and Engineering, V. 2  
Springer-Verlag Berlin, Heidelberg 1980.
29. **Langdon, T. G.**  
Experimental Observations in superplasticity Superplastic Forming of Structural Alloys.  
N. E. Paton and C. H. Hamilton (Ed.)  
The Metallurgical Society of AIME.
30. **A. A. Bochvar, Z. A. Sviderskaya.**  
Metall. Abstr. 13 (1946) 318 , ver también  
Chem. Abstr. 41(1947) 2375.
31. **A. A. Presnyakov, V. V. Chervyakova.**  
Russ. Metallurgy and Fuels (3) (1960) 85
32. **Derby, B.**  
The Mechanism of Internal Stress Superplasticity.  
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 196. (1990).  
Materials Research Society.
33. **Higashi, K.**  
*Mater. Sci. Eng., A* 166, 109-118(1993).
34. **W. A. Backofen, I. R. Turner and D. H. Avery**  
*Trans Am. Soc. Met.* 57 (1964) 980
35. **Chokshi, A. H.** *Mater. Sci. Eng., A* 166, 119-133(1993).
36. **Lin, Z. R., Chokshi, A. H. and Langdon, T. G.**  
*J. Mat. Sci.*, 23, 2712-2722(1988).
37. **Konobe'evsky, S. T., Pravdyuk, N. F. and Kutaitsev, V. I.**  
Proc. 1st. Inter. Conf. on the Peaceful use of Atomic Energy,  
Vol 7, (United Nations, Geneva, 1956), p. 433.
38. **Wu, M. Y. and Sherby, O. D.**  
*Scripta Metall* 18, 773(1984).

39. **Le Flour, J. C. and Locicero, R.**  
Scripta Metall 21, 1071(19870).
40. **Zubin, Y. and Jinyun, Z.**  
*Mater. Sci. Forum* Vols. 170-172 (1994), pp. 273-278.
41. **Seelig, P. R. and Wulff, J.**  
The Pressing Operation in the Fabrication of Articles by Powder. *Metallurgy, Trans. AIME*, Vol. 166, (1946) pp. 492-500
42. **Dowson, G. and Hilger, A.**  
Powder Metallurgy. The Process and its Products. New York (1992).
43. **Handbook of Powder Metallurgy.**  
Chemical Publishing Co. Inc. New York, N. Y., 1977
44. **Metals Handbook Vol. 7 . Powder Metallurgy,**  
Ninth Edition American Society for Metals (1978).
45. **Aguilar Mendoza, G. y Díaz Valdés, S. H.**  
Diseño y construcción de un pulverizador de metales. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ingeniería. UNAM. México, D. F., 1993.
46. **CC. Koch,** Anual Rev. Mater. Sci. Vol 19, pp. 121 y 143(1989).
47. **CC. Koch,** Materials Science Forum, Vols. 88-90, 243-261 (1992).
48. **Aguilar, M.A., et al**  
A Cytotoxicity Test of the Zinalco in Recent Advances on Zn-Al Alloys.  
Proceedings 3ed. International Conference on Zn-Al Alloys. Ed. G. Torres-Villaseñor, Y. Zhu, C. Piña. México, UNAM, 1994. pp. 201-203.
49. **Guzmán Rincón J., et al.**  
Genotoxicity Valuation of the Zinalco (TM) in *Drosophila melanogaster* in Recent Advances on Zn-Al Alloys. Proceedings 3ed. International Conference on Zn-Al Alloys. Ed. G. Torres-Villaseñor, Y. Zhu, C. Piña. México, UNAM, 1994. pp. 195-199.
50. **Gómez del Campo Trigueros, M. L.**  
Obtención, caracterización y comparación de diferentes hidroxipatitas (Natural y sintética). Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias. UNAM. México, D. F. 1994
51. **Dieter, G. E.**  
Mechanical Metallurgy. McGraw Hill Book Company. London 1988. 751 p.
52. **Hayden, H. W.; Moffatt, W. G. y Wulff, J.**  
Propiedades Mecánicas. III. Ed. Limusa, S. A., 1982.

53. **D. A. Skoog y D. M. West.**  
Análisis Instrumental. 2a. edición.  
Ed. Interamericana, pp. 771-773.
54. **A. Ghosh and J. L. Duncan**  
Int. J. Mech. Sci. 12 (1970) 499.
55. **D. S. Fields Jr. and T.J. Stewart**  
Int. J. Mech. Sci. 13 (1971) 63.
56. **K. A. Padmanabhan and G. J. Davies**  
Met. Sci. 11 (1977) 177.
57. **H. Naziri and R. Pearce.**  
J. Inst. Met. 101 (1973) 197.
58. **K. A. Padmanabhan.**  
Trans. Ind. Inst. Met. 26 (3) (1973) 41.
59. Aluminum Company of America, Manufacture of Alcoa  
Aluminum Powders, Pamphlet PAP 916 (FA2D-1) June, 1982.
60. **K. E. Luyk.**  
Aluminum, Vol. 2, K. R. Van Horn, Ed.,  
American Society for Metals, 1967, pp. 623-642.
61. **M. Jacobson, A. R. Cooper, and J. Nagy.**  
Explosibility of Metal Powders R16516,  
U. S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, 1974.