

I. Feijó^a, M. Cabeza^a, P. Merino^a, G. Pena^a, M.C. Pérez^a, S. Cruz^b, P. Rey^b^a Departamento de Ingeniería de los Materiales, Mecánica Aplicada y Construcción, Grupo de investigación ENCOMAT, Universidad de Vigo, Vigo, 36310, España.^b AIMEN Centro Tecnológico, O Porriño, 36410, España

Evaluación del tamaño de cristalito y la micro-deformación durante el proceso de molienda mecánica del material compuesto AA6005A+ 10% nano-TiC

RESUMEN

Historia del artículo:

Recibido 5 de Mayo 2017

En la versión revisada 5 de Mayo 2017

Aceptado 31 de Mayo 2017

Accesible online 21 de Junio 2017

Keywords:

Aluminio

Nanorreinuerzo

Molienda mecánica

Tamaño cristalito

Se ha empleado un proceso de pulvimetalurgia, por molienda mecánica de alta energía, para obtener un material compuesto nanoestructurado de matriz de aluminio. Como matriz se han utilizado polvos de la aleación AA6005A (tamaño de partícula <math><63 \mu\text{m}</math>) y como refuerzo, un 10% en peso de partículas nanométricas de TiC de tamaño comprendido entre 20-30 nm. El polvo de material compuesto fue caracterizado por difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Los cambios microestructurales producidos durante el proceso de molienda, tales como la modificación del tamaño de cristalito y la micro-deformación de la red cristalina de la matriz se determinaron, utilizando los tres modelos de análisis de Williamson-Hall (W-H): UDM (*Uniform Deformation Model*), USDM (*Uniform Stress Deformation Model*) y UDEDM (*Uniform Deformation Energy Density Model*). Los resultados demuestran que el tamaño de cristalito disminuye y la micro-deformación aumenta bruscamente en las primeras horas de molienda y después, ambos parámetros se mantienen estables hasta las 10 horas. Los tres modelos de W-H presentan un coeficiente de determinación R^2 próximo a la unidad indicando la validez de los tres modelos para determinar el tamaño de cristalito y la micro-deformación de la red cristalina de la matriz del material compuesto nanoestructurado obtenido.

Evaluation of crystallite size and micro-strain during mechanical milling process of composite material AA6005A+ 10% nano-TiC

ABSTRACT

Keywords:

Aluminium

Nanoreinforcement

Mechanical milling

Crystallite size

Powder metallurgy process (by high-energy mechanical milling) was used to obtain a nanostructured aluminum matrix composite. Powders of the AA6005A alloy (particle size <math><63 \mu\text{m}</math>) was utilized as matrix, and 10% by weight of nano-sized TiC particles (20-30 nm) as reinforcement. Composite powder was characterized by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). Microstructural changes produced during the milling process, such as modification of crystallite size and micro-strain of matrix lattice were determined using the three Williamson-Hall (W-H) analysis models: UDM (Uniform Deformation Model), USDM (Uniform Stress Deformation Model) and UDEDM (Uniform Deformation Energy Density Model). The results show that crystallite size decreases and micro-strain increases sharply in the first few hours of milling and then both parameters remain stable until 10 hours. The three W-H models present a coefficient of determination R^2 close to the unit indicating that are suitable to determine crystallite size and lattice micro-strain of nanostructured composite obtained.

1 Introducción

En los últimos años se ha producido un aumento creciente en la demanda de materiales compuestos de matriz de aluminio (MCMAI), especialmente en las industrias del transporte, debido a su ligereza, alta resistencia mecánica y buena resistencia al desgaste [1, 2]. Las partículas empleadas como refuerzo y su distribución en la matriz de aluminio, juegan un papel fundamental en la microestructura y propiedades de estos materiales. El proceso de pulvimetalurgia mediante molienda mecánica de alta energía permite obtener una mezcla homogénea con una buena dispersión de las partículas de refuerzo en la matriz, que es especialmente crítica en el caso de nanopartículas debido a su tendencia a la aglomeración [3, 4]. Durante la molienda se producen procesos de deformación, soldadura en frío y fractura de las partículas de polvo, provocando cambios microestructurales tales como la modificación en el tamaño de cristalito y micro-deformación de la red cristalina de la matriz de aluminio [5]. Ambos parámetros pueden ser determinados por difracción de rayos X (DRX) y empleando un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM) [6, 7]. Los métodos analíticos más ampliamente utilizados en el análisis de materiales nanocristalinos se basan en el ancho de los picos obtenidos en los difractogramas de DRX, y son la fórmula de Scherrer y el análisis de Williamson-Hall (W-H). Este último método es más complejo, pero presenta la ventaja de poder separar la contribución del tamaño de cristalito y la micro-deformación al ancho de pico, mientras que con la fórmula de Scherrer esta separación no es posible.

En el presente trabajo se aplican los tres modelos de análisis de W-H, UDM (*Uniform Deformation Model*), USDM (*Uniform Stress Deformation Model*) y UDEDM (*Uniform Deformation Energy Density Model*) para determinar el tamaño de cristalito y la micro-deformación de la red cristalina de la matriz metálica del material compuesto AA6005 con 10% de nanopartículas de TiC. También se observaron muestras de polvo al TEM para cotejar los resultados obtenidos por DRX.

2 Experimental

2.1 Materiales

Se empleó como matriz del MCMAI, polvo pre-aleado de la aleación de aluminio AA6005A suministrado por la empresa ECKA Granules con un tamaño de partícula < 63 μm y cuya composición química se muestra en la Tabla 1. Las partículas de refuerzo utilizadas fueron TiC con tamaño nanométrico (20-30 nm).

Tabla 1. Composición química del polvo de aluminio AA6005A (%en peso)

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
0.88	0.18	0.11	0.13	0.57	0.01	0.11	0.10	bal.

Los polvos de material compuesto de matriz de aluminio AA6005A con 10% en peso de nanopartículas de TiC fueron obtenidos mediante molienda mecánica de alta energía empleando un molino de bolas horizontal tipo attritor (*Simoloyer*® CM01 (ZOX)). Las bolas son de acero inoxidable

AISI 420 y con un diámetro de 5 mm. El proceso se llevó a cabo en atmósfera de argón y en modo cíclico a 500 rpm durante 4 minutos seguido de 1 minuto a 300 rpm, empleando una relación polvo:bolas de 10:1 y un 3% en peso de micro-cera como agente controlante del proceso. El tiempo total de molienda fue de 10 horas, realizando extracciones de polvo cada dos horas y paradas cada 15 minutos para evitar el aumento de temperatura de los polvos.

2.2 Métodos

Los cambios estructurales se analizaron empleando un microscopio electrónico de transmisión (TEM) JEOL-JEM 2010 FEG, y un difractómetro Siemens modelo D-5000, con radiación Cu K α ($\lambda=1,54056\text{\AA}$), voltaje de 40 kV y una corriente de 30 mA. El barrido se realizó en un intervalo 2θ de 15-60° usando un tamaño de paso de 0,02° y un tiempo de paso de 10 s. La identificación de los picos obtenidos se realizó por comparación con valores estándar del International Centre for Diffraction Data's Powder Diffraction File (JCPDS). La posición de los picos 2θ , su intensidad I_{hkl} y el ancho a la mitad de la altura del pico (β_{hkl})_{medido} se determinó con el software EVA. La corrección instrumental se llevó a cabo con un patrón estándar de silicio empleando la siguiente expresión:

$$\beta_{hkl} = [(\beta_{hkl})_{medido}^2 - \beta_{instrumental}^2]^{1/2} \quad (1)$$

A partir de los datos recogidos en DRX se determinó el tamaño de cristalito (t) y la micro-deformación de la red cristalina de la matriz de aluminio (ϵ) mediante los tres modelos de W-H: UDM, USDM y UDEDM.

En estos modelos se asume que el tamaño de cristalito y la micro-deformación contribuyen al ensanchamiento del pico y son independientes uno del otro:

$$\beta_{hkl} = \beta_t + \beta_\epsilon \quad (2)$$

Donde β_t corresponde al ancho debido al tamaño de cristalito y β_ϵ corresponde al ancho debido a la micro-deformación.

En el primero de los modelos de W-H, *Uniform deform model* (UDM), se asume que la micro-deformación es uniforme en todas las direcciones cristalográficas. Por lo tanto, se considera que el material tiene un comportamiento elástico isotrópico, y la expresión utilizada es la siguiente:

$$\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl} = \frac{K\lambda}{t} + 4\epsilon \sin \theta_{hkl} \quad (3)$$

Se utilizaron las cuatro primeras reflexiones del aluminio (111), (200), (220) y (311) para construir el gráfico de $4\epsilon \sin \theta_{hkl}$ frente a $\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}$. El tamaño de cristalito (t) se obtiene a partir de la ordenada en el origen y la micro-deformación (ϵ) de la pendiente de la recta ajustada.

Sin embargo, en la mayoría de los materiales nanocristalinos y especialmente en los aleados mecánicamente la deformación elástica no es uniforme en todas las direcciones cristalográficas. Existen dos modelos de análisis de W-H donde se asume la naturaleza anisotrópica del material que son el modelo *Uniform stress deformation model* (USDM) y el modelo *Uniform deformation energy density model* (UDEDM).

En el modelo de W-H, USDM, se considera que la tensión σ , es uniforme en todas las direcciones cristalográficas. La deformación ϵ_{hkl} está relacionada con la tensión σ , según la ley



de Hooke ($\sigma = E_{hkl} \varepsilon_{hkl}$), donde E_{hkl} es el módulo de Young en la dirección perpendicular a los planos (hkl). En este modelo la ecuación de W-H se convierte en:

$$\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl} = \frac{K\lambda}{t} + \frac{4\varepsilon \sin \theta_{hkl}}{E_{hkl}} \quad (4)$$

Mediante la representación gráfica de $4\varepsilon \sin \theta_{hkl} / E_{hkl}$ frente a $\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}$ se obtiene la tensión uniforme σ , desde la pendiente de la recta ajustada, y a partir de esta la micro-deformación. El tamaño de cristalito t , se calcula a partir de la ordenada en el origen.

En el modelo de W-H, *UDEM*, se asume que la densidad de energía de deformación, u , es uniforme. Según la ley de Hooke la relación entre u y la deformación es $u = (\varepsilon_{hkl}^2 E_{hkl})/2$. Por lo tanto la ecuación de W-H en este modelo es la siguiente:

$$\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl} = \frac{K\lambda}{t} + \left[4 \left(\frac{2}{E_{hkl}}\right)^{\frac{1}{2}} \sin \theta_{hkl}\right] u^{1/2} \quad (5)$$

El resultado de representar $4 \left(\frac{2}{E_{hkl}}\right)^{\frac{1}{2}} \sin \theta_{hkl}$ frente a $\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}$ permite determinar la densidad de energía, u desde la pendiente de la recta, y a partir de esta la micro-deformación. La ordenada en el origen nos da el tamaño de cristalito.

Para los modelos de W-H, *USDM* y *UDEM*, el módulo elástico de Young para los cristales cúbicos en la dirección perpendicular a hkl se determina a partir de la siguiente expresión [8]:

$$\frac{1}{E_{hkl}} = \frac{S_{11} - (2S_{11} - 2S_{12} - S_{44})(k^2 l^2 + l^2 h^2 + h^2 k^2)}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \quad (6)$$

Donde $S_{11} = 1,57 \times 10^{-11}$, $S_{12} = -5,70 \times 10^{-12}$ y $S_{44} = 3,51 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ son los tensores de elasticidad correspondientes al aluminio.

3 Resultados y Discusión

Los difractogramas de rayos X del polvo del material compuesto AA6005A + 10% TiC tras diferentes tiempos de molienda se muestra en la Figura 1A. Las cero horas de molienda se refiere al polvo de AA6005A en condición de suministro, es decir, sin haber sido sometido al proceso de molienda de alta energía y sin refuerzo de TiC. En todos los difractogramas de la Figura 1A se observan los cinco primeros picos correspondientes a la fase FCC del aluminio (JCPDS-ICDD nº 04-0787), además, en los polvos tras el proceso de molienda se identifican los picos correspondientes a las partículas de refuerzo de TiC (JCPDS-ICDD nº 32-1383). Para todas las horas ensayadas se observa una variación de intensidad y ensanchamiento, y un desplazamiento de los picos del aluminio. En la Figura 1B se representa en detalle el pico de mayor intensidad, correspondiente a los planos (111), y se puede comprobar como con el proceso de molienda se produce un ensanchamiento y disminución de su intensidad y como este se desplaza a valores de 2θ más bajos. El ensanchamiento del pico (111) ilustra una reducción en el tamaño de cristalito y el desarrollo de micro-deformación durante la molienda del polvo, mientras que el desplazamiento del pico a valores más bajos indica que existe una expansión de la red cristalina del aluminio. El desplazamiento se produce en las primeras horas de molienda y luego se mantiene

prácticamente constante en torno a un valor de $2\theta = 38,60^\circ$ al aumentar el tiempo de molienda. La intensidad del pico (111) disminuye bruscamente en las primeras horas y a continuación, varía a valores ligeramente más bajos al aumentar el tiempo de molienda (Figura 1C). En la misma gráfica de la Figura 1C, se observa un aumento brusco del ancho de pico también en las primeras horas de molienda para aumentar después ligeramente hasta las 10 h. Por lo tanto, el proceso de molienda desplaza los picos a valores de 2θ ligeramente más bajos, disminuye la intensidad y aumenta el ancho de pico en las primeras horas de molienda.

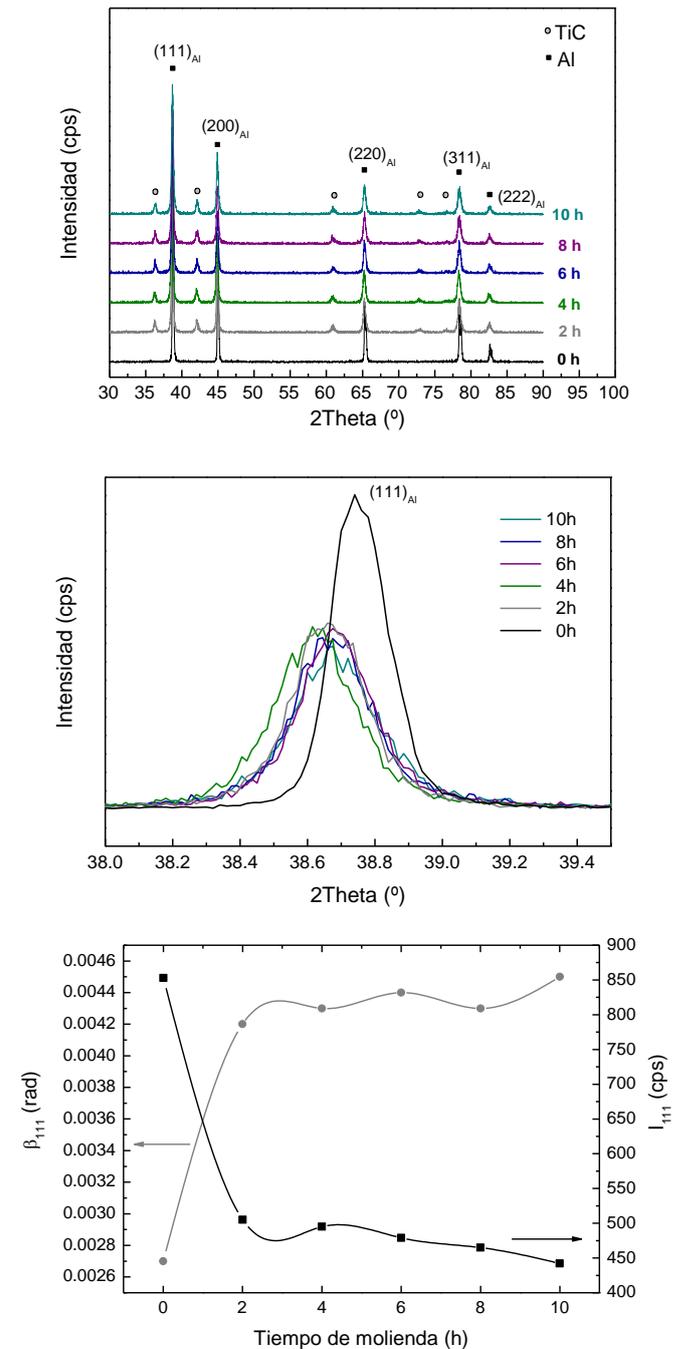


Figura 1: (A) Difractogramas de AA6005A + 10% TiC a diferentes tiempos de molienda, (B) Desplazamiento del pico (111)_{Al}, (C) Variación de la intensidad y el ancho del pico (111).



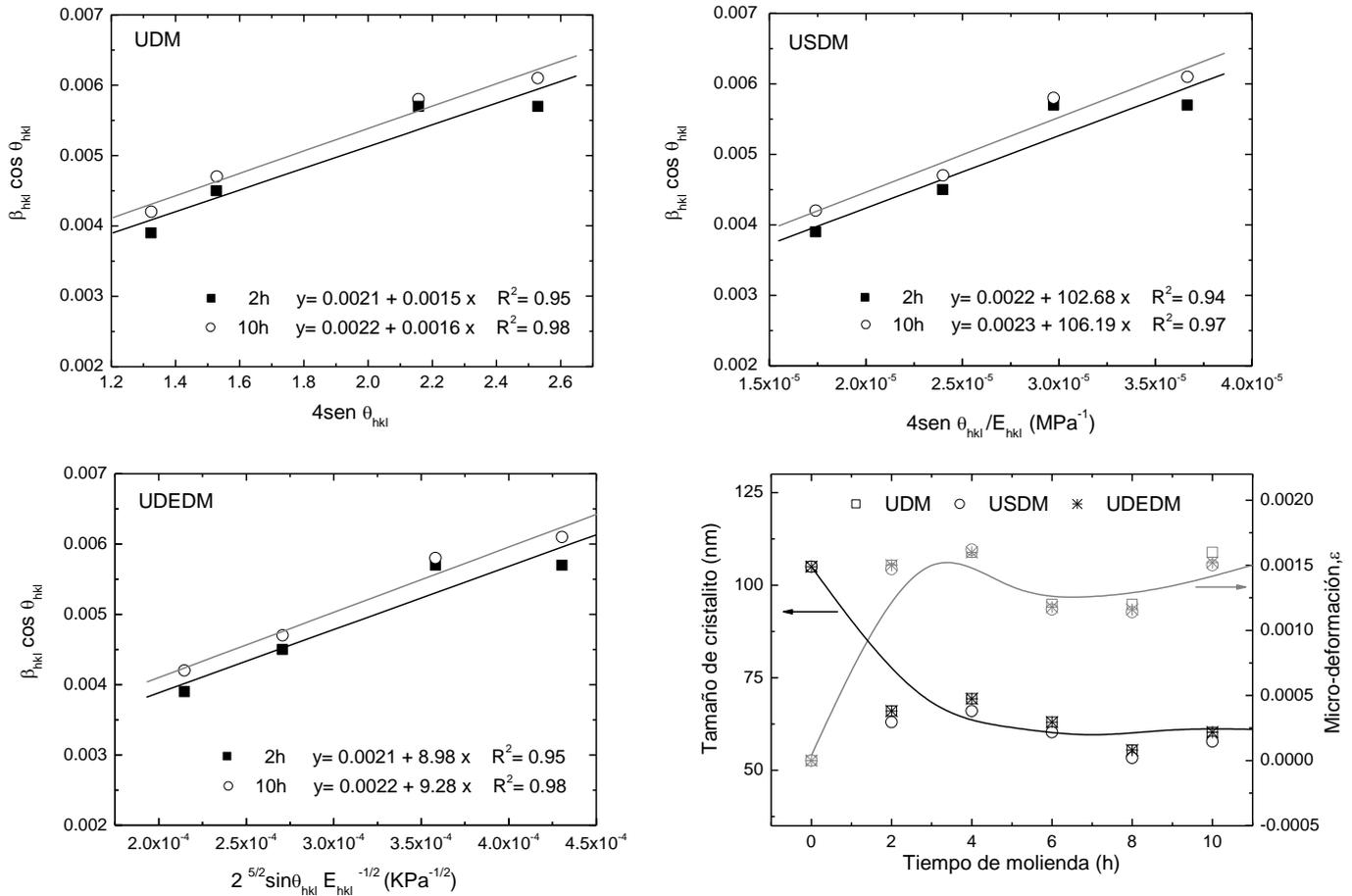


Figura 2. Análisis de W-H para 2 y 10 h de molienda: (A) UDM, (B) USDM y (C) UDEDM. (D) Variación del tamaño de cristalito y micro-deformación, ϵ con el tiempo de molienda empleando los tres modelos de W-H.

En las Figuras 2A-C se representan los modelos de W-H para 2 y 10 horas de molienda a partir de las ecuaciones (3)-(5), respectivamente. En todos los casos se observa que el ajuste de los datos a la recta es bueno presentando un valor del coeficiente de determinación R^2 próximo a la unidad, especialmente después de 10 horas de molienda. El valor de la ordenada en el origen es muy similar en todos los modelos tanto para 2 horas como para 10 horas, indicando que el tamaño de cristalito apenas se modifica. Lo mismo sucede con la pendiente de la recta ajustada, esta al ser muy parecida hace que la micro-deformación a las 2 horas sea prácticamente idéntica a la que presentan los polvos a las 10 horas. Si se comparan los resultados obtenidos según los tres modelos de W-H (Figura 2D), se observa que la variación del tamaño de cristalito y la micro-deformación en función del tiempo de molienda es, prácticamente, la misma en todos los casos, tal y como quedó reflejado en el ajuste de los datos (Figuras 2A-C). En los tres modelos de W-H, en las primeras horas de molienda se produce un descenso del tamaño de cristalito y un aumento de la micro-deformación importantes. El tamaño de cristalito desciende hasta ≈ 60 nm, lo que confirma el carácter nanoestructurado alcanzado por el material compuesto, y la micro-deformación aumenta hasta $\approx 0,0015$, manteniéndose prácticamente constante en estos valores al aumentar el tiempo de molienda. Este hecho corrobora lo observado en la Figura 1, donde las modificaciones más relevantes en cuanto a la posición,

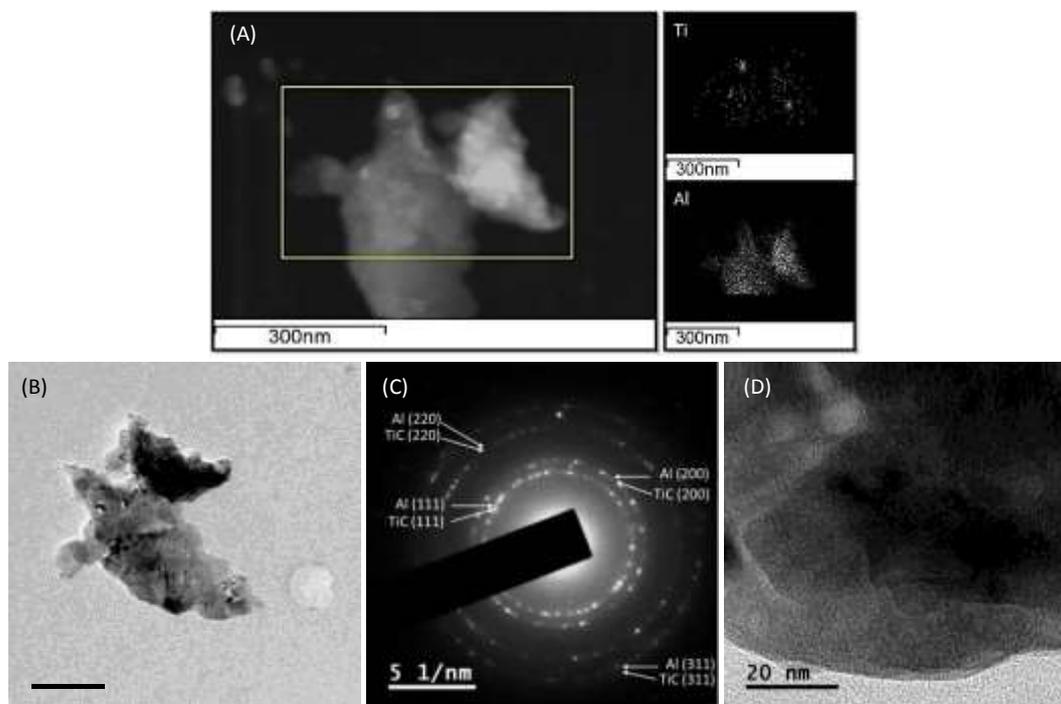
intensidad y ensanchamiento de pico (111) se producen en las primeras horas de molienda. No se obtuvieron diferencias significativas en el valor del coeficiente de determinación R^2 , lo que indica que los tres modelos de W-H son idóneos para determinar el tamaño de cristalito y la micro-deformación en el material compuesto nanoestructurado AA6005A +10%TiC obtenido tras la molienda mecánica, y confirma que cuando el factor de anisotropía elástica del material es próximo a 1, el modelo UDM de W-H es suficientemente preciso [7,9]. En la Tabla 2 se muestra que el factor calculado de anisotropía elástica del aluminio es $A=1,15$ [8].

La caracterización mediante TEM del polvo AA6005A + 10%TiC a las 10h de molienda se resume en la Figura 3. Se ha observado que las nanopartículas de TiC están incluidas en la matriz de aluminio y distribuidas homogéneamente en ella (Figura 3A). El patrón de difracción de electrones (SAED) obtenido (Figura 3B), muestra aros continuos indicando que está formado por varios dominios nanocristalinos y como en la indexación de los patrones mediante el software CrystBox [10] los planos correspondientes al TiC se incluyen y superponen a los de la matriz de Al. En la imagen de alta resolución de TEM (Figura 3C) se observan varios dominios nanocristalinos, de tamaño inferior a 80 nm. No fue posible hacer una cuantificación estadística de los mismos debido a que están superpuestos y fuertemente deformados, pero el tamaño parece estar en coherencia con los valores obtenidos mediante difracción de rayos X.



Tabla 2. Constantes elásticas (C_{11} , C_{12} y C_{44}), factor de anisotropía elástica (A) y módulos de elasticidad del Al (E_{hkl}).

Plano (hkl)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	Factor anisotropía $A=2C_{44}/(C_{11}-C_{12})$	E_{hkl} (GPa)
111	108,5	61,3	28,5	1,15	76,14
200					63,69
220					72,60
311					69,01

**Figura 3.** Micrografías de TEM del material compuesto AA6005A + 10% TiC: (A) Mapping de una partícula de polvo, (B) Imagen en campo claro y (C) su correspondiente patrón de electrones (SAED), (D) Imagen de alta resolución (HRTEM).

4 Conclusiones

El material compuesto nanoestructurado AA6005A + 10% TiC obtenido por molienda de alta energía ha sido caracterizado por DRX y TEM. El proceso de molienda desplaza los picos a valores de 2θ ligeramente más bajos, disminuye la intensidad y aumenta el ancho de pico en las primeras horas de molienda, sin observarse, al aumentar el tiempo de molienda variaciones significativas. Esto implica que las mayores modificaciones del tamaño de cristalito y la ϵ , determinados a partir de los tres modelos de W-H, se producen en las primeras horas de molienda.

No se obtuvieron diferencias significativas en el valor del coeficiente de determinación R^2 , por lo que los tres modelos de W-H son idóneos para determinar el tamaño de cristalito y la ϵ . Esto indica que el modelo UDM de W-H es suficientemente preciso, en el caso del material compuesto nanoestructurado AA6005A + 10%TiC.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado gracias al Ministerio de Economía y Competitividad del Gobierno de España dentro de

la Convocatoria de ayudas a Proyectos de I+D+i “Retos Investigación” Programa de I+D+i orientada a los Retos de la Sociedad 2013-2016 (Nº de proyecto: MAT2013-48166-C3)

Referencias

- [1] N. Parvin, R. Assadifard, *Materials Science and Engineering A* **492**, pág 134-140 (2008)
- [2] CH-L. Chen, CH-H. Lin, *Metallurgical and Materials Transactions A* **46A**, pág 3687-3694 (2015)
- [3] J.B. Fogagnolo, F. Velasco, *Materials Science and Engineering A342*, pág.131-143 (2003)
- [4] V. Amigo, J.L. Ortiz, *Scripta Materialia* **42**, pág. 383–388 (2000)
- [5] C. Suryanarayana, *Progress in Materials Science* **46**, pág. 1-184 (2001)
- [6] V.Uvarov, I. Popov, *Materials characterization* **85**, pág. 111-123 (2013)
- [7] S. Sivasankaran, K. Sivaprasad, *Materials characterization* **62**, pág. 661-672 (2011)
- [8] Dieter, G.E. *Mechanical Metallurgy*; SI Matrix; McGraw-Hill: New York, NY, USA (1988)
- [9] V.Biju, N.Sugathan, *Journal of Materials Science* **43**, pág 1175-1179
- [10] M. Klinger. *CrysTBox-Crystallographic Toolbox*. Institute of Physics of the Czech Academy of Sciences (2015). URL: <http://www.fzu.cz/~klinger/crystbox.pdf>.(ISBN978-80-905962-3-8)

