

# Sinterización isotérmica de bronce reforzados con partículas de alúmina

Jessica J. Osorio Ramos<sup>A</sup>, Enrique Rocha Rangel<sup>B</sup>,  
Francisco Sandoval Pérez<sup>A</sup>, Alejandro Altamirano Torres<sup>A</sup>

<sup>A</sup>Departamento de Materiales, Universidad Autónoma Metropolitana

<sup>B</sup>Departamento de Ingeniería Metalúrgica, ESIQIE-IPN

jj\_o\_r@yahoo.com.mx, enrocha@yahoo.com



## RESUMEN

*En este estudio se analiza el comportamiento debido a pequeñas adiciones de alúmina sobre las propiedades mecánicas, densidad y microestructura, de un bronce, producido por metalurgia de polvos. Las aleaciones se obtuvieron mediante tratamientos de sinterización isotérmicos. A 686 °C, 754 °C y 806 °C. Se variaron además el tiempo (5, 10 y 20 minutos) y la concentración de alúmina, (0.3, 0.6 y 1% en peso). Los resultados muestran la gran influencia de la alúmina sobre las propiedades y microestructura de las aleaciones, incrementando su densidad conforme la concentración de alúmina aumenta, con microestructuras más homogéneas. La aleación con contenido intermedio de alúmina es la que presenta los mejores resultados en relación a la dureza y homogeneidad.*

## PALABRAS CLAVE

Bronce, sinterización isotérmica, metalurgia de polvos, bronce-alúmina.

## ABSTRACT

*The behavior due to small alumina additions on the mechanical properties, density and microstructure, of a bronze produced by powder metallurgy is analyzed in this paper. Alloys, were obtained through isothermal sintering treatments at 686 °C, 754 °C and 806 °C. Treatment times (5, 10 and 20 minutes) as well as alumina concentration (0.3, 0.6 and 1wt%). The results show the great influence of alumina on the properties and microstructure of alloys, increasing their density as the alumina concentration increases. The alloy with intermediate alumina content displays the best hardness and homogeneity.*

## KEYWORDS

Bronze, isothermal sintering, powder metallurgy, bronze-alumina.

## INTRODUCCIÓN

El bronce es una de las aleaciones más usadas desde la antigüedad por su dureza y resistencia mecánica al desgaste y la corrosión.<sup>1</sup> No obstante, para mejorar aún más su dureza es posible aplicarle algunos tratamientos térmicos, entre los que se encuentra el endurecimiento por precipitación, lo cual encarece su procesamiento. El desarrollo de nuevos materiales compuestos permite obtener materiales metálicos reforzados con partículas cerámicas, donde se mejoran de

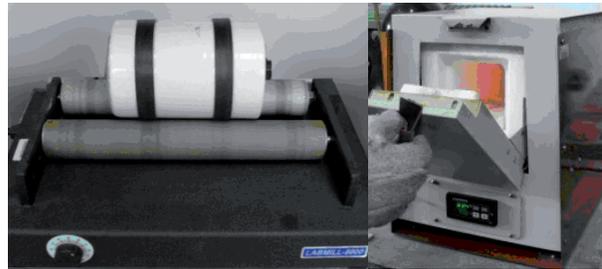
manera substancial la dureza de las aleaciones a un menor costo. Así mismo se han explorado técnicas para reducir tiempos de sinterizado con procesos isotérmicos, que coadyuvan a la reducción de costos de producción.<sup>2</sup> Aunque en la actualidad no es común encontrar materiales base bronce combinados con partículas de elemento no metálico como la alúmina, es normal hallar informes de metales principalmente Cu, Al, Ti y Mg, reforzados con bajas concentraciones de diferentes materiales cerámicos, en estos informes se reporta un decremento en la conductividad térmica y eléctrica,<sup>3</sup> y en el caso del Al y Mg, un incremento en la resistencia mecánica y ductilidad.<sup>4</sup> Sin embargo, es más común obtener información de materiales matriz cerámica, CMC, unidos a cantidades significativas de metal como el cobre, que presentan alta densidad, con una clara disminución en la dureza y resistencia eléctrica.<sup>5</sup>

Los tratamientos térmicos usados en los aceros, normalmente no se aplican en aleaciones no ferrosas y aceros inoxidables debido a que sus transformaciones de fase son diferentes, por lo que las aleaciones de aluminio y cobre entre otras,<sup>6</sup> se endurecen y refuerzan mediante el endurecimiento por precipitación, que es un mecanismo basado en una secuencia de transformaciones en estado sólido, que genera una dispersión de partículas ultrafinas en una segunda fase,<sup>7</sup> donde una dispersión más fina origina una mayor resistencia e inhibe el movimiento de las dislocaciones.<sup>6</sup> Esta situación da la pauta para desarrollar un estudio mediante el cual se logre esclarecer el efecto que ejerce sobre la dureza en un bronce, la adición de pequeñas cantidades de alúmina como fase dispersa, en un proceso isotérmico, usando tiempos reducidos de sinterizado.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

### Obtención de muestras

En este estudio se emplearon polvos metálicos de: Cu, Sn, Ni y Fe, (Aldrich, EEUU, 5  $\mu\text{m}$  y pureza de 99.99%). Polvos cerámicos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (Meyer, EEUU, 1  $\mu\text{m}$ , con pureza mayor a 99.9%) y fósforo grado analítico, (Possehl, S. A. de C. V., México, 3  $\mu\text{m}$ ). Estos polvos fueron mezclados durante 12 horas, a una velocidad de 250 rpm en un molino de bolas (Colepalmer, EEUU). En un contenedor de alta alúmina se vertieron 50 g. de

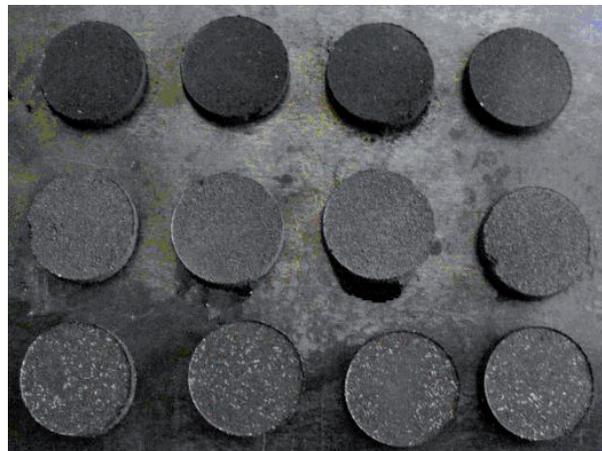


Molino de bolas (derecha) y mufla.

cada tipo de mezcla, con una composición química de máximo 88.9% de cobre, 10% de estaño, 0.5% de fósforo, 0.3% de níquel, 0.3% de hierro, agregando pequeñas cantidades de alúmina que modificaron la concentración de cobre presente en la composición, las cuales fueron iguales a 0.3%, 0.6% y 1% en peso, además se agregaron 750 g. de elementos de molienda de zirconia estabilizada. La molienda se hizo en presencia de 5 ml de alcohol.

Los polvos resultantes de la molienda fueron comprimidos a 180 MPa. en forma de pastilla, con ayuda de un dado de acero de 1 cm de diámetro interno, y una prensa uniaxial (Fiicsa, México), para controlar el espesor de la muestra siempre se pesaron 2 g. de polvo.

Las pastillas obtenidas fueron sinterizadas en una mufla (Lindberg, temperatura máxima 1100°C), a tres diferentes tiempos: 5, 10 y 20 minutos, usando tres distintas temperaturas: 686, 754 y 806°C, que corresponden al 0.8, 0.88 y 0.94% respectivamente del punto de fusión ubicado en el diagrama de fases para la composición binaria Cu-10% Sn<sup>8</sup> y en presencia de 0.283  $\text{m}^3/\text{min}$ . de nitrógeno. Se emplearon letras y números para definir el proceso



Muestras de bronce sinterizadas.

al que fueron sometidas cada una de las muestras como se indica en la tabla I.

Tabla I. Nomenclatura usada para definir cada una de las muestras.

Letra	Contenido de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	1 <sup>er</sup> #	Temperatura [°C]	2 <sup>o</sup> #	Tiempo [min]
A	0.3	1	1(686 °C)	1	5
V	0.6	2	2(754 °C)	2	10
N	1	3	3(806 °C)	3	20

### Dureza y microestructura

Para la observación de las muestras por microscopía óptica y para la medición de su dureza Vickers, las muestras fueron preparadas mediante técnicas metalográficas, para ello se desbastaron y pulieron empleando lijas de los números 600, 1000 y 1200. Posteriormente, fueron atacadas químicamente con ácido nítrico mezclado con agua en una proporción de 1 a 3 por 5 segundos, para revelar su microestructura.<sup>9</sup>



Microscopio óptico (derecha) y microdureómetro Vickers utilizados en la caracterización de las muestras.

## ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### Área superficial

El tamaño promedio de partícula y superficie específica después de la etapa de molienda y mezclado de las tres diferentes muestras de polvo estudiadas, se reporta en la tabla II. En esta tabla se puede notar que la alúmina, el elemento variable de las 3 diferentes familias, ejerce una influencia tal, que la tendencia clara es aumentar las dimensiones de partícula y área superficial conforme se incrementa el contenido de alúmina en la mezcla.

Tabla II. Valores de tamaño de partícula y área superficial específica.

Muestra [% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	Tamaño partícula [μm]	Área superficial específica [m <sup>2</sup> /g]
0.3%	6.605	0.391372
0.6%	8.783	0.419172
1%	9.220	0.423182

### Expansión y contracción

Los resultados más significativos de expansión y contracción presentados en la tabla III, se obtuvieron en base a las dimensiones de cada una de las muestras en tiempo [minutos] verde y sinterizadas. Aunque se omitieron algunos valores de expansión por ser menores a 6.5%, la mayoría de las muestras se expandieron. Este hecho al parecer puede estar relacionado a la diferencia en el coeficiente de expansión térmica de los elementos variantes en la composición, como son el cobre y la alúmina, pues el valor del cobre que es de  $17 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,<sup>10</sup> es aproximadamente del doble del valor de la alúmina que es de  $8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .<sup>11</sup> Además durante el proceso de sinterizado, al momento de la difusión debió existir una migración de átomos, donde las vacancias generadas en apariencia fueron sustituidas por dislocaciones y fronteras de grano, que evitaron la contracción de granos y provocaron el crecimiento.

Tabla III. Relación de las dimensiones de las pastillas en verde y sinterizadas.

Muestra	En verde [cm <sup>3</sup> ]	Sinterizada [cm <sup>3</sup> ]	Expansión [%]
A11	0.363	0.388	6.89
A12	0.395	0.382	-3.29
A32	0.345	0.372	7.83
A33	0.361	0.404	11.91
A13	0.395	0.382	-3.29
A21	0.358	0.387	8.1

Muestra	En verde [cm <sup>3</sup> ]	Sinterizada [cm <sup>3</sup> ]	Expansión [%]
V33	0.375	0.362	-3.47
N11	0.376	0.359	-4.52
N12	0.387	0.381	-1.55
N22	0.37	0.351	-5.14
N23	0.368	0.359	-2.45
N31	0.371	0.396	6.74

Por lo tanto, estos resultados son evidencia de que la alúmina permite una mejor unión entre partículas, lo que acarrea una mejor densificación. Esto se logra gracias a que fue sometida a un tiempo prolongado de sinterización y a que se le trabajó por debajo (aunque cerca) del 90% de fusión de la composición Cu-10% Sn.

### Densidad y porosidad

La medición de la densidad y porosidad se efectuó empleando el método de Arquímedes, con el auxilio de una balanza de densidades (Ohaus). Por otra parte, la densidad teórica se obtuvo por la regla de las mezclas.

En la tabla IV se muestran las densidades calculadas para las aleaciones con diferentes % de alúmina.

Los resultados obtenidos de porcentaje de densidad teórica y porosidad abierta para cada sistema estudiado se muestran en las gráficas 1, 2 y 3.

Tabla IV. Porcentaje de alúmina Vs densidad teórica.

% de alúmina en la mezcla	Densidad teórica
0.3	8.7362 g/cm <sup>3</sup>
0.3	8.7213 g/cm <sup>3</sup>
1	8.7014 g/cm <sup>3</sup>

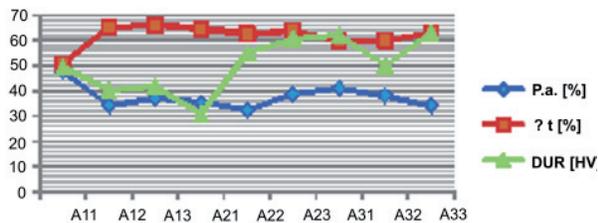


Fig.1. Gráfica comparativa entre porosidad abierta, porcentaje de densidad teórica y dureza de las muestras con 0.3% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

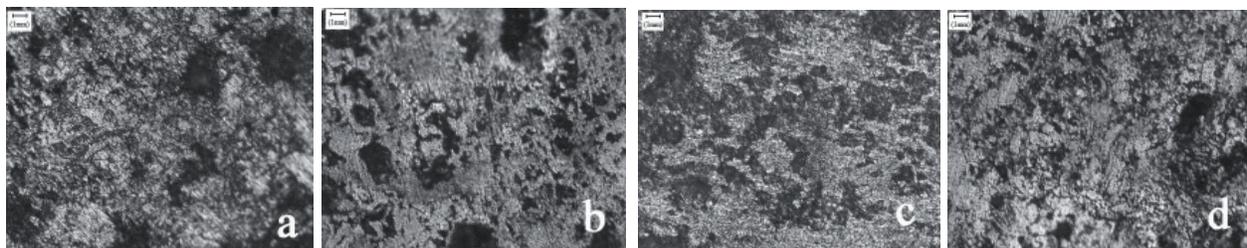


Fig.2. Micrografías de las mejores muestras con 0.3% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con proceso de sinterizado: a) 754 °C por 20 min. b) 806 °C por 5 min. c) 806 °C por 10 min. y d) 806 °C por 20 min.

### Muestras con 0.3% de alúmina

En la familia de las muestras con un contenido de 0.3% de alúmina, ver figura 1, la variación del porcentaje de densidad teórica y porosidad abierta presentan poco cambio. Como es de esperar hay una relación con tendencia inversa entre porosidad abierta y densidad, es decir que las muestras con menor porosidad tienden a ser las más densas. Así mismo, la dureza muestra un mejor comportamiento conforme se aumenta la temperatura y el tiempo de sinterizado, con ciertas caídas considerables. Acorde al comportamiento de las curvas y al mayor valor de dureza, se puede decir que este sistema responde favorablemente a la alta temperatura asociada al máximo tiempo de proceso en estudio.

En las micrografías asociadas a esta misma familia, mostradas en la figura 2, las imágenes más homogéneas, con una aparente menor porosidad, son en general las que fueron sometidas a mayores temperaturas de sinterizado. Debido muy probablemente a que las concentraciones aunque pequeñas de alúmina (0.3%), favorecen la densificación, aumentando la dureza al incrementarse la temperatura, independientemente del tiempo de proceso, siempre y cuando sea el suficiente para lograr una buena migración de átomos y unión de partículas.

### Muestras con 0.6% de alúmina

En la familia de las muestras con un contenido de 0.6% de alúmina, ver figura 3, la diferencia en el comportamiento de las curvas de porcentaje de densidad teórica y porosidad abierta es mínima, sin embargo, la curva de dureza muestra una clara tendencia de aumentar conforme se utilizan temperaturas y tiempos mayores de proceso. Para este sistema el parámetro de control más importante es el tiempo, pues cuando éste se excede, se llega a un

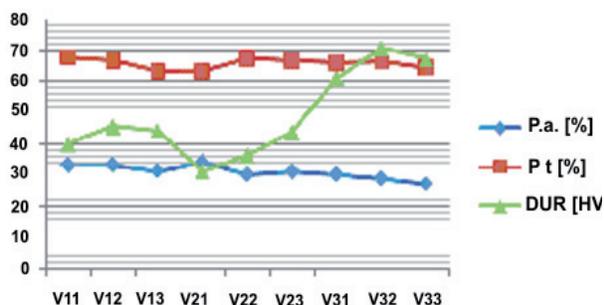


Fig. 3. Gráfica comparativa entre porosidad abierta, porcentaje de densidad teórica y dureza de las muestras con 0.6% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

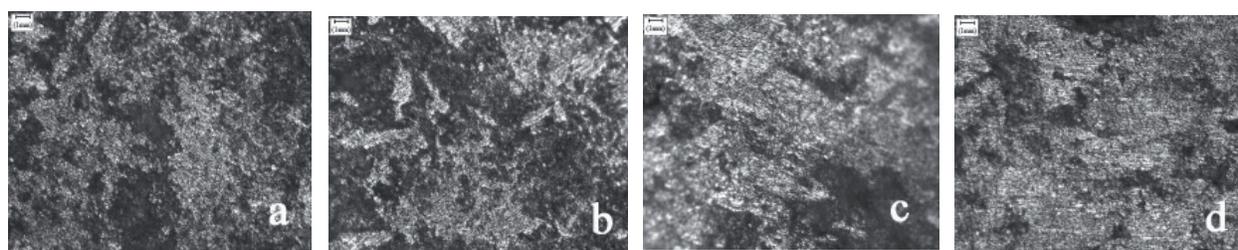


Fig. 4. Micrografías de las mejores muestras con 0.6% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con proceso de sinterizado: a) 754 °C por 10 min. b) 754 °C por 20 min. c) 806 °C por 10 min. y d) 806 °C por 20 min.

punto donde el deterioro de las propiedades inicia, tal es el caso de la muestra V33. Este comportamiento muy probablemente es generado por el contacto de la muestra con una atmósfera a la mayor temperatura de estudio, donde los procesos de migración provocan un inicio rápido en el proceso, y un consecuente degradamiento, al presentarse lo que se conoce como crecimiento anormal de grano.

Por otra parte, al observar las micrografías correspondientes a esta familia, ver figura 4, se observa que las muestras que ofrecen mayor homogeneidad con una aparente menor porosidad, son aquellas que fueron sinterizadas a las temperaturas más altas. En estas imágenes no es posible distinguir con claridad más de una fase, en adición a los poros, por lo que es de esperar que los elementos presentes se difundieran entre sí. Esta homogeneidad y tendencia de las curvas, refuerza la idea de que la mayor temperatura de trabajo induce mejores resultados para las muestras con un contenido de 0.6% de alúmina.

### Muestras con 1% de alúmina

En la familia de las muestras con un contenido de 1% de alúmina, según se aprecia en la figura 5,

la tendencia de la curva del porcentaje de densidad teórica y porosidad abierta es muy cercana a la lineal, lo cual implica que ninguno de los parámetros tiempo temperatura modifican el comportamiento de estos dos factores en las diferentes muestras, significativamente. No obstante en relación a la dureza, estas muestras presentan un comportamiento singular, con tendencia a decrecer. El comportamiento inicial pronto se ve deteriorado conforme la temperatura aumenta, lo cual hace pensar que la alúmina incorporada homogéneamente, inhibe el proceso de difusión al incrementarse la temperatura

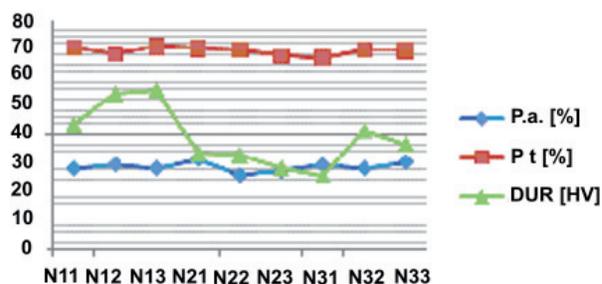


Fig. 5. Gráfica comparativa entre porosidad abierta, porcentaje de densidad teórica y dureza de las muestras con 1% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

y el tiempo de sinterizado, de tal forma que las muestras con mejor comportamiento son aquellas que estuvieron expuestas a la menor temperatura, aunque en este grupo el tiempo de exposición resultó significativo y favorable, a diferencia de las demás muestras de la misma familia.

A su vez en las micrografías de la figura 6 se puede apreciar un comportamiento discordante, en relación a la dureza, con los resultados obtenidos, es decir que las muestras con mejor homogeneidad y aparente menor porosidad, son aquellas sinterizadas a las temperaturas más altas con tiempos relativamente bajos. En este sistema se percibe mayor influencia

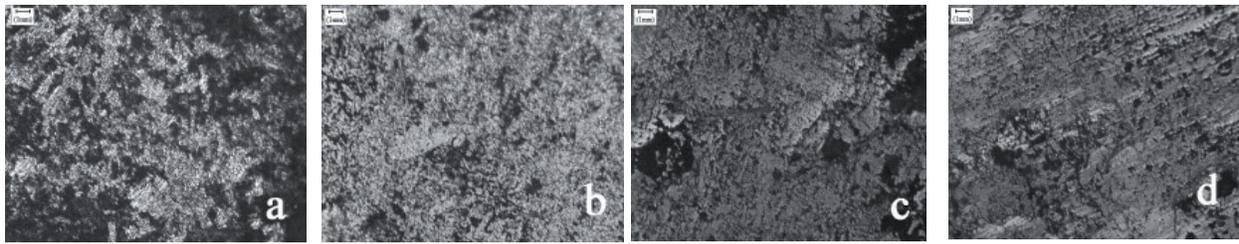


Fig. 6. Micrografías de las mejores muestras con 1% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , con proceso de sinterizado: a)  $686^\circ\text{C}$  por 20 min. b)  $754^\circ\text{C}$  por 5 min. c)  $806^\circ\text{C}$  por 10 min. y d)  $806^\circ\text{C}$  por 20 min.

de los factores tiempo-temperatura, con una visible reducción de los poros, y una superficie más homogénea. Así mismo, al observar los poros a pesar de tener un tamaño significativo, se aprecian redondos y bien distribuidos a través del área analizada, por lo que es de esperar que los valores obtenidos sean muy similares en cualquier punto de la muestra.

### Selección de muestras

Al comparar la porosidad abierta, el porcentaje de densidad teórica, la dureza y la microestructura de todas las muestras, dando mayor importancia a la dureza, debido a la pretensión de que la alúmina incremente precisamente este valor, se consideraron como representativas de cada una de las familias las muestras catalogadas como A33, V32 y N13. De estas muestras la V32 con un contenido de 0.6% de alúmina presentó la mayor dureza, aunque en cuestión de densidad la muestra N13 es la mejor, con el menor porcentaje de porosidad debido al incremento de alúmina en el compuesto. A su vez la mayoría de poros presentes en las micrografías, tienden a la esfericidad, lo cual le confiere mayor resistencia al material, pues al disminuirse los ángulos agudos se reducen las fallas que pueden originar la propagación de grietas. Cabe señalar que la presencia de poros no se debe tanto a la presión de trabajo de 180 MPa, ni a la forma de compactación uniaxial, sino al método de fabricación, pues en la metalurgia de polvos los poros se consideran inherentes al proceso, y más en este caso donde los coeficiente de conductividad térmica del cobre 394 W/mK y la alúmina 30 W/mK, ambos a  $100^\circ\text{C}$  son tan disimiles,<sup>12</sup> con una tendencia decreciente conforme se incrementa la temperatura, lo cual limita el fenómeno de conducción que puede aislar algunas zonas donde los poros sustituyen al material

faltante inhibiendo la difusión en volumen. A pesar de esta porosidad implícita resulta evidente que la concentración de alúmina genera una tendencia, relacionada a una mejor densificación, debida al tamaño minúsculo de partícula que homogéneamente se difunde en todo el compuesto sinterizado isotérmicamente, y que evita que después de cierto tiempo y temperatura de proceso, los idóneos para que se presente una adecuada migración a través de todo el compuesto. La unión por difusión es un proceso donde al aumentar la temperatura, dos partículas adyacentes de polvo empiezan a formar un puente generando una migración de átomos de una partícula a otra produciendo así una gran área de contacto entre las mismas.

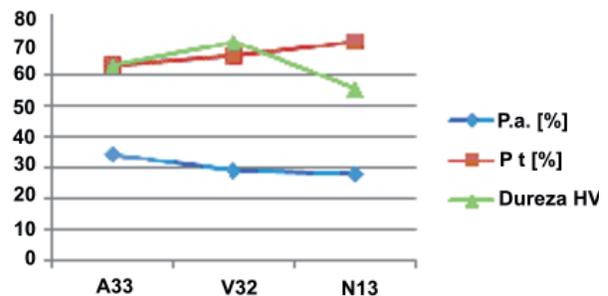


Fig. 7. Gráfica comparativa entre porosidad abierta, porcentaje de densidad teórica y dureza de las muestras seleccionadas.

### CONCLUSIONES

La alúmina, a pesar de su poca variación en contenido, representa un cambio significativo en el comportamiento, incluso tiene mayor injerencia que las condiciones de trabajo, pues tan sólo es necesario aumentar la temperatura un poco para que en el material se presente una migración de átomos de las zonas de mayor a las de menor presencia, esto aunado al hecho de que la variación de temperatura puede ser compensada por el tiempo de exposición del material, para lograr la difusión de átomos. Por

lo tanto, los requerimientos relativos a temperatura y tiempo disminuyen conforme se incrementa el contenido de alúmina en el compuesto. Así mismo con los resultados de dureza y micrografías se notó que los tiempos y temperaturas isotérmicas empleadas fueron suficientes para que se llevara a cabo la sinterización, incluso se llegó al punto de sobrepasar la temperatura ideal y llegar al fenómeno conocido como crecimiento anormal de grano. Dicho fenómeno indeseable puede provocar un deterioro en las propiedades del compuesto. A juzgar por las micrografías a diferencia de un proceso normal de fusión, aquí se ha obtenido una buena homogeneización con la ausencia de fases visiblemente diferentes, lo cual, adicional al hecho de la homogeneidad en las propiedades, hace suponer que la alúmina se presenta como fase dispersa bien incorporada.

## REFERENCIAS

1. E. Paul Degarmo, J.T. Black y Ronald A. Kohser, *Materials and processes in manufacturing*. Ed. John Wiley & Sons, Inc. Ninth Edition 2003. Pág. 130.
2. Frades G., Vitón F., Varela R. y Vázquez F., *Sinterización acelerada de bronce en metalurgia de polvos*, Centro de Investigaciones Metalúrgicas e Instituto Superior Politécnico José A. Echeverría, Habana, Cuba.
3. Patricia F., Vladimir M. y Marco V., *Aplicaciones de los materiales compuestos de matriz metálica en el sector eléctrico y electrónico*, Universidad Nacional de Colombia, 2005.
4. S. C. Tjong, University of Hong Kong, *Novel Nanoparticle-reinforced metal matrix composites with enhanced mechanical properties.*, *Advanced engineering materials*, 2007, 9, No. 8.
5. J. G. Miranda, S. Moreno, A. B. Soto, E. Rocha. *Production and characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cu*, *Journal of Ceramic processing Research*, Vol. 7, No. 4, 2006.
6. S. Kalpakjian, S.R. Schmid. *Manufactura, ingeniería y tecnología*. Ed. Prentice Hall, quinta edición, 2008. Págs. 134-135.
7. D. R. Askeland, P. P. Phulé. *Ciencia e ingeniería de los materiales*. Cuarta edición. Ed. Thomson, 2004. Págs: 215, 484-485.
8. DoITPoMS, Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge. [http://www.doitpoms.ac.uk/miclib/phase\\_diagrams.php?id=19](http://www.doitpoms.ac.uk/miclib/phase_diagrams.php?id=19).
9. George L. Kehl. *Fundamentos de la práctica metalográfica*, segunda edición. Ed. Aguilar. Madrid, 1963. Pág. 414.
10. A. K. Biswas, W. G. Davenport. *El cobre, metalurgia extractiva*, primera edición. Ed. Limusa, 1995. Pág. 449.
11. S. J. Schneider. *Engineered materials handbook, Ceramics and glasses*. Vol. 4 Ed. ASM International, 1991. Pág. 316.
12. David R. Lide. *Handbook of chemistry and physics*, CRC PRESS 89th edition, 2008-2009. Pág. 12-203.

