

Micromecanismos de desgaste en un material compuesto de matriz metálica ZA27 reforzado con SiC

S. Corujeira¹, B. Romero¹, R. Auras², C. Schvezov³, E. Forlerer^{1,4}

1. Laboratorio de Tribología y Biomateriales, Dpto. de Ing. Mecánica, Secretaría de CyT, Fac. Reg. Bs. As. UTN, Medrano 951-Lab. 301. (1179) Cdad. de Bs. As. Argentina, E-mail: eforlerer@cedi.frba.utn.edu.ar

2. School of Packaging, Michigan State University, East Lansing, MI (48824-1223), E-mail: aurasraf@msu.edu

3. Fac. de Cs. Exactas, Químicas y Naturales, Univ. Nac. de Misiones, Félix de Azara 1552 (3300), Posadas, Pcia. de Misiones, Argentina, e-mail: schvezov@fceqyn.unam.edu.ar

4. Dpto. Materiales, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499, (1560) San Martín Pcia. Bs. As. Argentina, E-mail: forlerer@cnea.gov.ar

Resumen

Se realizaron ensayos de desgaste lubricado sobre una aleación de zinc-aluminio (ZA27) y la misma aleación reforzada con partículas formando un material compuesto (ZA27+Si+Cu+SiC particulado) teniendo como contraparte un disco de acero SAE4620. Se utilizó una máquina block-on-ring, LFW1 marca Dow Corning. La superficie y subsuperficie del material y las partículas de desgaste fueron analizadas mediante microscopía de barrido electrónico (SEM) y espectroscopía de Rayos X por dispersión de energía (EDS). La tasa de desgaste fue obtenida por medición de la escara de desgaste. En la superficie ensayada y en las partículas analizadas se pudo identificar un proceso de mezclado mecánico, similar a las primeras fases de aleación mecánica. Se midieron el espesor y la composición química de la capa mecánicamente mezclada.

Abstract

Sliding lubricated wear tests were performed on a zinc-aluminum (ZA27) alloy and the same alloy reinforced with SiC particles (ZA27+Si+Cu+SiC particles). A SAE4620 steel disc was used as counterpart in a LFW1 block-on-ring machine. The surface and subsurface of the probes and the wear debris were analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). The wear rate was obtained through the scar width. A mechanical mixing process was identified in the worn surface and the wear debris. The depth and the chemical composition of the mechanically mixed layer were measured.

Introducción

Las aleaciones de zinc y aluminio han tenido una presencia creciente en aplicaciones de alto rendimiento. Las características de alta resistencia específica y resistencia al desgaste, especialmente en condiciones de lubricación límite, le permiten reemplazar a materiales tradicionales como bronce, fundición de hierro y aceros de baja aleación.

La matriz ZA27 puede mejorar sus características con la adición de otros elementos aleantes y refuerzos. El cobre, en porcentajes de hasta 1% pp., le confiere mejores propiedades mecánicas por la precipitación de β -CuZn₂ en las zonas interdendríticas (Savaskan, 2001 y 2003). El silicio mejora la estabilidad dimensional de la aleación, precipitándose principalmente dentro de las dendritas (Harmsen, 1996; Li Jian, 1993). La adición de partículas de SiC incrementa el punto de fluencia a alta temperatura y la resistencia al desgaste (Tjong, 1997; Auras, 1999). El material, con refuerzo particulado, presenta menor anisotropía en sus propiedades respecto a los reforzados con fibras largas, y puede obtenerse con métodos económicos, como el colado de material fundido.

Se seleccionó, para este trabajo, una aleación ZA27 (Zn + 27% pp. Al) reforzada con cobre, silicio y partículas de SiC, formando un material compuesto (MIL) con la siguiente composición química: 27% pp. Al; 3,5% pp. Si; 1% pp. Cu; bal. Zn. + 8% vol. de partículas de SiC de 5 μ m de diámetro medio. La proporción y la morfología del refuerzo fue seleccionada en función de los resultados encontrados en trabajos previos (Auras, 2004).

La distribución de partículas de refuerzo, así como la compleja microestructura de la matriz, determinan su resistencia al desgaste. En este sentido son importantes las condiciones de colada y solidificación de la aleación para evitar la porosidad característica (*USD- Underside Shrinkage Defect*) y conseguir una correcta distribución de partículas de refuerzo en la matriz.

Por otra parte, se sabe que las condiciones ambientales y el lubricante utilizado, así como su afinidad química con los materiales del tribosistema, son de fundamental importancia durante la evolución del proceso de desgaste. El aceite mineral no polar, utilizado en este trabajo, minimiza el efecto de adhesión y la formación de depósitos durante el deslizamiento, en comparación con otros lubricantes polares (Yamamoto, 2000).

Los objetivos de este trabajo son:

- Identificar los mecanismos por los cuales los refuerzos particulados (Si y SiC) disminuyen la tasa de desgaste.
- Obtener información detallada sobre la capa mezclada mecánicamente (MML) que se forma en la superficie de la aleación ensayada durante el deslizamiento (Rigney, 2000).

Parte Experimental

Materiales utilizados

Las probetas fueron obtenidas por fundición a partir de los siguientes materiales: Zn 99,9995%, Si 99,99%, Cu 99,995% en peso y un material compuesto Al-27% pp. Si reforzado con 25% vol. de partículas de SiC.

La temperatura de colada del material fue inferior a 560 °C y se utilizaron crisoles enfriados ($\varnothing=25,5$; L=80 mm) para minimizar los efectos de la porosidad.

Para la observación metalográfica, las muestras fueron pulidas manualmente con papeles abrasivos de SiC # (320-1500) y pasta de diamante de 6 μm y 1 μm . Posteriormente se limpiaron mediante ultrasonido con acetona durante 20 minutos y se atacaron con Nital 4% durante 3 segundos a temperatura ambiente. La estructura metalográfica revelada está compuesta por dendritas ricas en aluminio α , en las cuales se encuentran precipitados de silicio en forma de placas planas. El espacio interdendrítico está constituido por una aleación rica en Zn; siendo éste el lugar preferencial para los precipitados ϵ -CuZn₄ y las partículas de SiC del refuerzo. El diámetro medio de las partículas de SiC fue de 5,27 μm , determinado por metalografía cuantitativa en cuatro puntos del lingote.

Se puede observar una importante porosidad nucleada alrededor de los refuerzos de Si-SiC. Esta porosidad puede haberse generado por desprendimiento de partículas durante el desbaste y pulido, y por USD.

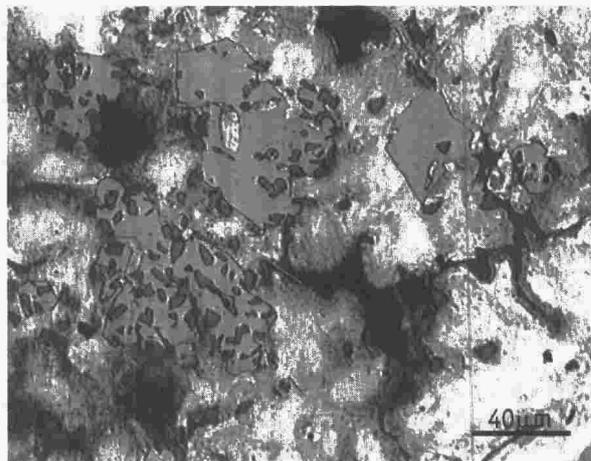
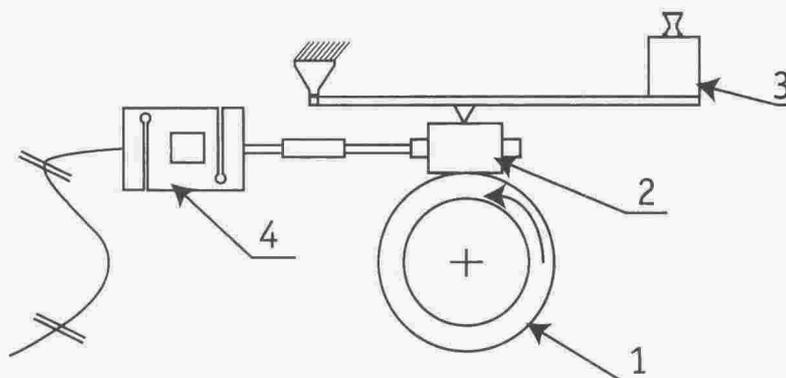


Figura 1. Metalografía MMC

Ensayos de desgaste

La máquina utilizada para los ensayos fue del tipo block-on-ring, marca Dow Corning modelo LFW1, reacondicionada con adquisición electrónica de datos y calibrada conforme a las normas ASTM D 2714/68 y G77/98.



1. Anillo 2. Probeta 3. Carga 4. Celda de carga

Figura 2. Esquema de la máquina de ensayo

El material de la contraparte fue una pista exterior de rodamiento TIMKEN A4138 (SAE4620) con una dureza de 60 HRC. La condición de carga utilizada fue de 266,5 N, con una velocidad constante de deslizamiento de 0,36 m/s. La distancia total de deslizamiento alcanzó los 660 m, lo que fue suficiente para apreciar un coeficiente de fricción estacionario. Los ensayos se realizaron a una temperatura de (19-22) °C y con una humedad de (50-70) %HR. El lubricante utilizado fue aceite mineral con una viscosidad de 340 SSU.

Las muestras para los ensayos de desgaste se cortaron según norma ASTM G77/98 (6,35 x 15,7 x 10,2)mm y se pulieron con papel abrasivo de SiC de distinta malla y pasta de diamante de 1 µm para normalizar la rugosidad de las superficies en contacto. Finalmente se limpiaron en una batea de ultrasonido con acetona en forma previa a la realización del ensayo.

Caracterización posterior al desgaste

Las probetas ensayadas fueron sometidas a los siguientes estudios:

- Medición de ancho de escara de desgaste (durómetro LEITZ modelo Durimet)
- Microscopía óptica con luz reflejada (microscopio REICHERT)
- Microscopía electrónica de barrido -SEM- (microscopio PHILIPS modelo PSEM-500)
- Mapeo de composición mediante espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS)
- Perfil de composición utilizando espectroscopía de rayos X por dispersión de longitud de onda (microsonda electrónica CAMECA SX-50).

Resultados

Ancho de escara

Se utilizó la medida del ancho de la escara de desgaste para caracterizar la cantidad de material perdido durante el ensayo. El borde delantero (entrada) y el borde trasero (salida) de la escara de desgaste son fácilmente identificables por la morfología irregular del último, lo cual evidencia la existencia de un mecanismo de desgaste adhesivo. La línea media del borde irregular mencionado fue determinada con la ayuda del sistema óptico de un microdurómetro.

La figura 3 muestra la macrografía de las probetas ensayadas en forma comparativa, mientras que en la Tabla 1 se presentan los resultados de las mediciones:

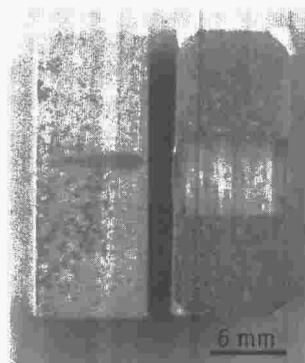


Figura 3. Macrografía de las escaras. A la izquierda: MMC, a la derecha: ZA27

Tabla 1. Resultados de los ensayos realizados: Ancho de la escara de desgaste

MUESTRA	ANCHO DE ESCARA [mm]	ERROR [%]
ZA27	$4,2 \pm 0,2$	4,8
MMC (ZA27+refuerzo)	$0,96 \pm 0,06$	6,2

Análisis de la superficie desgastada

A nivel macroscópico pudo apreciarse una gran deformación plástica en el borde de salida de la escara de desgaste de la probeta de ZA27, lo cual es evidencia de la relevancia de la componente adhesiva durante el deslizamiento (Figura 4). En el material reforzado MMC, la deformación plástica y el nivel de adhesión fueron sustancialmente menores.

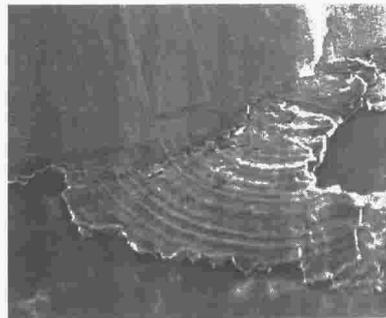


Figura 4. Desgaste adhesivo en probeta ZA27 sin refuerzo, M=200X

En el MMC se observaron zonas con cráteres y fisuras preferentemente desarrolladas en dirección perpendicular al deslizamiento. También se presentaron partículas fracturadas e incrustadas en la superficie desgastada. Finalmente, se observó hierro distribuido uniformemente y en baja concentración en la superficie de la probeta ensayada, lo cual demuestra la existencia de transferencia de material desde la contraparte a la probeta durante el ensayo, y es el primer indicio de la existencia de una capa de material mezclado mecánicamente.

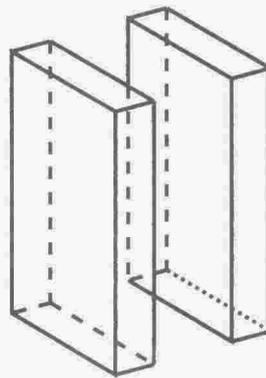


Figura 5. Esquema del corte realizado sobre las probetas

Análisis de la subsuperficie

La subsuperficie de las probetas ensayadas fue analizada en una sección perpendicular a la superficie desgastada (Figuras 3 y 5). Los especímenes se niquelaron con la técnica Ni "electroless" y, posteriormente, se prepararon para observación metalográfica.



Figura 6. Propagación de fisuras a partir de un poro en ZA27, corte transversal M=400X

En la aleación sin reforzar, las imágenes de SEM muestran la presencia de fisuras subsuperficiales en la zona desgastada, las cuales inician su propagación a partir de los poros (Figura 6).

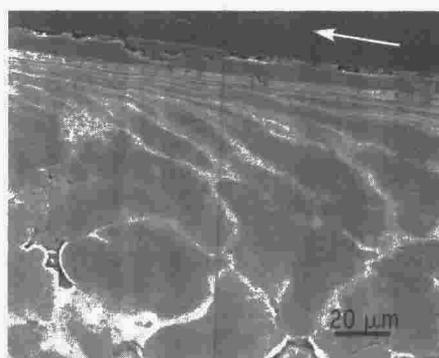


Figura 7. Dendritas sub-superficiales deformadas durante el desgaste en ZA27 reforzado con CSI + Si + Cu

El análisis realizado sobre el material reforzado permitió detectar la presencia de partículas rotas dentro de la MML. En la Figura 7 se pueden observar las dendritas deformadas y la variación progresiva del campo de deformación debajo de la superficie de contacto y de la MML. Con respecto a la presencia y rol de las partículas de refuerzo bajo carga normal, frente a la porosidad característica de éstas aleaciones, la Figura 8 pone en evidencia cómo las partículas de Si y SiC impiden el colapso de un poro sin fracturarse.

Composición de la MML

Se analizó el espectro lineal de composición en el borde de una sección longitudinal de la probeta (Figura 5), en forma perpendicular a la capa superficial denominada *MML*. La presencia de material del anillo transferido a la probeta es evidencia de un proceso de mezclado mecánico producido en la superficie

de deslizamiento. De acuerdo con algunos autores, la *MML* obtenida sobre aleaciones de base aluminio tiene efectos protectores bajo determinadas condiciones en las cuales es continua y resistente (Rosemberger, 2002). Sin embargo, en los materiales de base zinc ensayados bajo las condiciones mencionadas, la capa *MML* observada fue discontinua y de espesor variable.

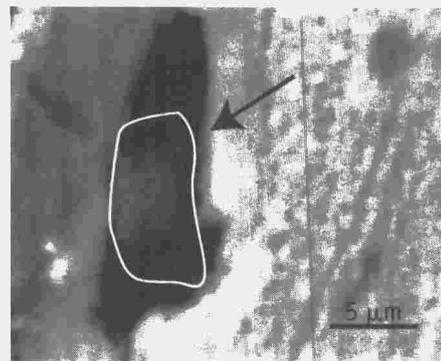


Figura 8. Partícula de refuerzo dentro de un poro de la matriz, en la subsuperficie de la zona desgastada.

La figura 9 muestra el espectro lineal de aluminio, carbono, hierro y silicio para una probeta de *MMC*. La *MML* se encuentra a la derecha en todos los casos. El aluminio es muy escaso en esta capa, mientras que los dos picos de carbono y silicio evidencian la presencia de partículas de refuerzo (*SiC*). La presencia de hierro implica que, en un estadio inicial del proceso de desgaste, se adhieren óxidos de hierro o debris complejos de composición *Fe-Zn-O* a la superficie de la probeta.

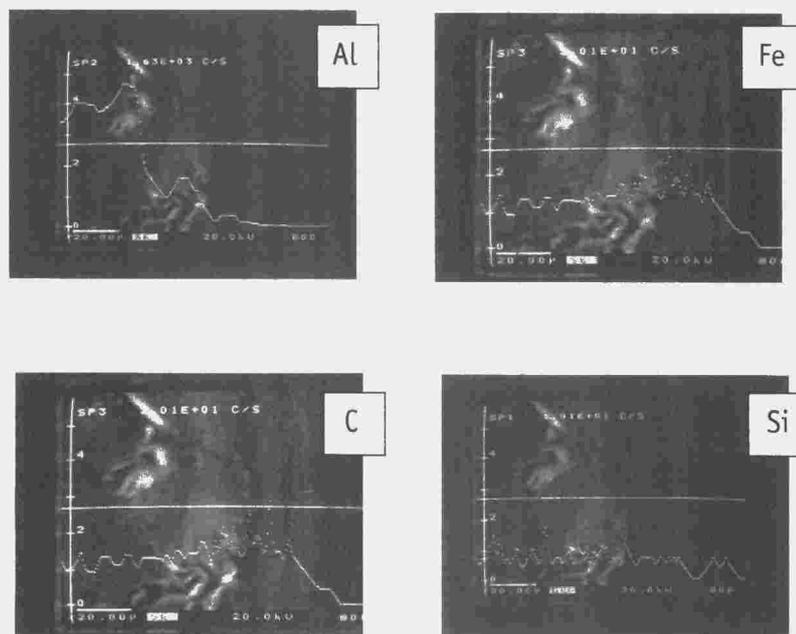


Figura 9. Espectros de aluminio, hierro, carbono y silicio en la superficie ensayada de probetas de ZA27 MMC.

Los datos obtenidos para el ZA27 sin reforzar mostraron escasa presencia de hierro en la capa superficial (Rosemberger, 2005; Forlerer, 2000). Principalmente se encontró aluminio y zinc, lo cual es un indicador de la inexistencia de *MML*.

En todos los casos, el espesor de la *MMI* hallada fue menor a 20 μm , lo que concuerda con la bibliografía publicada. Sin embargo, para las aleaciones y condiciones de desgaste estudiadas, es evidente la discontinuidad de tal capa al igual que su falta de resistencia, lo que pone en duda su papel protector en estas condiciones de deslizamiento.

Estudio de la contraparte y de las partículas desprendidas

Los anillos utilizados como contraparte fueron analizados con técnicas *SEM-EDS*, luego de los ensayos de desgaste, sólo en el caso de la aleación reforzada. Previamente se limpiaron mediante ultrasonido con acetona. La figura 10 muestra partículas de debris adheridas a la superficie del anillo y su correspondiente espectro de composición. La misma presenta una forma plana y tiene una longitud aproximada de 30 μm .

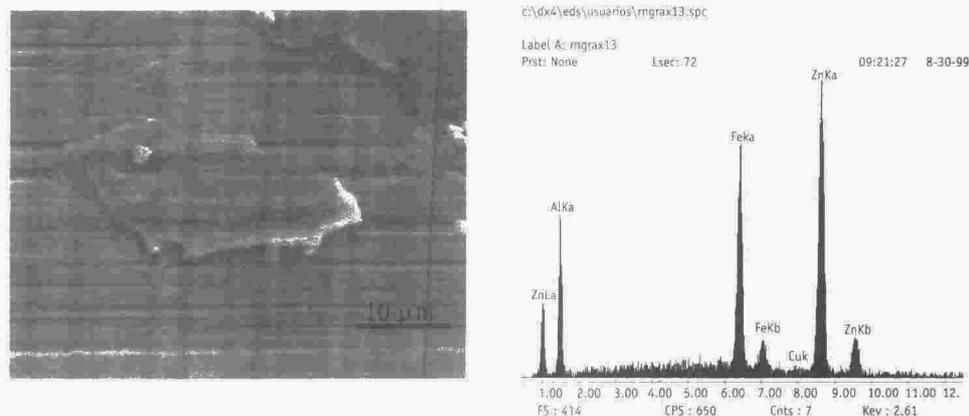


Figura 10. Partícula de desgaste adherida al anillo; espectro de composición de la misma partícula. Los picos de zinc y aluminio corresponden a la partícula; los de hierro corresponden a la partícula más el fondo (anillo), el de cobre es del soporte.

Las partículas extraídas del lubricante tenían forma de escama, con una composición rica en aluminio. En la Tabla 2 se presenta la composición cualitativa de los diferentes debris. El contenido de aluminio varía entre 73 y 80 %, mientras que el del zinc lo hace entre 18 y 26 %.

Tabla 2. Composición química de las partículas halladas en el lubricante

PARTÍCULA	Znk (% pp)	Alk (% pp)	Sik (% pp)	DIÁMETRO MEDIO (μm)
1	20,72	77,21	2,01	30
2	26,00	73,00	0,00	8
3	17,70	80,00	1,80	15

Estudio del coeficiente de fricción

Se midió el coeficiente de fricción en los ensayos realizados sobre ambos materiales: MMC y ZA27 sin refuerzo (ver Figura 11). En el caso del ZA sin refuerzo se observó un coeficiente de fricción creciente en toda

la distancia recorrida (670 m aprox), con un valor final de 0,11 (aprox). En cambio, la curva correspondiente al MMC tuvo una tendencia decreciente durante toda la duración del ensayo, obteniendo un valor final de 0,08. En este último caso, el ruido de la señal fue mayor, debido a las partículas de refuerzo existentes en la zona de contacto.

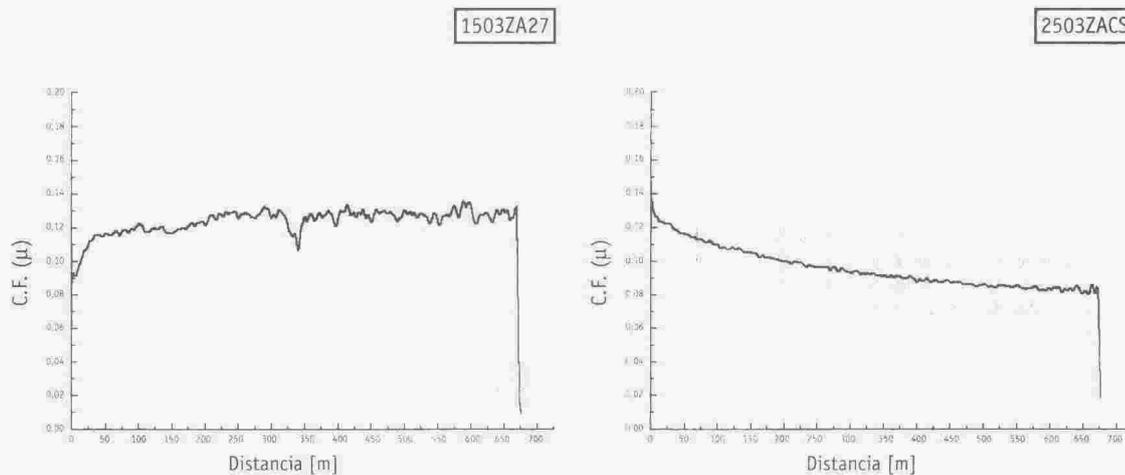


Figura 11. Coeficiente de fricción medido en probetas de ZA27 sin reforzar y MMC, respectivamente

Discusión

El desgaste observado en las aleaciones de Zn-Al satisface el modelo de Suh y colaboradores (Nam, 1981), en el cual el coeficiente de fricción es la suma de tres fenómenos simultáneos: adhesión, abrasión y deformación plástica de las crestas superficiales.

El proceso adhesivo se observó en ambas muestras pero su efecto fue más intenso en el material sin reforzar. Tal mecanismo es identificado por la morfología de la superficie desgastada, la existencia de fisuras perpendiculares a la dirección de deslizamiento, el borde de salida de la escara de desgaste de contorno irregular, y por la presencia de partículas de Zn-Al adheridas a los anillos desgastados.

Por otra parte, la abrasión es un mecanismo de desgaste apreciable en los ensayos realizados sobre las probetas del MMC, evidenciado por la presencia de hierro, el cual es desprendido de la superficie de la contraparte por las partículas de SiC. En los ensayos realizados sobre la aleación sin reforzar, no pudo encontrarse hierro transferido a la probeta, con lo cual se concluye que la componente adhesiva del desgaste es la más importante en ese caso.

En la Figura 7 se han mostrado evidencias de la severa deformación plástica presente en la subsuperficie del material ensayado. La adhesión y el gradiente de deformación generado por el deslizamiento llegan a fracturar las estructuras dendríticas de la matriz. Las fisuras encontradas en las regiones dendríticas de la subsuperficie se originan en la interfaz dendrita-interdendrítico, pero no se observan en las regiones interdendríticas debido a la presencia de partículas de refuerzo (SiC, Si, y ϵ -CuZn₁) que le brindan mayor tenacidad.

Dado que el aluminio se oxida más fácilmente que el zinc, el ensayo se realiza en atmósfera ambiente, y que las crestas en contacto son zonas de altas temperaturas (*flash temperature*), se promueven meca-

nismos de desgaste oxidativos, sobre todo en el aluminio, que pueden relacionarse con la morfología de las partículas analizadas (Straffelin, 2000). La forma plana (escamas) de los debris ricos en aluminio son evidencia de un proceso de delaminación de algunas zonas de las capas más superficiales, previamente oxidadas.

De las mediciones realizadas sobre la capa superficial (*MML*) se desprende que el zinc se encuentra presente en concentraciones superiores a las de la zona interdendrítica (eutéctico $\eta\text{Zn}+\alpha\text{Al}$). La temperatura desarrollada en la superficie de contacto durante el deslizamiento es suficiente para que el zinc alcance el estado pastoso o líquido, lo que facilita su migración hacia las superficies libres (Young, 2000), contribuyendo a la disminución del coeficiente de fricción y a alcanzar el estado estacionario. Por otra parte, el hierro desprendido por la acción abrasiva de las partículas duras de refuerzo se presenta en forma de compuestos intermetálicos complejos Fe-Zn-O dentro de la *MML*.

La diferencia hallada entre la composición química del debris y de la capa *MML* da cuenta de las deformaciones, las pérdidas de masa, la formación de nuevos compuestos y las transformaciones de fase que ocurren dentro de la zona de contacto hasta establecer una capa mecánicamente mezclada que resulta discontinua e inhomogénea. Esta falta de coherencia es la causa de su baja resistencia, que hace que no resulte protectora para el material de base bajo las condiciones ensayadas, a diferencia de lo hallado para aleaciones de base aluminio.

Por otra parte, la porosidad encontrada en la matriz genera sitios de nucleación de fisuras que debilitan el material, y devienen en una falla subsuperficial que contribuye a la falla generalizada. Aún así, la presencia de los refuerzos en la *MML* y en la región interdendrítica provocan una disminución del material perdido por desgaste.

Conclusiones

Sobre la base de lo expuesto, se concluye que:

- Las partículas duras del refuerzo, segregadas en el espacio interdendrítico, incrementan la tenacidad de la matriz y resisten la deformación plástica.
- Las partículas duras limitan la deformación de los poros presentes en la aleación, evitando el colapso de la matriz.
- La presencia de refuerzo disminuye la componente adhesiva del desgaste y aumenta la abrasión.
- La afinidad química de los elementos que forman el tribosistema condiciona la composición de la *MML*.
- Para una descripción más completa este MMC debe estudiarse a diferentes cargas.

Referencias

- AURAS, R. (1999). Producción y Propiedades de compuestos de base Aluminio-Zinc y partículas de alúmina y carburo de silicio, Tesis de Magisterio en Ciencia y Tecnología de Materiales del Instituto de Tecnología Prof. Jorge A. Sábato de la Universidad Nacional de San Martín.
- AURAS, R.; SCHVEZOV, C. (2004). Wear Behavior, Microstructure and Dimensional Stability of As-Cast Zinc-Aluminium/SiC (Metal Matrix Composites) Alloys, *Metallurgical and Materials Transactions Vol.35A* (1579-1590).
- FORLERER, E.; AURAS, R.; MONTERO, R.; CALDERÓN, S.; SCHVEZOV C. A. (2000). Efecto del refuerzo de partículas de SiC en el desgaste de compuestos de matriz metálica ZA27. Resúmenes del Congreso IBEROMET IV, 19-22 junio 2000, Barcelona, España. Eds. J. M. Guilemany, F. Vivas, pp 301-311.
- HARMSSEN, M.; LAUFER, E.; MASOUNAVE, J. (1996). Si-modified ZA alloy for journal bearing applications, *Wear* 192 (128-133).
- LI JIAN, E.; LAUFER, E.; MASOUNAVE, J. (1993). Wear in Zn-Al-Si alloys, *Wear* 165 (51-56).
- NAM P.; SUH, H.; SIN, C. (1981). The genesis of friction, *Wear* 69 (91-114).
- RIGNEY, D. A. (2000). Transfer, mixing and associated chemical and mechanical processes during the sliding of ductile materials, *Wear* 245 (1-9).
- ROSENBERGER, M. (2002). Estudio del desgaste de materiales compuestos de matriz de Aluminio, Tesis de Magisterio en Ciencia y Tecnología de Materiales del Instituto de Tecnología Prof. Jorge A. Sábato de la Universidad Nacional de San Martín.
- ROSENBERGER, M. R.; SCHVEZOV, C. A.; FORLERER, E. (2005) Wear of different aluminum matrix composites under conditions that generate a mechanically mixed layer. Aceptado en la Conferencia Wear of Materials 2005 (WOM 2005) San Diego, 24-28 abril 2005. Los trabajos de WOM 2005 se publican en la Revista WEAR de Elsevier Pub.
- SAVASKAN, T.; PASA HEKIMOGLU, A.; PÜRCEK, G. (2004). Effect of copper content on the mechanical and sliding wear properties of monotectoid-based zinc-aluminium-copper alloys, *Tribology International* 37, (45-50).
- SAVASKAN, T.; PÜRCEK, G.; PASA HEKIMOGLU, A. (2003). Effect of copper content on the mechanical and tribological properties of ZnAl27-based alloys, *Tribology Letters* Vol.15, No.3 (257-263).
- STRAFFELINI, G. (2000). Experimental observations of subsurface damage and oxidative wear in Al-based metal-matrix composites, *Wear* 245 (216-222).
- TJONG, S. C.; CHEN, F. (1997). Wear Behavior of As-Cast ZnAl27/SiC Particulate Metal-Matrix Composites under Lubricated Sliding Condition, *Metallurgical and Materials Transactions Vol.28A*, (1951-1955).
- YAMAMOTO, Y.; GONDO, S.; KIM, J. (2000).Wear Characteristics of Aluminium-Silicon Sliding Against Steel in HFC134a; *Lubrication Engineering* (32-39).
- YOUNG, J. L.; DORIS KUHLMANN-WILSDORF, J.R.; HULL, R. (2000). The generation of mechanically mixed layers (MMLs) during sliding contact and the effects of lubricant thereon. *Wear* 246 (74-90).