



# Estudio de las propiedades tribológicas de una aleación de magnesio AZ31B reforzado con nanotubos de carbono

## Study of the Tribological Properties of Magnesium Alloy AZ31B reinforced with Carbon Nanotubes

Nestor Stiven Giraldo Sánchez <sup>a</sup>, Juan David Valencia <sup>b</sup>, Juan Manuel Meza Meza <sup>c</sup>  
& César Augusto Isaza Merino <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales, Medellín, Colombia.  
negiraldos@unal.edu.co

<sup>b</sup> Universidad de Antioquia (UdeA) Facultad de Ingeniería, Ingeniería Mecánica, Medellín, Colombia.  
valenciamerinoj@gmail.com

<sup>c</sup> Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales, Medellín, Colombia.  
jmmezam@unal.edu.co

<sup>d</sup> Institución Universitaria Pascual Bravo, Facultad de Ingeniería,, Medellín, Colombia.  
c.isaza2059@pascualbravo.edu.co

Recibido: noviembre 6, 2018. Aceptado: diciembre 20, 2018.

### Resumen

Los materiales compuestos de matriz metálica han sido muy estudiados en las dos últimas décadas debido a las buenas propiedades mecánicas que se pueden tener, las cuales se pueden obtener al combinar una matriz metálica reforzada, generalmente con un material cerámico. Diferentes trabajos de investigación han mostrado la fabricación de materiales metálicos livianos reforzados con micro y nano-refuerzos con el fin de alcanzar una muy buena relación entre resistencia y peso que resulte atractiva para aplicaciones estructurales en ingeniería. Debido a esto, en diferentes investigaciones se ha intentado fabricar materiales metálicos compuestos reforzados con nanotubos de carbono para aplicaciones estructurales y funcionales, gracias a las propiedades mecánicas, físicas y químicas excepcionales que presentan los nanotubos de carbono. En este estudio se usa la técnica tipo sándwich desarrollada recientemente para la fabricación de compuestos de matriz metálica con altas especificaciones mecánicas, además se estudia su comportamiento tribológico para una posible aplicación en implantes externos, donde la motivación principal es el desarrollo de materiales metálicos reforzados livianos que cumplan con las características mecánicas y tribológicas mínimas para reducir el peso de los implantes externos para comodidad de los usuarios, teniendo en cuenta que los que los materiales comúnmente usados son las aleaciones de aluminio y de titanio. Este estudio busca identificar y comprender el comportamiento tribológico del material compuesto de matriz metálica de magnesio AZ31B en sistemas de contacto continuo o repetitivo entre matrices metálicas reforzadas con nanotubos de carbono y no reforzadas, con el fin de identificar el coeficiente de fricción promedio y los mecanismos de desgaste presentes en la interacción metal reforzado-metal.

**Palabras Clave:** materiales compuestos, nanotubos de carbono, propiedades mecánicas, propiedades tribológicas.

### Abstract

Metallic matrix composite materials (MMCs) reinforced with ceramic materials have been widely studied in the last decades due to their high mechanical properties. Different researches have investigated and reported the fabrication of lightweight metallic composites reinforced with micro and Nano-reinforcement to get an excellent strength-weight relation, which is attractive for structural applications in engineering. Several investigations tried to synthesize metallic composites reinforced with carbon nanotubes (CNTs) for structural and functional applications because of their exceptional mechanical, physics and chemical properties. This study employs a "sandwich" technique recently developed for metallic matrix composites fabrication with high mechanical specifications. Tribological behavior for possible use in extern implants of this metal matrix composites is also studied to obtain lightweight-reinforced metallic materials with high mechanical and tribological properties for user's comfortability, i. e, lighter materials than those most commonly used such as Aluminum and Titanium. The present study identifies the tribological behavior for Magnesium AZ31B composite material reinforced with carbon nanotubes in continuous and cyclic contact systems against non-reinforced metallic matrix to determine an average friction coefficient and the wear mechanisms over the metal matrix composite to metal interaction.

**Keywords:** Composites, Carbon Nanotubes, Mechanical Properties, Tribological Properties

#### Citar como:

N. Giraldo, J. Valencia, J. Meza, C. Isaza. "Estudio de las propiedades tribológicas de una aleación de magnesio AZ31B reforzado con nanotubos de carbono". Revista CINTEX, Vol. 23(2), pp. 54-60. 2018.

## 1. INTRODUCCIÓN

A partir de su descubrimiento por lijima [1], los nanotubos de carbono (CNTs por sus siglas en inglés) han sido un gran atractivo para la fabricación de materiales compuestos de matriz metálica (MMCs por sus siglas en inglés) y matriz polimérica (PMCs por sus siglas en inglés) debido a las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas [2] y auto-lubricantes [3] que los CNTs poseen, además de una relación resistencia-peso significativa en comparación con los materiales usados comúnmente en la ingeniería. No obstante, la mayor dificultad en el proceso de manufactura de materiales compuestos reforzados con nanotubos de carbono ha sido su difícil dispersión debido a su tendencia a aglomerarse; aun así, algunos autores han logrado una buena, mas no óptima, dispersión de los nanotubos de carbono a partir de procesos de manufactura tales como: la metalurgia de polvos, procesos de aspersión, electrodeposición, entre otros [4] – [6]. Estudios recientes han reportado una buena alineación y dispersión de los nanotubos de carbono mediante la técnica denominada tipo “sándwich”, la cual muestra resultados alentadores en propiedades mecánicas como el esfuerzo último, punto de fluencia y la tenacidad del material, adecuadas para aplicaciones estructurales en ingeniería [7]–[9]. Debido al éxito del proceso de manufactura y al aumento de las propiedades mecánicas de la aleación de magnesio AZ31B reforzada con CNTs, varias aplicaciones del material compuesto son estudiadas; entre estas, destaca el uso del compuesto en prótesis externas, gracias a la alta relación entre resistencia y peso que los compuestos fabricados ofrecen, es decir, a sus altas propiedades específicas. Dada la naturaleza de las prótesis externas, específicamente las prótesis de miembros inferiores, las cuales están siempre en contacto deslizante con el muñón, se requiere un buen comportamiento tribológico entre los diversos componentes en contacto, razón de la importancia de entender y optimizar el comportamiento tribológico de los pares en contacto para este tipo de aplicaciones. Varios autores han estudiado el comportamiento tribológico de diferentes aleaciones metálicas reforzadas y nano-reforzadas que fueron fabricadas por diferentes métodos de manufactura [10] – [17].

Para algunos autores [12], el uso de CNTs en matrices metálicas disminuyó tanto las tasas de desgaste como los coeficientes de fricción hasta en un 66%, dependiendo del contenido de CNTs añadidos en la matriz metálica. En este trabajo se estudia el cambio de las propiedades tribológicas del material compuesto magnesio AZ31B reforzado con nanotubos de carbono en diferentes porcentajes en peso (0.25, 0.5 y 1 %) para determinar la viabilidad del material en aplicaciones médicas y específicamente en implantes externos y, para ello, este trabajo se centra en el análisis del material compuesto y la interacción de los nanotubos de carbono con las superficies elegidas como par tribológico, en donde se identificaron los mecanismos predominantes de desgaste para cada par, las tasas de desgaste promedio y los coeficientes de fricción entre los pares tribológicos.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 Síntesis del material compuesto de matriz metálica

Para la síntesis del material compuesto de matriz metálica se usaron nanotubos de carbono de pared múltiple, siguiendo el proceso de caracterización detallado por Isaza et al [18], donde los nanotubos fueron dispersos en una matriz polimérica de alcohol polivinílico (PVA por sus siglas en inglés) para finalmente ser usados en la matriz metálica [19]. Para la dispersión de los CNTs, primero se diluyó el PVA en agua destilada y durante este proceso los CNTs fueron adicionados en porcentajes de 0.25, 0.5 y 1.0. % en peso; posteriormente, la solución de PVA-CNTs fue sonificada en un equipo Vibra Cell series CLC hasta alcanzar 45, 60 y 70 kJ de energía, respectivamente, con el fin de evitar daños en los CNTs [20]. Con la metodología de dispersión descrita, se lograron buenos índices de dispersión de los CNTs en la matriz polimérica similares a los reportados en [7]; en la Figura 1 se muestran y detallan los equipos usados durante el proceso de dispersión de los CNTs en la matriz polimérica.

Finalmente, la solución PVA-CNTs fue curada y estirada mecánicamente con el fin de orientar los nanotubos de carbono y potenciar las propiedades mecánicas del compuesto. Finalmente, para la fabricación del compuesto de matriz metálica se hace un compactado en caliente de las láminas de PVA-CNTs y láminas de magnesio AZ31B a una presión de 40Mpa aprox. a una temperatura de 580°C durante 40 minutos, todo esto, utilizando una atmósfera inerte de argón; el proceso de manufactura es detallado en la Figura 1. Finalmente, el material compuesto fabricado tiene zonas de alta concentración de nanotubos de carbono inmersos en la matriz debido a la difusión provocada por la temperatura y la presión durante el proceso de fabricación. La Figura 2b muestra una imagen óptica de la sección transversal del material compuesto en la que se pueden identificar las dos zonas con alta concentración de CNTs.

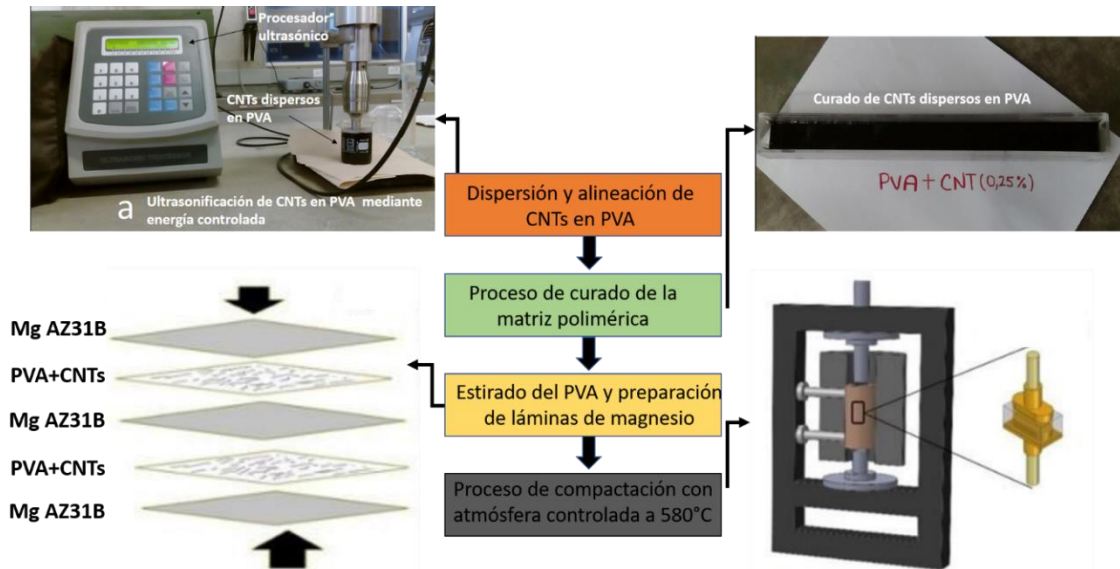


Figura 1. Proceso de manufactura de PVA-CNTs y el material compuesto de matriz metálica

## 2.2 Caracterización microestructural del material compuesto

Para la caracterización microestructural del material compuesto se usó el microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en Inglés) y de emisión de campo marca JEOL 5900LV, con el cual se pudo evidenciar en detalle las intercaras del material compuesto, es decir, las zonas con alta difusión, así como también la distribución de los CNTs en el compuesto. Además, por medio de la técnica se realizaron análisis composicionales después de los ensayos tribológicos con el fin de identificar las interacciones entre los elementos en contacto.

## 2.3 Caracterización tribológica del material compuesto

Los ensayos tribológicos fueron realizados bajo la norma ASTM G99 para interacciones tribológicas en una máquina para ensayos pin on disk, para la cual se usaron pines de sección rectangular (magnesio AZ31B reforzado con CNTs) y discos planos (magnesio AZ31B); en la Figura 2a se observa un esquema del montaje para el ensayo tribológico. Las muestras fueron previamente pulidas con alúmina de 1 micra y lavadas en ultrasonido; en la imagen de la Figura 2b se puede ver su microestructura conformada por grano maclados. Para los ensayos tribológicos se tomaron los siguientes parámetros: una carga de 5N, una velocidad lineal de 0.26 m/s y un tiempo de prueba de 5 minutos; estos parámetros fueron seleccionados de acuerdo con la literatura [21].



Figura 2. a) Esquema de ensayos tribológicos Pin-On-Disk y b) imagen óptica de muestras preparadas para los ensayos tribológicos (revelado de su microestructura con picral)

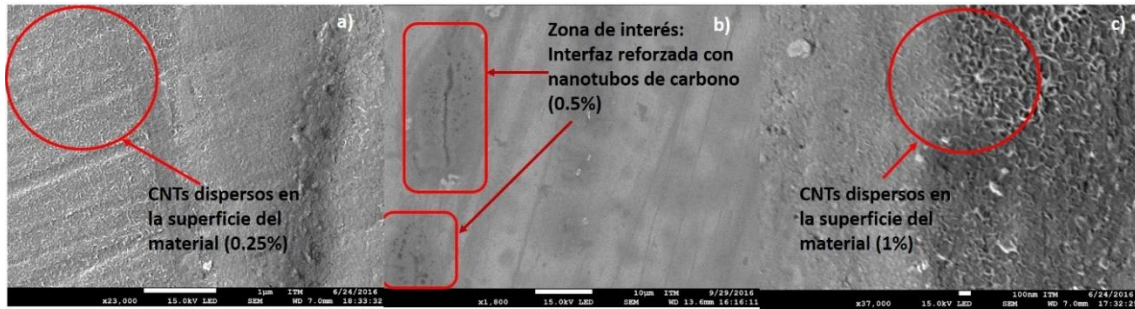


Figura 3. Imagen de la zona reforzada con nanotubos de carbono: a) Compuesto reforzado con 0.25 wt. %, a 27000x. b) reforzado con 0.5 wt. % a 1800x. c) reforzado con 1 wt. % a 37000x mediante la técnica EBSD de microscopía electrónica de barrido.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Caracterización microestructural del material compuesto

En las imágenes de la Figura 3 se muestran las microestructuras de los materiales compuestos fabricados y se muestra la zona de estudio o de interés para la ejecución de los ensayos tribológicos, las cuales corresponden a las zonas de alta difusión entre las láminas de magnesio. En esta zona es posible identificar los CNTs inmersos en la matriz para cada uno de los porcentajes de adición de los CNTs (Figura 3a, b y c), de igual forma, para cada una de las compuestos fabricados también se identifica una buena dispersión de los CNTs en la matriz metálica, cuya dispersión fue cuantificada por medio de las distancias horizontales y verticales entre los nanotubos de carbono; los resultados fueron analizados por medio de un modelo de distribución estadística. El grado de dispersión de los nanotubos en la matriz de magnesio AZ31B obtenido garantiza buenas propiedades mecánicas. De igual forma, los resultados de dispersión fueron comparados con otras investigaciones [22] y se encontró un grado de dispersión mayor después de las etapas de fabricación del material compuesto.

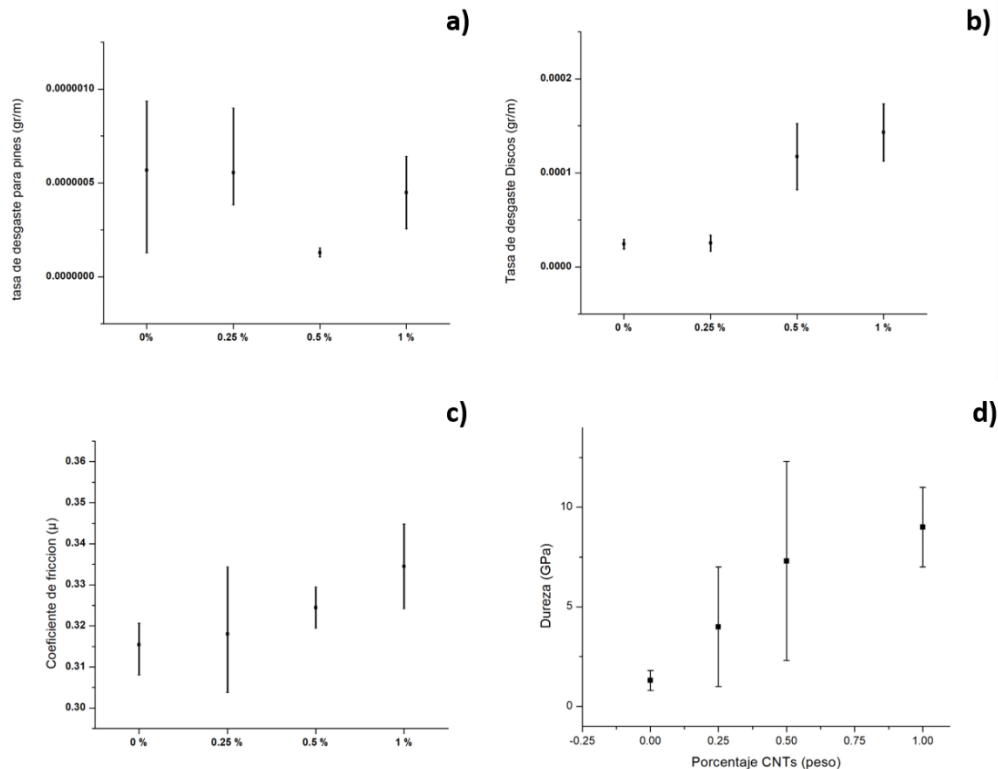


Figura 4. Propiedades tribológicas y mecánicas de los compuestos fabricados. a) tasa de desgaste para los pines (magnesio reforzado), b) tasa de desgaste para los discos (magnesio), c) coeficiente de fricción para el sistema y d) dureza de los pines



En las gráficas de la Figura 4 se presentan los resultados de los ensayos tribológicos y los ensayos de nanoindentación para los compuestos estudiados. La tasa de desgaste para los pines (magnesio reforzado con CNTs) ilustrada en la Figura 4a no muestra una pérdida de masa significativa o un patrón diferenciable con respecto a la adición de CNTs en la matriz de magnesio AZ31B; sin embargo, los discos (magnesio AZ31B sin refuerzo) sí evidencian un cambio significativo en la pérdida de masa debido a la acción del pin (magnesio AZ31B reforzado con CNTs), es decir, el pin, que es el material reforzado, ejerce un desgaste sobre la superficie metálica de magnesio AZ31B no reforzado como se muestra en la Figura 4b, este efecto se debe a las altas propiedades mecánicas que los CNTs le suministran al compuesto, como dureza, módulo de elasticidad, punto de fluencia y resistencia última, lo cual concuerda con lo observado en la Figura 4d en la que la dureza aumenta teóricamente con la adición de los CNTs en la matriz metálica. Como se aprecia en las gráficas, las desviaciones estándar son comparables entre cada porcentaje, esto se debe a que la medida reportada es el valor promedio de un número establecido de 20 indentaciones en la zona reforzada con nanotubos de carbono, y en esta zona es posible tener heterogeneidades gracias a los mecanismos de difusión que son aleatorios, dependiendo de la naturaleza del material matriz, el porcentaje de nanotubos de carbono y la distribución de la presión de compactado.

El aumento de las propiedades mecánicas del compuesto se da por varios mecanismos tales como: reducción del tamaño de grano debido al nanotubo de carbono, generación y bloque de dislocaciones en las zonas cercanas al refuerzo y por supuesto, la acción del refuerzo [4], [7], [18], [21]. Según el aumento de las propiedades mecánicas y en especial la dureza, los coeficientes de fricción del sistema metal reforzado-metal muestran un comportamiento similar para cada uno de los materiales estudiados, es decir, sus cambios no son significativos; sin embargo, para la muestra reforzada con 1% en peso encontramos un aumento del coeficiente de fricción lo que evidencia adhesión entre el pin y el disco, esto debido a una deformación plástica sufrida por el disco durante el ensayo [23].

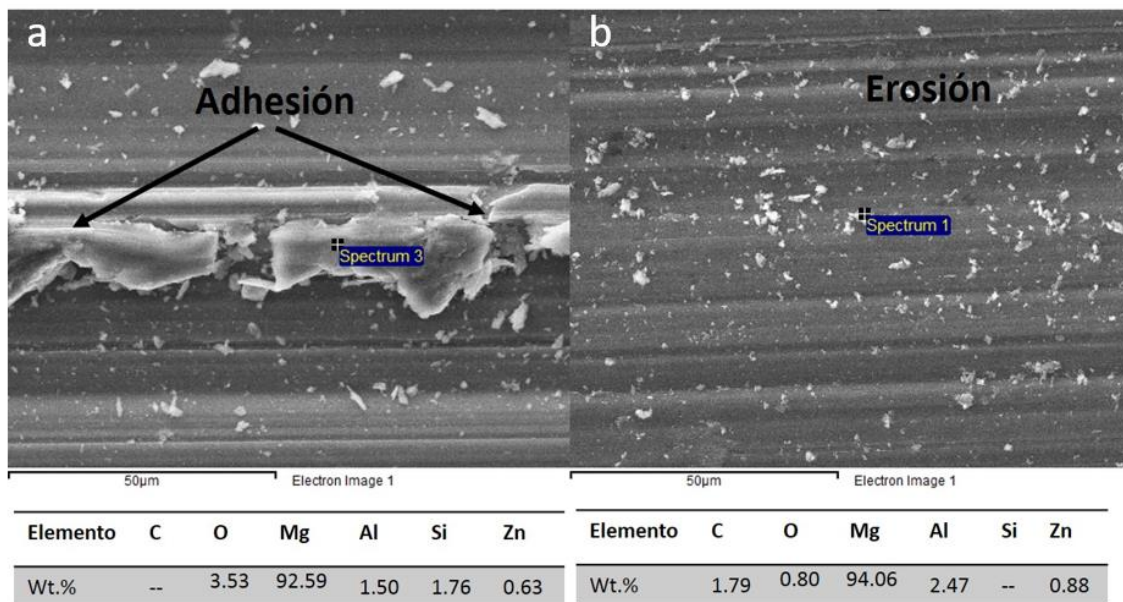


Figura 5. Imágenes de espectroscopía de energía dispersada para los discos de magnesio AZ31B mediante microscopía electrónica de barrido utilizados en ensayos contra pines del material compuesto reforzado con 0.25% donde se encuentran los mecanismos principales de desgaste por adhesión (a) y erosión (b).

Las imágenes de energía dispersiva mostradas (EDS) en la Figura 5 evidencian dos mecanismos importantes de desgaste: la adhesión como mecanismo predominante y la abrasión como mecanismo secundario [20]. En las imágenes de uno de los discos evaluados correspondientes al contra-cuerpo de los pines reforzados con 0.25 %, los cuales tienen un comportamiento similar en todos los ensayos realizados, es posible identificar en las superficies de los discos residuos de material asociado al material que se desprende de la superficie de los discos (magnesio AZ31B), el análisis composicional puntual por medio de la técnica de energía de dispersión de rayos X corrobora este aspecto. Sin embargo, también se evidencian trazas de carbono y oxígeno, lo que nos permite plantear la posibilidad de que en la superficie del disco se generó MgO (óxido de magnesio) debido a la acción del aire y a la fricción que calienta localmente la superficie del disco, donde, de acuerdo con llanaganar et al. [24], la oxidación en la aleación de magnesio AZ31B en un ensayo pin on disk en seco, se

debe principalmente al incremento en la temperatura y conlleva a la oxidación de la superficie del material. Se nota el desprendimiento de algunos nanotubos de carbono que se encontraban superficialmente como se mostró en las imágenes de la Figura 3 mediante el análisis EDS. Con los resultados se evidencia que el material reforzado con nanotubos de carbono no tiene una pérdida significativa de masa en comparación con los diferentes porcentajes de refuerzo y que su coeficiente de fricción es relativamente bajo al compararse con la aleación de magnesio sin refuerzo alguno.

#### 4. CONCLUSIONES

Los materiales compuestos de matriz metálica reforzados con nanotubos de carbono muestran características micro-estructurales que mejoran sus propiedades mecánicas comparados con el material base sin refuerzo, esto si se logra una buena dispersión de los refuerzos de la matriz que lo garantice, lo cual se ha demostrado en trabajos previos. Estas propiedades mecánicas obtenidas en el material compuesto elevan las propiedades tribológicas; es decir, el aumento en la dureza reportada del material compuesto hace que el material presente un mejor comportamiento tribológico con respecto a los mecanismos de desgaste y la tasa de desgaste demostrada en el presente trabajo, aspecto que lo hace atractivo para aplicaciones no solamente estructurales sino también para ahondar en la industria de los implantes externos, en la que los materiales livianos, es decir, con propiedades específicas (relación resistencia/densidad) altas, son los más apetecidos. La aleación de Magnesio AZ31B se clasifica como un material ultraliviano y al ser reforzado con nanotubos de carbono evidencia mejores propiedades mecánicas, como la dureza evaluada en el presente estudio. Sin embargo, hay que ahondar en el comportamiento químico de la superficie que puede tener el magnesio y sus aleaciones con otros elementos en contacto.

#### REFERENCIAS

- [1] S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti, and J. Bernholc, "Structural flexibility of carbon nanotubes," *J. Chem. Phys.*, vol. 104, no. 5, pp. 2089–2092, Feb. 1996.
- [2] J. Hone et al., "Electrical and thermal transport properties of magnetically aligned single wall carbon nanotube films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 5, pp. 666–668, Jul. 2000.
- [3] L. F. Jaramillo et al., "Modificación y Evaluación de un Lubricante con Nanotubos de Carbono para Aplicaciones en Sistemas Rodantes-Deslizantes," *Rev. CINTEX*, vol. 20, no. 2, pp. 9–33, 2015.
- [4] Q. Li, A. Viereckl, C. A. Rottmair, and R. F. Singer, "Improved processing of carbon nanotube/magnesium alloy composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 69, no. 7–8, pp. 1193–1199, Jun. 2009.
- [5] S. V. Prasad and R. Asthana, "Aluminum Metal–Matrix Composites for Automotive Applications: Tribological Considerations," *Tribol. Lett.*, vol. 17, no. 3, pp. 445–453, Oct. 2004.
- [6] S. C. Tjong, "Recent progress in the development and properties of novel metal matrix nanocomposites reinforced with carbon nanotubes and graphene nanosheets," *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 74, no. 10, pp. 281–350, Oct. 2013.
- [7] C. A. Isaza M, J. Herrera Ramírez, J. Ledezma Sillas, and J. Meza, "Dispersion and alignment quantification of carbon nanotubes in a polyvinyl alcohol matrix," *J. Compos. Mater.*, vol. 52, no. 12, pp. 1617–1626, May 2018.
- [8] S. A. Medina Escobar, C. A. Isaza Merino, and J. M. Meza Meza, "Mechanical and thermal behavior of polyvinyl alcohol reinforced with aligned carbon nanotubes," *Matér. Rio Jan.*, vol. 20, no. 3, pp. 794–802, Sep. 2015.
- [9] C. A. Isaza Merino, J. E. Ledezma Sillas, J. M. Meza, and J. M. Herrera Ramirez, "Metal matrix composites reinforced with carbon nanotubes by an alternative technique," *J. Alloys Compd.*, vol. 707, pp. 257–263, Jun. 2017.
- [10] A. M. Al-Qutub, A. Khalil, N. Saheb, and A. S. Hakeem, "Wear and friction behavior of Al6061 alloy reinforced with carbon nanotubes," *Wear*, vol. 297, no. 1–2, pp. 752–761, Jan. 2013.
- [11] W. . Chen, J. . Tu, L. . Wang, H. . Gan, Z. . Xu, and X. . Zhang, "Tribological application of carbon nanotubes in a metal-based composite coating and composites," *Carbon*, vol. 41, no. 2, pp. 215–222, Feb. 2003.
- [12] A. Dorri Moghadam, E. Omrani, P. L. Menezes, and P. K. Rohatgi, "Mechanical and tribological properties of self-lubricating metal matrix nanocomposites reinforced by carbon nanotubes (CNTs) and graphene – A review," *Compos. Part B Eng.*, vol. 77, pp. 402–420, Aug. 2015.
- [13] V. Saikko and T. Ahlroos, "Wear simulation of UHMWPE for total hip replacement with a multidirectional motion pin-on-disk device: Effects of counterface material, contact area, and lubricant," *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 49, no. 2, pp. 147–154, Feb. 2000.
- [14] J. Umeda, K. Kondoh, and H. Imai, "Friction and wear behavior of sintered magnesium composite reinforced with CNT-Mg<sub>2</sub>Si/MgO," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 504, no. 1–2, pp. 157–162, Mar. 2009.

- [15] S. Zhou, X. Zhang, Z. Ding, C. Min, G. Xu, and W. Zhu, "Fabrication and tribological properties of carbon nanotubes reinforced Al composites prepared by pressureless infiltration technique," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 38, no. 2, pp. 301–306, Feb. 2007.
- [16] F. Hoyos Gómez, J. Betancur Gómez, D. Osorio Patiño, and J. G. Ardila Marín, "Construcción de curvas de factor de concentración de esfuerzos por medio de simulaciones," *Rev. CINTEX*, vol. 21, no. 1, pp. 35–43, 2016.
- [17] E. Mejía, L. Osorno, and J. Ospina, "Microorganismos Hierro–Azufre Oxidantes Una Alternativa Biotecnológica," *Rev. CINTEX*, vol. 19, pp. 63–77, 2014.
- [18] C. A. Isaza M, J. Ledezma Sillas, J. Meza, and J. Herrera Ramírez, "Mechanical properties and interfacial phenomena in aluminum reinforced with carbon nanotubes manufactured by the sandwich technique," *J. Compos. Mater.*, vol. 51, no. 11, pp. 1619–1629, May 2017.
- [19] R. Olayo, E. Garcia, B. Garcia-Corichi, L. Sanchez-Vazquez, and J. Alvarez, "Poly(vinyl alcohol) as a stabilizer in the suspension polymerization of styrene: The effect of the molecular weight," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 67, no. 1, pp. 71–77, Jan. 1998.
- [20] A. Montazeri and M. Chitsazzadeh, "Effect of sonication parameters on the mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites," *Mater. Des. 1980-2015*, vol. 56, pp. 500–508, Apr. 2014.
- [21] C. Y. . Lim, S. . Lim, and M. Gupta, "Wear behaviour of SiCp-reinforced magnesium matrix composites," *Wear*, vol. 255, no. 1–6, pp. 629–637, Aug. 2003.
- [22] Z. P. Luo and J. H. Koo, "Quantifying the dispersion of mixture microstructures," *J. Microsc.*, vol. 225, no. 2, pp. 118–125, Feb. 2007.
- [23] H. Somekawa, S. Maeda, T. Hirayama, T. Matsuoka, T. Inoue, and T. Mukai, "Microstructural evolution during dry wear test in magnesium and Mg–Y alloy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 561, pp. 371–377, Jan. 2013.
- [24] E. Ilanaganar and S. Anbuselvan, "Wear mechanisms of AZ31B magnesium alloy during dry sliding condition," *Mater. Today Proc.*, vol. 5, no. 1, pp. 628–635, 2018.