UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE HIDALGO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALURGICAS

“SINTESIS Y CARACTERIZACION MICROESTRUCTURAL DEL MATERIAL COMPUESTO AZ91E/TiC TRATADO TERMICAMENTE”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRIA EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES

PRESENTA

Alejandra Reyes Andres

ASESOR

DR. EGBERTO BEDOLLA BECERRIL

Morelia Michoacán, FEBRERO 2012

RESUMEN

En el presente trabajo se logró fabricar el material compuesto de matriz metálica AZ91E/TiC, mediante la técnica de infiltración espontánea a 950^{o}C durante 24 minutos, partiendo de preformados porosos de TiC previamente sinterizados, obteniendo un 62% volumen de TiC.

Posteriormente, el compósito fue sometido a un tratamiento térmico T6, mediante dos etapas con las siguientes condiciones: 1).- solubilización a: 413^{o}C durante 24 h y 16 h, 2).- envejecido artificial a: 216^{o}C y 168^{o}C durante 1, 6, 12, 16 h en ambas temperaturas.

Se realizó un análisis termodinámico para el sistema AZ91E/TiC, con el fin de predecir las fases probables a formarse según la energía libre de Gibbs.

Por otra parte se realizó la caracterización microestructural de los materiales precursores, del compósito fabricado, así como del compósito tratado térmicamente, mediante las técnicas de microscopia electrónica de barrido (MEB) (análisis químico puntual y mapeo), difracción de rayos x (DRX) y microscopia electrónica de transmisión (MET) mediante imágenes de alta resolución e imágenes de ángulo bajo y contraste Z. Estos estudios revelaron que en la microestructura del compósito AZ91E/TiC, las partículas de TiC se encuentran homogéneamente dispersas en la matriz metálica AZ91E, no encontrándose la presencia de algún elemento que pudiera afectar la pureza del mismo. Mediante MET se reveló la presencia de algunos productos interfaciales formados después de la aplicación del tratamiento térmico, los cuales fueron: MgO, además de la formación de la espinela $MgAl_2O_4$, así como también Al_2O_3.

Finalmente, se evaluaron las propiedades mecánicas de dureza y módulo de elasticidad, donde se encontró que hubo un incremento de ambas propiedades al ser tratado térmicamente a 413^{o}C durante 24 h de solubilización con una temperatura de envejecido de 168^{o}C a 12 h del 9% en el módulo de elasticidad y un 12.7% en la dureza del compósito.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mis agradecimientos por su colaboración y apoyo a varias personas e instituciones que hicieron posible la realización de este trabajo.

En primer lugar al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) junto con el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH, por brindarme el apoyo económico para llevar a cabo mis estudios de Maestria en Metalurgia y Ciencias de los Materiales y por permitirme el uso de sus instalaciones así como la asesoría académica.

A mi asesor el Dr. Egberto Bedolla Becerrill y al Dr. Jose Lemus Ruiz, por la paciencia, apoyo, confianza y motivación por seguir en el campo de la investigación, e insistir sin descanso a la terminación del presente trabajo, además de su apoyo por permitir realizar una experiencia y aprendizaje en el extranjero.

A la Universidad de McGill, al Dr. In-Ho Jung y al Dr. Daehoon Kang por su asesoría y apoyo brindado durante mi estancia en Canada de quienes adquirí nuevos conocimientos.

Al Instituto de Física de la UNAM, Campus Cuernavaca, por la colaboración, asesoría y trabajo en conjunto con el Dr. Ramiro Perez y el M.C. Andres Aguilar.

Muchas gracias al personal técnico del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH, Sra. Victoria Luque Valdivia (DRX), Ing. Zayil (MEB), Dr. Ariosto (TEM). Ademas del personal del departamento de Control y Automatización de Ingeniería Mecanica Ing. Jesús Villalón. Por el servicio proporcionado, asesoría en la utilización de los equipos.

Un agradecimiento muy especial a la M.C Aida Bejar Ubaldo de Ingeniería Química, por su apoyo incondicional brindado en todos estos años, por creer en mí, por su motivación e insistencia, por su paciencia, por sus enseñanzas y gran experiencia, por su amistad y su cariño, la quiero mucho.

A mi compañero y amigo M.C Leonel Ceja Cardenas, que fue un ejemplo a seguir de lo que es ser una persona íntegra, respetuosa y con ganas de seguir adelante, lo que es ser un buen estudiante e investigador. De verdad muchas gracias Leonel.

A ti hermanita Gaby por estar siempre conmigo, por ser la mejor amiga del mundo, por ser mi fortaleza y por ser incondicional, por tus innumerables consejos, te adoro.

A mi abuelito por ser un gran ejemplo en mi vida, a todas mis tías, tíos, primas, primos y sobrino, por ser parte esencial de la familia y apoyarnos siempre.

A mi esposo Daehoon Kang por su gran amor, consejos, apoyo y comprensión. Sarang-he yobo.

A mis amigos y personas que me ayudaron.

MUCHAS GRACIAS A TODOS

ÍNDICE

Resumen..... i
Agradecimientos..... ii
Índice..... iii
Índice de Figuras vi
Índice de Tablas..... ix

OBJETIVOS..... 1

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN..... 2

CAPÍTULO II: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA..... 5

2.1 Materiales compuestos..... 5
2.1.1 Clasificación de los materiales compuestos..... 6
2.1.2 Factores que determinan las propiedades de un compósito..... 6
2.1.3 Materiales compuestos de matriz metálica..... 8
2.1.3.1 Aplicaciones de los CMM..... 9
2.1.3.2 Compósitos de matriz metálica base magnesio..... 9
2.2 Manufactura de los CMM..... 11
2.2.1 Clasificación..... 11
2.2.2 Infiltración..... 13
2.3 Mojabilidad..... 16
2.3.1 Características..... 17
2.3.2 Sistemas de mojabilidad..... 18
2.4 Magnesio y aleaciones de magnesio..... 20
2.4.1 Especificación de las aleaciones de magnesio..... 22
2.4.2 Sistema Mg-Al-Zn, fases presentes y efecto de los elementos de aleación..... 23
2.4.3 Aleación AZ91..... 26
2.4.4 Diagramas de fase del sistema Mg-Al-Zn..... 28
2.5 Carburo de titanio..... 30

2.5.1 Propiedades…… 30
2.5.2 Microestructura…… 30
2.5.3 Sistema TiC…… 32
2.5.4 Fabricación…… 33
2.6 Tratamientos térmicos…… 34
2.6.1 Designación de los tratamientos térmicos…… 34
2.6.2 Tratamientos térmicos para aleaciones de magnesio…… 36
2.6.2.1 Recocido…… 36
2.6.2.2 Tratamiento de solución y envejecido…… 36
2.6.3 Tratamientos térmicos aplicados a compuestos de matriz metálica…… 39

CAPÍTULO III: DESARROLLO EXPERIMENTAL…… 42

3.1 Materiales precursores…… 43
3.1.1 Matriz AZ91E…… 43
3.1.2 Refuerzo TiC…… 43
3.2 Fabricación del compósito…… 43
3.2.1 Compactación…… 43
3.2.2 Sinterización…… 44
3.2.3 Infiltración…… 45
3.3 Aplicación del tratamiento térmico T6…… 46
3.4 Pruebas físicas…… 47
3.4.1 Densidad y porosidad…… 47
3.5 Estudio termodinámico…… 48
3.6 Análisis microestructural…… 48
3.6.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB)…… 48
3.6.2 Difracción de Rayos-X…… 49
3.6.3 Microscopia electrónica de transmisión (MET)…… 49
3.7 Pruebas mecánicas…… 50
3.7.1 Módulo de elasticidad…… 50
3.7.2 Dureza…… 50

CAPÍTULO IV : ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS 51

4.1 Caracterización de materiales precursores…… 51
4.1.1 Aleación AZ91E…… 51
4.1.2 Carburo de Titanio…… 53

4.2 Caracterización del compósito AZ91E/TiC..... 55
4.2.1 Sinterizados de TiC..... 55
4.2.2. Propiedades Físicas..... 58
4.2.2.1. Porosidad y densidad..... 58
4.2.3. Compósito AZ91E/TiC..... 59
4.3 Análisis termodinámico del sistema AZ91E/TiC..... 67
4.4 Caracterización microestructural del compósito AZ91E/TiC después del tratamiento térmico T6..... 72
4.4.1 Caracterización microestructural del compósito AZ91E/TiC mediante MEB..... 72
4.4.2 Caracterización microestructual del compósito AZ91E/TiC mediante RX..... 76
4.4.3 Caracterización microestructural del compósito AZ91E/TiC mediante MET..... 77
4.4.3.1 Compósito AZ91E/TiC..... 77
4.4.3.2 Compósito AZ91E/TiC tratado térmicamente..... 81
4.5 Evaluación de las propiedades mecánicas..... 86
4.5.1 Evaluación de módulo de elasticidad..... 86
4.5.1.1 Compósito AZ91E/TiC..... 86
4.5.1.2 Compósito AZ91E/TiC tratado térmicamente..... 88
4.5.2 Evaluación de la dureza..... 91
4.5.2.1 Compósito AZ91E/TiC..... 91
4.5.2.2 Compósito AZ91E/TiC tratado térmicamente..... 93

CAPÍTULO V: CONCLUSIONES..... 96

Recomendaciones para trabajos futuros..... 98

Apéndice 1..... 99

Bibliografía..... 101

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN…… 2

Figura 1.1 Gráfica de aplicaciones de los materiales compuestos en la última década [2]…….. 3
Figura 1.2 Demanda de los materiales compuestos del 2001-2008 [2]…….. 4
Figura 1.3 Carcasa de un helicóptero SykorskyCH53D , parte del motor de un avión tipo PiperChieftain, pieza estructural tratada térmicamente tipo lycoming 540 series [4]…….. 4

CAPÍTULO II: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA…… 5

Figura 2.1 Clasificación de tipos refuerzo dependiendo de su forma…… 5
Figura 2.2 Clasificación de los materiales compuestos según su tipo de refuerzo… 6
Figura 2.3 Proceso de infiltración [32]…….. 13
Figura 2.4 a) Infiltración del Mg con SiC and polvos de SiO_2, b) Microestructura del compósito SiC/Mg [24]…….. 14
Figura 2.5 Fuerzas superficiales actuando la de intersección de un líquido descansando sobre un sólido…… 16
Figura 2.6 Ángulo de contacto con respecto a diferentes temperaturas para los sistemas Al/TiC y Mg/TiC [35]…….. 19
Figura 2.7 Efecto del contenido de Mg en el ángulo de contacto de los sistemas Al–Mg-alloys/TiC [36]…… 19
Figura 2.8 Fases de la aleación AZ91 [56]…….. 27
Figura 2.9 Diagrama binario del sistema Mg-Al a diferentes temperaturas [39]…… 29
Figura 2.10 Diagrama fases del sistema Mg-Al a diferentes temperaturas [39]…….. 29
Figura 2.11 (a)Estructura cristalina del TiC, (b) Proyección de la dirección [111] del TiC [61]…… 31
Figura 2. 12 (a) Diagrama de fases del sistema Ti-C, (b) Mezcla de fases líquidas y sólidas, (c) Mezcla de dos fases sólidas [62]…… 32
Figura 2.13 Esquema del tratamiento térmico T6…….. 37
Figura 2.14 Microestructura de la aleación AZ91E-T6 tratada térmicamente [4]…… 38
Figura 2.15 Propiedades mecánicas de la AZ91E tratada térmicamente [4]…… 39

CAPÍTULO III: DESARROLLO EXPERIMENTAL…… 42

Figura 3.1 Diagrama esquemático del desarrollo experimental…… 42
Figura 3.2 Esquema de la etapa de compactación de preformas de TiC…….. 44

Figura 3.3 Etapa de sinterización de preformados de TiC..... 45
Figura 3.4 Etapa de infiltración del compósito AZ91E/TiC..... 46
Figura 3.5 Diagrama de calentamiento del tratamiento térmico..... 47

CAPÍTULO IV : ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS..... 51

Figura 4.1 Micrografía de la aleación AZ91E utilizando MEB..... 52
Figura 4.2 Difractograma de rayos X de la aleación AZ91E 52
Figura 4.3 Morfología de los polvos de TiC utilizando MEB 53
Figura 4.4 Distribución de tamaño de partícula de los polvos de TiC..... 54
Figura 4.5 Micrografía de sinterizados de TiC a 1250°C durante 1 h mediante MEB..... 55
Figura 4.6 Difractograma de rayos x de los sinterizados de TiC..... 56
Figura 4.7 Micrografía de la microestructura del material compuesto AZ91E a 950°C, durante 24 min. mediante MEB..... 61
Figura 4.8 Análisis puntual del compósito AZ91E/TiC mediante MEB..... 62
Figura 4.9 Imagen de MEB del compósito AZ91E/SiC y la imagen de análisis EDS [75]..... 63
Figura 4.10 Mapeo de la distribución de los elementos principales (Ti, C, Mg y Al) presentes en el compósito AZ91E/TiC..... 64
Figura 4.11 Mapeo de la distribución de los elementos presentes en la matriz y el refuerzo del compósito AZ91E/TiC..... 65
Figura 4.12 Difractograma de rayos x del compósito AZ91E/TiC..... 66
Figura 4.13 Difractograma de rayos x del compósito AZ91E/TiC..... 70
Figura 4.14 Diagrama termodinámico fracción de O_2 vs composición en % en peso, del compósito AZ91E/TiC..... 71
Figura 4.15 Microestructura de a) AZ91E/TiC y b) AZ91E/TiC a (413°C -24 h y 168°C -16 h)..... 73
Figura 4.16 Mapeo de la distribución de los elementos principales (Ti, C, Mg y Al) presentes en el compósito AZ91E/TiC a (413°C -24 h y 168°C -16 h)..... 74
Figura 4.17 Mapeo de la distribución de los elementos (Mg y Al) que forman la fase matriz del compósito AZ91E/TiC a (413°C -24 h y 168°C -16 h)..... 75
Figura 4.18 Difractograma de rayos x del compósito AZ91E/TiC tratado térmicamente..... 76
Figura 4.19 Imagen de HREM del compósito AZ91E/TiC junto con imágenes de las zonas y la transformada de Fourier..... 78
Figura 4.20 Imagen de (HAADF) del compósito AZ91E/TiC..... 79
Figura 4.21 Imagen de (HAADF) del compósito AZ91E/TiC con un análisis lineal..... 80
Figura 4.22. Imagen de HRTEM del compósito AZ91E/TiC junto con su imagen filtrada IFFT y la transformada de Fourier imagen FFT..... 82

Figura 4.23 Imagen de HRTEM del compósito AZ91E/TiC junto con su imagen filtrada, así como la transformada de Fourier imagen FFT y el análisis químico puntual EDX…… 83
Figura 4.24 Imagen de HRTEM del compósito AZ91E/TiC junto su imagen filtrada, así como la transformada de Fourier imagen FFT y el análisis químico puntal EDX…… 85
Figura 4.25 Módulo de elasticidad del AZ91E/TiC-T6 a diferentes temperaturas de envejecido…… 90
Figura 4.26 Gráfica de resistencia y dureza de la aleación AZ91 reforzada con diferentes partículas [24]…… 92
Figura 4.27 Dureza Vickers del AZ91E/TiC-T6 a diferentes temperaturas de envejecido…… 93

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO II: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA…….. 5

Tabla 2.1 Propiedades de compósitos realizados con aleaciones de magnesio en los últimos años [15]…….. 10
Tabla 2.2 Técnicas de fabricación de CMM y compósitos de matriz de aleaciones de magnesio [18]…… 12
Tabla 2.3 Diferentes aleaciones de magnesio utilizadas hoy en dia [40]…….. 20
Tabla 2.4 Simbología utilizada para aleantes en aleaciones de magnesio (ASTM)…. 22
Tabla 2.5 Principales elementos de aleación en las aleaciones de magnesio y sus efectos [39]…… 24
Tabla 2.6 Propiedades de la aleación AZ91E [53]…….. 26
Tabla 2.7 Propiedades físicas y mecánicas de algunos cerámicos [58-59]…….. 30
Tabla 2.8 Puntos especiales del sistema Ti-C [62]…… 33
Tabla 2.9 Designaciones de algunos de los tratamientos térmicos empleados en aleaciones base Mg [68]…….. 35

CAPÍTULO III: DESARROLLO EXPERIMENTAL…….. 42

Tabla 3.1 Composición química de la aleación AZ91E…… 43

CAPÍTULO IV : ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS…….. 52

Tabla 4.1 Resultados de porosidad y densidad del compósito AZ91E/TiC…….. 58
Tabla 4.2 Comparación del módulo de elasticidad con respecto a compósitos similares…… 87
Tabla 4.3 Comparación de los valores de dureza vickers con respecto a compósitos similares…… 91

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Producir el material compuesto AZ91E/TiC mediante el proceso de infiltración espontánea y realizar su caracterización microestructural para determinar los efectos del tratamiento térmico T6 y correlacionarlo con las propiedades mecánicas.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Producir el compósito de matriz metálica AZ91E/TiC empleando el proceso de infiltración espontanea con alto porcentaje de refuerzo cerámico.
- Determinar las propiedades específicas y analizar microestructuralmente el material compuesto AZ91E/TiC.
- Realizar un estudio termodinámico para el sistema AZ91E/TiC y su correlación con los resultados experimentales obtenidos
- Aplicar el tratamiento térmico T6 al compósito AZ91E/TiC, así como estudiar su influencia en la microestructura del material y su efecto en las propiedades mecánicas.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

La tecnología de los materiales compuestos se desarrolla muy rápidamente para mantenerse al día con el impulso del cambio en una amplia variedad de sectores industriales, tales como espacio aéreo, automotor y eléctrico. El empleo de nuevos materiales como matrices, entre los procesos de fabricación innovadores continúa proporcionando interesantes características en la mejora del funcionamiento, operación y reducciones en costo, que son esenciales para mantener la competitividad en el mercado mundial cada vez más globalizado. Por tanto, el estudio de las propiedades de los materiales compuestos, así como la simulación de su comportamiento continúa desarrollándose, permitiendo un uso de manera eficaz y confiable.

Los materiales compuestos de matriz metálica con refuerzo cerámico son considerados como materiales avanzados que se caracterizan por tener excelentes propiedades mecánicas, resistencia al desgaste, bajo coeficiente de expansión térmica, y propiedades atractivas a elevadas temperaturas, esto debido a la combinación de propiedades de ambos materiales. Por otra parte, estas propiedades en combinación con procesos de fabricación automáticos hacen posible producir estructuras ligeras (por ejemplo, en aplicaciones espaciales es posible reducir de un 20-30% de su masa al sustituir los componentes metálicos por un material compuesto) cuya vida útil del componente es mayor propiciando una reducción en costos [1].

La figura 1.1 muestra diferentes aplicaciones que han tenido estos materiales en los últimos 10 años en diversos sectores, donde hoy en día uno de los más importante es el mercando del transporte (aéreo, espacial, automotriz), donde son empleados como materiales para superficies de tableros de control, marcos de puertas, llantas, carcasas del motor, etc. Otros sectores importantes son la construcción, así como el desarrollo de productos con aplicaciones marítimas y materiales resistentes a la corrosión por ejemplo en la fabricación de componentes para bombas y equipos para la conducción de fluidos como el petróleo, el gas, y aguas residuales. Actualmente, el desarrollo de los materiales compuestos también ha sido observado en componentes electrónicos y eléctricos, además de productos para consumidores de equipo deportivo tales como armazones de bicicleta.

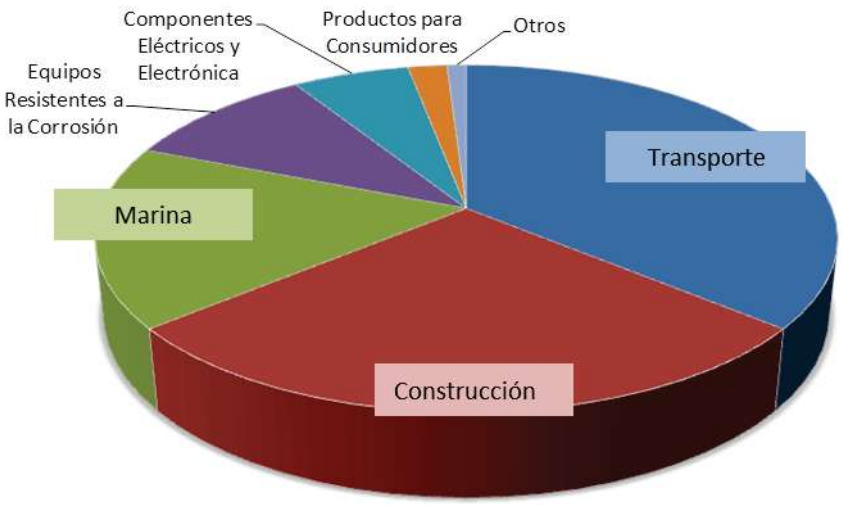

Figura 1.1 Gráfica de las aplicaciones de los materiales compuestos en la última década [2].

Por otro lado, la demanda de estos materiales ha crecido significativamente en algunos sectores con respecto a otros, la figura 1.2 muestra el comportamiento de estos materiales a partir del 2001, en diferentes sectores. Un ejemplo de ello es debido a la creciente preocupación ambiental y las estrictas regulaciones gubernamentales sobre las emisiones de $CO_{2,}$ en la industria automotriz el reducir el peso del vehículo trae consigo como consecuencia una disminución en consumo de combustible. Durante el año 2010 en el Norte de Europa, Canadá y Estados Unidos se comprometieron a reducir en un 25% el consumo de combustible lo que para ese año redujo un 30% de emisión de CO_2 lo que conlleva a la búsqueda y desarrollo de nuevos materiales [1,2].

Por otro lado, en lo que respecta a las aleaciones de magnesio, su interés como matrices en la fabricación de materiales compuestos está en constante crecimiento ya que el magnesio es considerado como un "material de apoyo", gracias sus excelentes propiedades físicas y mecánicas a partir de las cuales se obtienen soluciones eficaces a diversos problemas de bienestar público y ambiental. En los últimos años, la demanda de componentes estructurales de magnesio en la industria electrónica, automotriz y aeroespacial ha incrementado el mercado mundial de aleaciones de magnesio en Europa y América, mientras que en Japón se utilizan principalmente para dispositivos electrónicos móviles. Este panorama ha impulsado la apertura de un gran número de laboratorios dedicados a la investigación y desarrollo tecnológico de los materiales compuestos que emplean magnesio y sus aleaciones como matrices.

Sin embargo, el estudio y desarrollo de componentes de aleaciones de magnesio está dividido en tres distintos grupos en base a su aplicación práctica [3]:

- materiales estructurales
- materiales ecológicos
- materiales funcionales

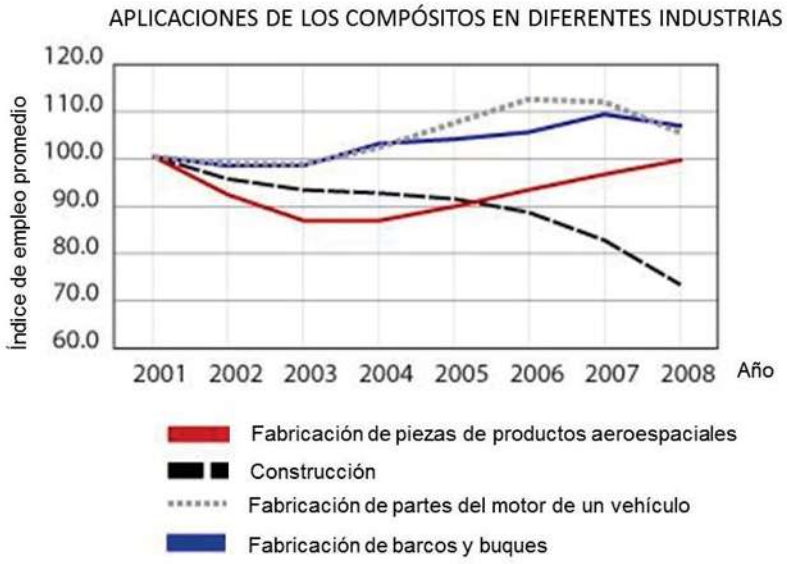

Figura 1.2 Demanda de los materiales compuestos del 2001-2008 [2].

Existe un gran número de aleaciones de magnesio entre las cuales destaca el grupo de aleaciones AZ91. Este tipo de aleaciones entre sus propiedades esenciales se encuentra su baja densidad, alta capacidad de amortiguamiento, resistencia elevada a la tensión y corrosión, siendo esta última la principal característica de la aleación AZ91E. En la figura 1.3 se muestran imágenes de algunos componentes estructurales de motores en aviones, realizados con la aleación AZ91E [4, 5].

Figura 1.3 Carcasa de un helicóptero Sykorsky CH53D, parte del motor de un avión tipo Piper Chieftain, pieza estructural tratada térmicamente tipo lycoming 540 series [4].

CAPÍTULO II

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATERIALES COMPUESTOS

Un material compuesto es un material estructural que consiste en la combinación de dos o más constituyentes. Los constituyentes se combinan entre si, a nivel macroscópico pero no son solubles el uno con el otro, y están separados por una interfase. Uno de los constituyentes es una fase continua y frecuentemente se encuentra en mayor cantidad aunque no siempre, es llamado matriz, que puede ser cerámico, metal o polímero. El segundo constituyente es una fase discontinua dispersa en la matriz llamada refuerzo, donde la geometría es uno de los principales parámetros que determinan las propiedades mecánicas del compósito, en otras palabras, las propiedades mecánicas de los compósitos están en función de la forma y dimensiones que tenga el refuerzo.

El refuerzo puede estar en forma de fibras, partículas o whiskers, figura 2.1 y en la mayoría de los casos el refuerzo es más duro, resistente y rígido, que la matriz. Algunos ejemplos son: el concreto reforzado con acero, resina epóxica reforzado con fibras de grafito, etc. [6,7].

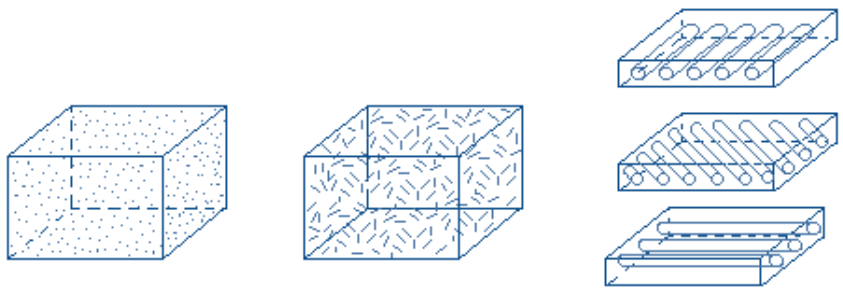

Figura 2.1 Clasificación de tipos refuerzo dependiendo de su forma.

2.1.1 Clasificación de los materiales compuestos

Los materiales compuestos son clasificados en función de la naturaleza de la matriz y el refuerzo que lo componen. De acuerdo al tipo de matriz, los compósitos se dividen en compuestos de matriz metálica (CMM), compuestos de matriz cerámica (CMC) y compuestos de matriz polimérica (CMP). De acuerdo a la geometría de la fase reforzante estos se dividen en: compósitos reforzados con partículas, compósitos reforzados con fibras, o bien compósitos laminares. En la figura 2.2, se puede observar esta clasificación:

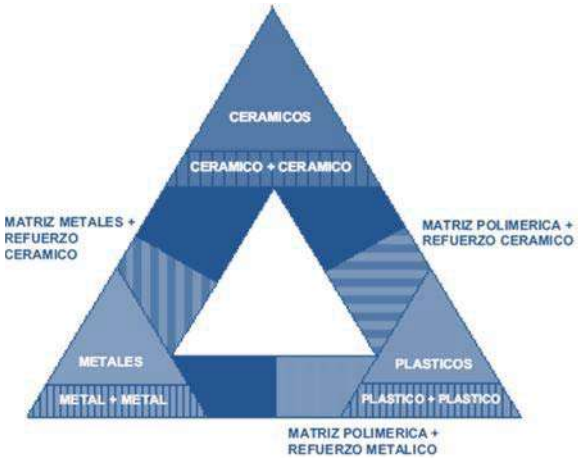

Figura 2.2 Clasificación de los materiales compuestos según su tipo de refuerzo

Los CMM tienen varias ventajas sobre compósitos de matriz polimérica. Éstas son módulos de elasticidad altos, temperatura de servicio alta, conductividad térmica y eléctrica elevada, insensibles a la humedad y mejor resistencia al desgaste y a la fatiga, aunque cabe mencionar que los CMP son más densos.

2.1.2 Factores que determinan las propiedades de un compósito

Las propiedades de un material compuesto pueden variar de manera continua sobre un rango amplio de valores bajo control del diseñador y/o aplicación, y están designadas para ser superiores a los valores correspondientes de los materiales que lo forman actuando independiente.

Bajo condiciones ideales, el compósito muestra un límite superior de algunas propiedades mecánicas y físicas definido generalmente por la regla de las mezclas u otros modelos. Es

posible sintetizar compósitos con una combinación de propiedades específicas de la aleación (tenacidad, conductividad eléctrica y térmica, resistencia a la temperatura, estabilidad ambiental, procesabilidad) con las propiedades específicas de los cerámicos reforzantes (dureza, alto módulo de elasticidad, bajo coeficiente de expansión térmica) [8].

Las propiedades mecánicas que exhiben los CMM son consideradas superiores con respecto a los materiales que los componen de manera individual. Dicho aumento en propiedades, depende de la morfología, la fracción en volumen, el tamaño y la distribución del refuerzo en la aleación base. Además, dichos factores controlan la plasticidad y los esfuerzos térmicos residuales de la matriz [8]. La fabricación y las propiedades de los compósitos son fuertemente influenciadas por las proporciones y características de la matriz y el refuerzo. Las proporciones son expresadas como fracción en peso o bien fracción volumen el cual es comúnmente usado para los cálculos en la predicción de las propiedades. La regla de las mezclas o modelos como el de Halpin Tsai pueden predecir estas propiedades, aunque no todas. Las características químicas y la unión interfacial entre las fibras y la matriz es un parámetro importante en la determinación de las propiedades de un compósito como lo son resistencia mecánica, dureza, propiedades físicas, etc.

Existen también otros parámetros que pueden afectar significativamente las propiedades de un compósito como son la forma, el tamaño, la orientación y la distribución del refuerzo y varias características de la matriz como el tamaño de grano y fracción volumen de la matriz, todos estos parámetros representan la microestructura del compósito. Sin embargo, cabe señalar que aunque estos parámetros dependen de la microestructura, y que no obedecen a la regla de las mezclas, la fracción de volumen todavía desempeña un papel importante en la determinación de las propiedades. La fracción de volumen es considerada como el parámetro más importante ya que se le considera una variable de fabricación controlable mediante la cual se pueden modificar las propiedades de un compósito para satisfacer condiciones de diseño requeridas. Otros factores como isotropía y homogeneidad del compósito dependen de las técnicas de fabricación que se realice [7].

Un material compuesto posee diversas ventajas como por ejemplo: [9]

- Reducción de peso
- Vida útil prolongada
- Resistencia estática y dinámica (fatiga)
- Rigidez
- Inseparable con la humedad

- Resistencia a la abrasión
- Capacidad de trabajo a altas y bajas temperaturas
- Incrementa o disminuye la conductividad térmica eléctrica o acústica
- Dureza y durabilidad
- Apariencia estética

Entre las desventajas que pueden presentar estos materiales se tienen:

- Dificultad para atacarse químicamente para realizarle análisis
- Si la matriz es débil la dureza disminuye
- Costo de materias primas y de fabricación
- Posible disminución de parámetro físicos transversales
- Degradación del medio ambiente

2.1.3 Materiales compuestos de matriz metálica

Los materiales compuestos de matriz metálica como su nombre lo indica tienen un metal o una aleación como matriz (suave y dúctil) y los refuerzos pueden ser partículas, fibras o whiskers [10].

Los metales son reforzados principalmente para incrementar o disminuir sus propiedades de acuerdo a las necesidades de diseño [6]. Por ejemplo la rigidez y la resistencia de algunos metales incrementa cuando se adicionan fibras típicas de carbón o SiC, mientras que los coeficientes de expansión térmica y la conductividad térmica y eléctrica son reducidos [6].

Los materiales metálicos empleados comúnmente como matrices son las aleaciones ligeras de Al, Ti y Mg [6], también se destaca el uso de aleaciones base Cu. Por otra parte, diferentes tipos de cerámicos se adicionan como refuerzo como óxidos: (Al_2O_3, MgO, TiO_2, etc.), carburos (SiC, TiC, B_4C, etc.), nitruros (AlN, BN, Si_3N_4, etc.) y boruros (TiB_2, etc.) en forma de partículas, whiskers o fibras [11].

Por su parte el uso de partículas como material reforzante, es muy amplio en los materiales compuestos de matriz metálica, ya que asocian menores costos y permiten obtener una mayor isotropía de propiedades en el producto. Sin embargo, para tener éxito en los CMM se debe tener un estricto control del tamaño y la pureza de las partículas utilizadas. Éstas interfieren con el deslizamiento, mientras que la matriz proporciona cierta ductilidad. Si la fase dura y frágil fuera continua, las grietas podrían propagarse por toda la estructura. En alguna técnicas de fabricación es recomendable que

las partículas de la fase dispersa sean pequeñas y numerosas para aumentar la probabilidad de interferir con el proceso de deslizamiento ya que el área de la interfase aumenta en forma importante, por otro lado se prefiere que las partículas de refuerzo tengan una forma esférica y no acicular o con aristas agudas porque es menos probable que la forma esférica inicie una grieta o que actúe como una muesca y mayores concentraciones de la fase dispersa aumentan la resistencia del compósito [12].

Los refuerzos típicos de mayor uso en forma de partícula son los carburos: (TiC, B_4C, SiC), los óxidos (SiO_2, TiO_2, ZrO_2, MgO), la mica y el nitruro de silicio (Si_3N_4). En los últimos años se han utilizado también partículas de compósitos intermetálicos, principalmente de sistemas Ni-Al y Fe-Al [13].

2.1.3.1 Aplicaciones de los CMM

Los CMM se utilizan en sistemas aeronáuticos militares y comerciales, principalmente en componentes aeroestructurales y partes en el sistema de aereopropulsión y en los subsistemas aeronáuticos. En la generación actual las aplicaciones de los CMM están enfocadas en gran medida a componentes estructurales y aplicaciones que requieran resistencia térmica elevada así como resistencia al desgaste [14].

En la industria automotriz los CMM han sido destinados especialmente a aplicaciones estructurales, que exigen altos valores de rigidez y módulo específico

En cuanto a las aplicaciones más sobresalientes en el sector eléctrico y electrónico son: los materiales para transformadores, conectores eléctricos, alambres superconductores, soportes de contactos eléctricos y partes de interruptores, que requieren conductividad eléctrica y térmica, resistencia al desgaste, resistencia a los arcos eléctricos, resistencia en temperatura, longevidad y densidad. El control de la conductividad térmica y del coeficiente de expansión térmica, permite el uso de los CMM para la fabricación de conectores eléctricos, substratos, materiales de empaquetamiento electrónico, placas de batería y alambres superconductores [8].

2.1.3.2. Compósitos de matriz metálica base magnesio

Por otra parte, el rápido avance en el desarrollo tecnológico requiere la exploración de nuevos sistemas, lo cual se ve reflejado en el creciente interés y el uso conjunto del magnesio y aleaciones base magnesio como la matriz metálica de los compósitos. Al igual que el aluminio, el magnesio presenta un punto de fusión bajo, haciéndolo atractivo para

ser empleado como matriz en CMM; esto aunado a que el magnesio es 40% más ligero, lo que contribuye a la fabricación de materiales compósitos con excelentes propiedades específicas. Algunas de las ventajas del magnesio y sus aleaciones para utilizarlos como matriz en compósitos respecto a su contraparte aluminio y titanio, son su baja densidad, buena maquinabilidad, estabilidad dimensional y bajo requerimiento de energía para su procesamiento [15], ver tabla 2.1.

Tabla 2.1 Propiedades de compósitos realizados con aleaciones de magnesio en los últimos años [15].

Compósitos (vol.%)	Resistencia a la conformación (MPa)	Resistencia a la tensión (MPa)	Elongación %	Módulo de Young GPa
AZ91C matriz	145	225	7.2	42.7
AZ91C/15SiC	178	218	1.1	57.0
AZ91C/10TiC	-	214	4.0	52.0
AZ91C/30Al_2O_3	230	280	1.8	64.0
AZ91C/30grafito	-	350	-	70.0
AZ31B-matriz	170	260	15.0	-
AZ31B/4SiO	229	314	4.4	-
AZ31B/20SiC	417	447	0.9	100.0
Mg/10Mg_2Si	-	175	-	55.0
Mg/10Mg_2Ni	117	202	3.6	-
AZ91/10$Al_2B_4O_2$	266	480	1.0	78.0

Rehman y col. [16], investigaron las interacciones en compósitos de Mg conteniendo alúmina; las matrices de magnesio de pureza comercial, AZ61 y AZ91, reforzadas con fibras de baja densidad y densidad estándar conteniendo de 3-4% de SiO_2, se analizaron microestructuralmente por diferentes técnicas. Encontraron una pequeña cantidad de partículas de Mg_2Si en la matriz de magnesio comercial reforzado con fibras de alúmina de densidad estándar. Estas partículas de Mg_2Si pueden ser resultado de la reacción 2.1:

$$4Mg_{(l)} + SiO_{2(s)} \leftrightarrow Mg_2Si_{(s)} + 2MgO_{(s)} \quad \Delta G° = -379.49 \text{ kJ/mol} \qquad (2.1)$$

Por otro lado, Hack y col. [17] encontraron una zona de reacción conteniendo partículas de MgO en la interfase fibra/matriz en magnesio comercial y la aleación ZE41A reforzada con fibras de α-Al_2O_3. Las fibras de alúmina de baja densidad inmersas en Mg presentaron

formación de MgO, como un resultado de la interacción fibra-matriz, proponiendo la formación de la reacción 2.2:

$$3Mg_{(l)} + Al_2O_{3(s)} \leftrightarrow 3MgO_{(s)} + 2Al_{(l)} \qquad (2.2)$$

2.2 MANUFACTURA DE LOS CMM

2.2.1 Clasificación

Existen varias técnicas disponibles para fabricar el CMM. Debido a la elección de materiales de matriz y de refuerzo y de los tipos de refuerzo, las técnicas de fabricación pueden variar considerablemente, por lo que los métodos de fabricación se pueden clasificar en:

- Métodos de fabricación en fase sólida: unión por difusión, laminación en caliente, extrusión, metalurgia de polvos, en donde la matriz está en forma de polvos.
- Métodos de fabricación en fase líquida: infiltración, Squeeze casting, colado, procesos de rociado y depositación, en donde la matriz esta en forma líquida.

Generalmente, los métodos de fabricación en fase líquida resultan más eficientes que en fase sólida, debido a que el procesamiento en fase sólida requiere más tiempo.

Actualmente son seis procesos de fabricación que han alcanzado el nivel industrial, estos son: unión por difusión, metalurgia de polvos, infiltración, squeeze casting, procesos de rociado, depositación y colado [18]. En la tabla 2.2 se muestran las principales características de estos métodos de fabricación, además ejemplos de algunos compósitos con matriz de magnesio y aleaciones de magnesio recientemente fabricados mediante esas técnicas.

Un problema común que se presenta durante la fabricación de un compósito es el mantener una distribución uniforme del refuerzo. Lo ideal es obtener un compósito que sea homogéneo o uniforme, pero esto es difícil de lograr. La homogeneidad determina el grado en el que puede variar en promedio las propiedades físicas y mecánicas de un volumen representativo del material. Por ejemplo, una falla en un material no uniforme que inicie en un área de menor resistencia afectará negativamente la resistencia general a lo largo de todo el componente fabricado a partir de ese material.

La orientación del refuerzo dentro de la matriz afecta la isotropía del sistema. Cuando el refuerzo está en forma de partículas equiaxiales, el compósito es un material isotrópico cuyas propiedades elásticas son independientes de la dirección. Pero cuando las dimensiones del refuerzo son desiguales el compósito es anisotrópico ya que el refuerzo es orientado al azar. El proceso de fabricación puede inducir la orientación del refuerzo y, por tanto, la pérdida de isotropía [7].

Tabla 2.2 Técnicas de Fabricación de CMM y compósitos de matriz de aleaciones de magnesio [18].

TÉCNICA	COSTO	APLICACIÓN DE LA TÉCNICA	CARACTERÍSTICAS	COMPÓSITO
Unión por Difusión	Alto	Componentes estructurales, hojas, aspas, eje de paletas (blade, vane, shaft)	La matriz se encuentra en forma de láminas y el refuerzo en forma de fibras continuas	
Metalurgia de polvos	Medio	Para producir pequeños objetos (especialmente redondos), pernos, pistones, válvulas, y materiales de alta resistencia mecánica.	El refuerzo y la matriz son utilizados en forma de partículas. Dado que no se trata de fusión, no hay zona de reacción o formación de productos en la interfase, obteniéndose una elevada resistencia	AZ91/SiC , [19] TiO_2/AZ91 ZrO_2/AZ91
La infiltración de metales líquidos	Bajo - Medio	Usado para producir formas estructurales, tales como varillas,tubos y vigas con las máximas propiedades en dirección uniaxial.	La matriz se encuentra en fase líquida, el refuerzo puede ser en forma de polvos o fibras.	Mg y AZ91/ SiC,[20] 5052 Al/ (SiC, TiC, y B4C), [11] Al/SiC , [11] Al–Mg/TiC , [21,22] Mg/SiC
Squeeze casting	Medio	Utilizados en la industria automotriz para la producción de diferentes componentes tales como pistones, bielas, armazones, cigüeñales, apto para la fabricación de objetos complejos.	Generalmente se aplica en cualquier tipo de refuerzo y puede ser utilizado para la fabricación a gran escala.	SiCp/AZ91 [23] SiCw/Mg [24] SiCw/AZ91[24] AZ91/AlBO [24]
Procesos de rociado y depositación	Medio	Utilizado para producir materiales de fricción, cepillos eléctricos, materiales de corte herramientas abrasivas	El refuerzo es utilizado como forma de partículas. Se pueden producir materiales altamente densos.	Mg/SiC y Mg/(SiCy TiC), [25]
Colado	Bajo	Utilizados en industria automotriz, aeroespacial, y para equipos industriales y deportivo, utilizados para la fabricación material de rodamiento	El refuerzo se puede encontrar en forma de fibras discontinuas o partículas.	
In-situ	Medio-alto		No se forman productos de reacción en la interfase	AZ91/SiC , [26] TiC/AZ91D, [27] (SHS)TiC–Al master Alloy/ AZ91, [28] (TiB_2– TiC)p/AZ91, [29] TiC+Al/AZ91D, [30]

Aún cuando existen diversos métodos de fabricación de los CMM, donde se ha utilizado el magnesio y aleaciones de magnesio como matriz, el proceso de infiltración de una preforma cerámica sin presión externa, ofrece las ventajas de fabricar compósitos con propiedades isotrópicas, con formas cercanas o iguales a las piezas requeridas, y alto contenido de refuerzo cerámico.

2.2.2 Infiltración

La fabricación de los compósitos de matriz de magnesio mediante la técnica de infiltración espontanea o infiltración sin presión externa es relativamente nueva en comparación con la infiltración con presión o bien squeeze casting. Metales como el aluminio, magnesio, plata y cobre han sido utilizados como matrices en esta técnica de infiltración espontánea debido a que presenta puntos de fusión bajos.

Durante el proceso de infiltración, la aleación o metal fundido que compone la matriz que se encuentra en contacto con el material poroso (preforma porosa) que es el material de refuerzo, fluye a través de los canales del medio poroso que forma el refuerzo o la fase preconformada (partículas cerámicas, fibras tejidas), bajo la acción de una fuerza motriz que puede ser cualquier fuerza capilar de la fase dispersa (infiltración espontánea) o una presión externa (gaseosa, mecánica, electromagnética, centrífuga o ultrasónica) aplicada a la matriz (infiltración forzada), donde ciertos criterios deben cumplirse para que ocurra la infiltración. [24,31]. Figura 2.3.

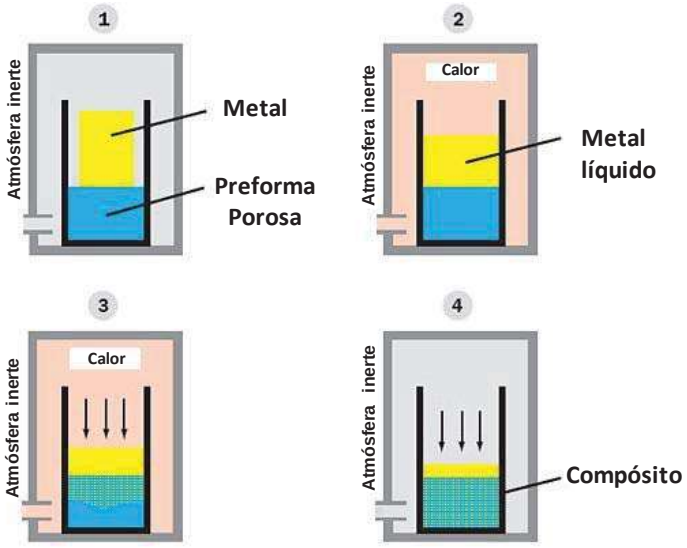

Figura 2.3 Proceso de infiltración [32].

El proceso de infiltración se lleva a cabo bajo una atmósfera inerte o bien bajo la presión de un gas inerte o a vacío, donde lainfiltración a vacío es la mejor manera de fabricar los CMM por que la actividad en la superficie de la fibra es alta y se logra una mejor mojabilidad. Con este método es posible la producción de materiales compuestos de tamaño pequeño con propiedades unidireccionales.

La fuerza de tensión superficial y el grado de mojado en la infiltración determinan eficiencia de la infiltración y la unión entre el refuerzo y la matriz. Es importante el mantener espacios dispersos durante la infiltración, de lo contrario puede haber segregaciones. La aplicación de esta técnica es limitada, principalmente por dos razones; una debido al fenómeno de mojabilidad que exista entre el refuerzo y la matriz líquida, y la otra, es la degradación de algunas fibras al exponerlas a altas temperaturas [18]. Los principales parámetros en el proceso de infiltración son composición, morfología, fracción volumétrica y temperatura del material de refuerzo, y composición y temperatura del material del metal a infiltrar. Así mismo la naturaleza y magnitud de la fuerza externa aplicada al metal, sí es necesario.

Uno de los compósitos fabricados mediante este método es el SiC/Mg [24], el esquema se muestra en la figura 2.4.

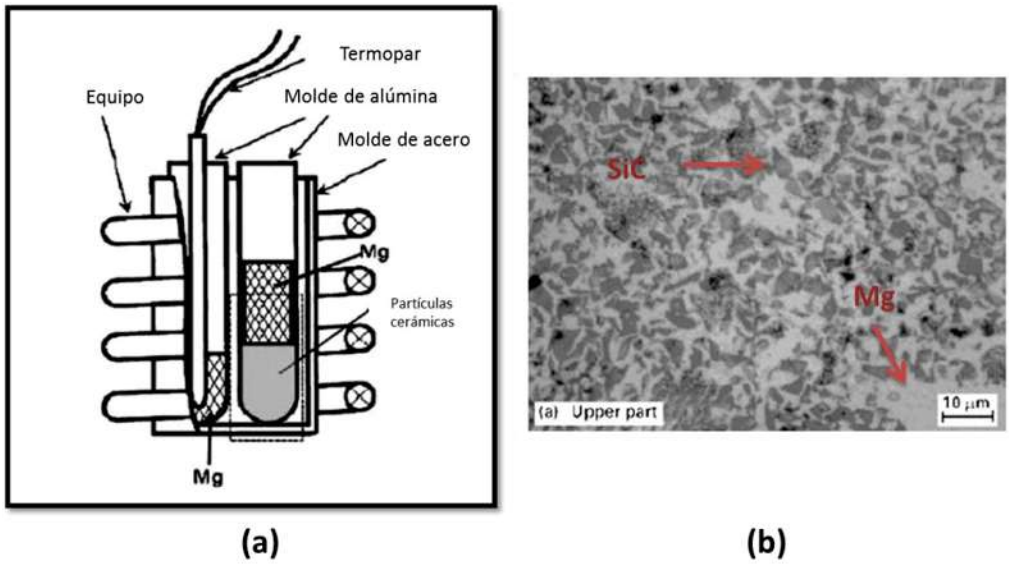

Figura 2.4 a) Infiltración del Mg con SiC y polvos de SiO_2, b) Microestructura del compósito SiC/Mg [24].

En la elaboración de este material fueron mezcladas partículas de SiC y polvos de SiO_2 (como agente de infiltración) y colocados en contacto con magnesio puro dentro de un crisol de alúmina, a un lado fue colocado un termopar para monitorear la temperatura durante el proceso de infiltración. Cuando el sistema se calentó, el lingote de magnesio puro, que se colocó en la parte superior de la mezcla de polvo, se fundió y espontáneamente se infiltró en la mezcla de polvo. En la microestructura del compósito infiltrado SiC/Mg, se observó que el magnesio se infiltró uniformemente entre las partículas de SiC con alta fracción de volumen, lo que se puede apreciar en la figura 2.4 b. [31].

El mecanismo para la infiltración espontánea considera que a alta temperatura se genera la reacción entre el magnesio y el SiO_2. El comportamiento de la infiltración depende principalmente de la concentración y tamaño de partícula del SiO_2. En este caso fue necesaria una concentración mínima de SiO_2 para iniciar el proceso de infiltración, ya que sin el polvo de SiO_2 no habría infiltración, la que aumentó con una disminución en el tamaño de las partículas de SiC. El mecanismo de infiltración sin presión externa algunas veces involucra el uso de otros agentes de infiltración, los cuales en este caso puedan reaccionar con Mg a alta temperatura. Esto fue confirmado por el hecho de que TiO_2 también puede utilizarse como un agente de infiltración [24].

Por otro lado Lee y colaboradores [11], sintetizaron compósitos, utilizando Al-5052 como matriz y partículas B_4C, TiC y SiC como refuerzo con tamaños entre 7, 10, 20 µm mediante infiltración espontánea a 800°C durante una hora en una atmósfera de argón. Los resultados mostraron que para el caso del compósito 5052 Al/TiC, la máxima resistencia a la fractura fue de 301MPa, un rango mayor al de la aleación monolítica 5052 con 200MPa. Además los valores de resistencia fueron similares al compósito 5052 Al/SiC, con un tamaño de partícula de10µm, similar al TiC con 7 µm aunque la fracción volumen del SiC fue 20% más alta que TiC a 10%. Por otro lado, en los compósitos manufacturados con una aleación Al5052 y reforzados con SiC y B_4C se formaron varios productos de reacción. En el caso de refuerzos de TiC estos investigadores identificaron Al_4C_3, $Al_{18}Ti_2Mg_3$, Ti_2Al_C, Al_3Ti y TiAl en la interfase mediante el uso de EDS y análisis SADP; ellos concluyeron que las partículas de TiC funcionan mejor como refuerzo que las partículas de SiC en los compósitos de matriz de aluminio. El uso del TiC como refuerzo para formar compósitos con Al ha resultado ser de gran atención, gracias a que el TiC posee propiedades físicas y mecánicas deseables, lo que convierte a este material de refuerzo atractivo para el Al, debido a la buena mojabilidad y crecimiento epitaxial entre las dos fases. El resultado es un fuerte enlace en la interfase y los productos de reacción resultantes muestran resistencia y rigidez elevada que en compósitos con adiciones de SiC [11].

En este proceso la mojabilidad del metal sobre el refuerzo cerámico juega un papel fundamental ya que de esto depende la unión entre el refuerzo y la matriz y como consecuencia las propiedades del material compuesto. La evaluación del comportamiento de mojabilidad del Mg en TiC mediante la técnica de la gota sesil han mostrado que el Mg inicia la fase de mojado a temperaturas entre los 850 y 900°C en una atmósfera de argón sin la formación de nuevos productos de reacciónen la interfase [33], se ha reconocido que existe buena mojabilidad en el sistema Mg/TiC [34].

2.3 MOJABILIDAD

Existe un gran número de factores que pueden afectar las técnicas de fabricación de los materiales compuestos en estado líquido, uno de estos factores es el fenómeno de mojabilidad que existe entre el refuerzo y la matriz.

En la fabricación de materiales compuestos por técnicas de infiltración, el metal líquido debe mojar la fase cerámica. En esta técnica, la matriz líquida (metal o aleación) está en contacto con el material de refuerzo (fibra o partículas) para la infiltración seguido por la solidificación. El grado de infiltración del metal líquido en el preformado dependerá en gran medida del grado de mojado del metal sobre el material de refuerzo. El grado de mojabilidad está dado por el ángulo de contacto (θ) que es formado por una gota líquida, descansando sobre el sustrato sólido, lo que se ilustra en la figura 2.5.

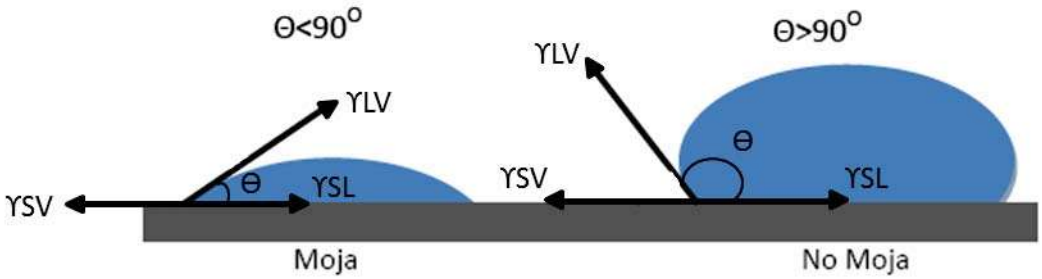

Figura 2.5 Fuerzas superficiales actuando la intersección de un líquido descansando sobre un sólido.

Las relaciones de los vectores de las fuerzas superficiales están dadas por la ecuación:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV}\cos\theta \qquad (2.3)$$

Donde γSV, γSL y γLV son las energías superficiales de la interfase sólido-vapor, sólido - líquido y líquido- vapor, respectivamente. La relación de la ecuación 2.3, es conocida como la ecuación de Young.

La mojabilidad es medida a partir del ángulo de contacto entre el metal fundido y el cerámico, donde la mojabilidad ocurrirá cuando θ < 90, pero si la adhesión de las moléculas del líquido a la superficie sólida es débil comparada con la cohesión entre las moléculas del sólido, el líquido no mojará el sólido. El mojado sólo ocurre cuando la viscosidad y la energía libre del sistema de la fase líquida es baja.

2.3.1 Características

La mojabilidad entre la matriz fundida y el material de refuerzo depende de varios elementos. Estos incluyen las propiedades intrínsecas de los materiales, como la energía superficial de la matriz y el refuerzo, y de la condición en la que se encuentre la superficie, es decir, grado de contaminación u oxidación de las partículas.

La mojabilidad puede mejorarse mediante el aumento de la energía superficial del sólido, disminuyendo la tensión superficial del metal fundido, así como la disminución de la energía interfacial partícula-matriz a través de una capa de partículas, agregando aditivos al metal fundido, o dando un tratamiento previo a la fase reforzante, calentando y limpiando las partículas y/o sometiendo al metal por radiación ultrasónica. Por ejemplo, se han utilizado polvos de grafito con fibras con Ni o SiO_2 como recubrimientos, donde al existir un contacto entre metal-metal se mejora el mojado en comparación con un contacto entre metal-cerámico. Por otro lado, darle un tratamiento térmico a la partícula antes de ser adicionado es otra técnica común usada para desgasificar su superficie y obtener un mejor mojado. Además de las reacciones interfaciales entre la matriz y el refuerzo influyen también directamente en su mojabilidad, donde el espesor y la uniformidad de la capa de reacción pueden controlarse mediante la temperatura de fusión y viscosidad del líquido, así como el tiempo de residencia del refuerzo en el metal fundido.

Por otro lado, una modificación moderada en la composición de la aleación de matriz puede alterar algunas veces considerablemente su mojabilidad con el mismo refuerzo, dando como resultado la formación de una capa transitoria entre las partículas y la matriz líquida donde dicha capa tiene un ángulo de mojado más pequeño y rodea las partículas del refuerzo con una estructura similar a los de la matriz y de partículas, tal es el caso de aleaciones de Al y Mg con 10% de silicio, en donde el rechazo de las partículas de Si_3N_4 no tuvo lugar hasta que la fracción de volumen de partículas de Si_3N_4 alcanzó el 17–18%.

En definitiva, el tratamiento previo de los materiales de refuerzo depende de las características de partículas y de aleaciones de la matriz y el tipo de métodos de procesamiento empleados.

Muchas de las investigaciones hasta la fecha sobre la mejora de la mojabilidad entre un refuerzo cerámico y una matriz metálica se han realizado para matrices de aluminio. Aunque existe menos información disponible para compósitos con matriz de magnesio, es posible utilizar los métodos que se emplean en los compósitos de matriz de aluminio para materiales compuestos de matriz de magnesio [31].

2.3.2 Sistemas de Mojabilidad

La mojabilidad se puede clasificar en dos clases diferentes: sistemas reactivos y sistemas no reactivos, dependiendo de la reactividad y estabilidad de la fase sólida en contacto con el material líquido.

Los sistemas no reactivos generalmente se caracterizan por tener una cinética de mojado extremadamente rápida, es decir, un cambio en el ángulo de contacto en un rango de temperaturas estrecho, la naturaleza de la superficie sólida generalmente no es modificada por el contacto con la fase metálica, el grado de mojado es únicamente el resultado del establecimiento del equilibrio químico logrado en los enlaces por mutua saturación de las valencias libres de las superficies en contacto. El establecimiento de tales enlaces no está acompañado por la ruptura de las uniones interatómicas en las fases presentes.

En los sistemas reactivos el mojado de la fase cerámica por el metal líquido ocurre con la extensión de una reacción química y la formación de una fase en la interfase metal/sustrato sólido. Estos tipos de sistemas se caracterizan por una notable cinética de mojado (importantes variaciones del ángulo de contacto con el tiempo) y por una fuerte dependencia de la temperatura en los cambios del ángulo de contacto [32].

Cuando una gota de metal líquido es puesta en contacto con un sustrato sólido, ocurren varios fenómenos que involucran transferencia de masa, tales como la difusión de átomos de una fase hacia la otra, adsorción, evaporación o reacciones químicas conduciendo a la formación de nuevas fases. Este fenómeno continúa hasta que se alcanza el equilibrio. El grado hasta el cual estas reacciones proceden, depende de la naturaleza de las sustancias participantes en el mojado, así como de factores cinéticos. Sin embargo, algunas veces es difícil diferenciar estrictamente entre el mojado reactivo y no reactivo. Algunas interacciones químicas ocurren aún en sistemas que aparentemente no son reactivos. La reducción de un óxido sólido mojado por un metal líquido es un caso típico.

Por otro lado, Contreras et al. [35], estudiaron la mojabilidad del Mg y Al puro con TiC, en los rangos de temperatura 800 a 1000 °C bajo una atmósfera de argón utilizando la técnica de la gota sesile, ellos concluyen que con el incremento de temperatura en el sistema Al/TiC, se alcanza una mejor mojabilidad al decrecer el ángulo y el trabajo de adhesión se incrementa.

En el caso del sistema Mg/TiC el grado de adherencia que se tuvo fue solamente resultado del equilibrio químico alcanzado, se observó buena mojabilidad con todas la temperaturas utilizadas, aunque es evidente que no hay mojado a 800 y 850, pero al incrementar la temperatura a 900°C se obtiene una adherencia espontánea después de los 35 min, por

otro lado, las pruebas de mojado en el sistema Mg/TiC fueron realizadas por períodos del tiempo más cortos debido a la alta evaporación del magnesio, ver figura 2.6.

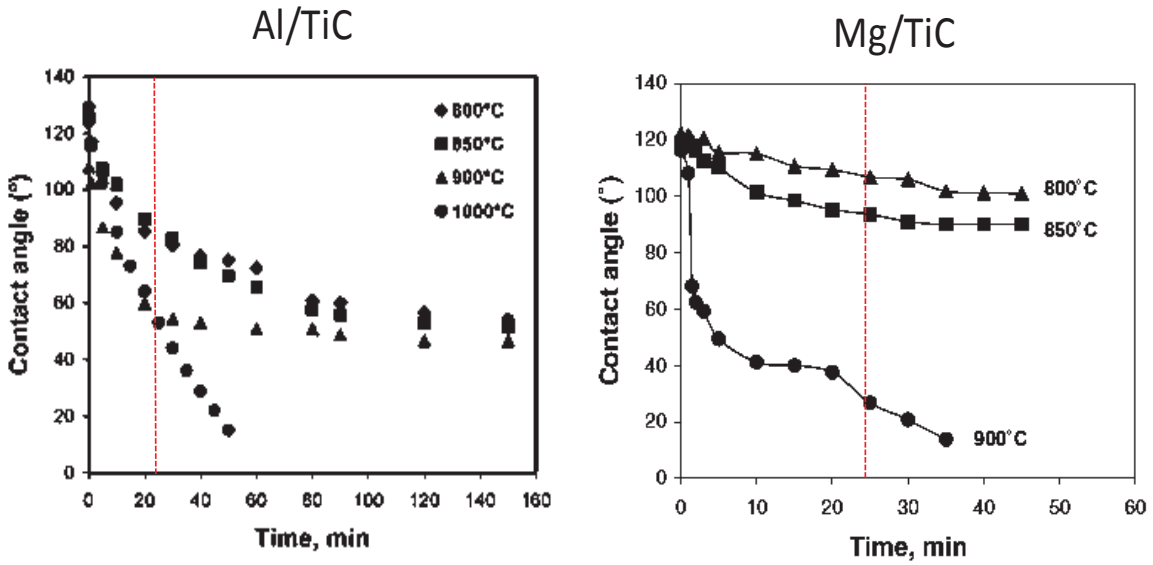

Figura 2.6 Ángulo de contacto con respecto a diferentes temperaturas para los sistemas Al/TiC y Mg/TiC [35].

Por otro lado Bedolla et al. [36], estudiaron la mojabilidad en diferentes compósitos con Mg-Al variando la composición de magnesio reforzados con TiC mediante la técnica de la gota sesile en un rango de temperatura de 750 a 900°C, el cambio del ángulo de contacto varió con el incremento del porcentaje del magnesio, como se observa en la figura 2.7.

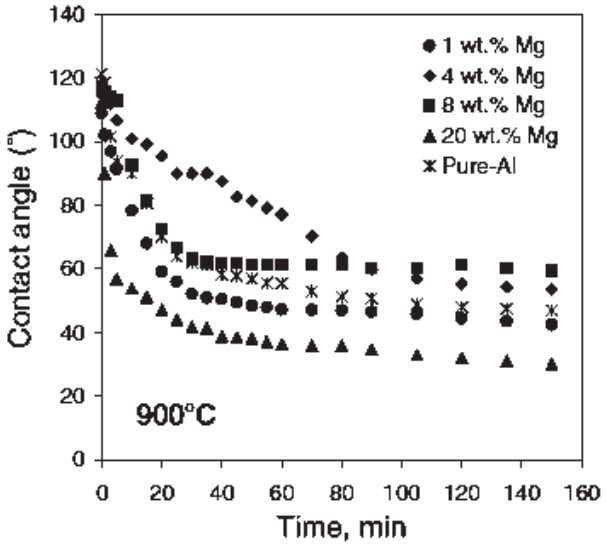

Figura 2.7 Efecto del contenido de Mg en el ángulo de contacto de los sistemas Al–Mg-alloys/TiC [36].

2.4 MAGNESIO Y ALEACIONES DE MAGNESIO

El magnesio es uno de los elementos químicos más abundantes en la corteza terrestre después del aluminio y el hierro. Debido a que posee la densidad más baja (1.74 g/cm^3) entre los metales estructurales comercialmente disponibles, es considerado el metal estructural más ligero al compararlo con el aluminio (2.70 g/cm^3) dando como resultado alta resistencia específica y rigidez, lo que resulta atractivo en aplicaciones ingenieriles.

El magnesio es un metal blanco plateado, que posee bajas temperaturas de fusión (650°C) y ebullición (1100°C) así como un gran coeficiente de dilatación y un calor específico elevado. Cristaliza en una red hexagonal compacta, lo que justifica su fragilidad, tiene poca resistencia mecánica, y posee el módulo elástico más bajo de todos los metales estructurales (45GPa), no obstante que la rigidez específica es muy alta [37]. Como polvo es extremadamente reactivo pero como sólido se oxida lentamente al aire y reacciona fuertemente con el agua [38].

Lamentablemente las propiedades mecánicas bajas, como tenacidad escasa y poca ductilidad excluye la posibilidad de utilizar el magnesio en estado puro como material estructural, pero aleado y tratado térmicamente las propiedades físicas y mecánicas son superiores, lo que convierten a las aleaciones de magnesio extremadamente atractivas para aplicaciones que requieren buena maquinabilidad, capacidad de amortiguación y buena resistencia mecánica en una relación resistencia-peso alta.

Las aleaciones de magnesio empleadas se clasifican según la técnica de fabricación usada ya sea; moldes de arena, vaciado en molde, fundición a presión, extrusión, forja, extrusión, laminado, seguido de la composición y aplicación que esta tenga [39].

Las aleaciones de magnesio son llamadas “aleaciones ligeras”, y generalmente el magnesio se encuentra aleado con el Al, Mn, Cu, Li, Zn, Zr y los RE (tierras raras) tabla 2.3 [38]. Estas aleaciones poseen características de mecanización y fabricación adecuadas [37].

Tabla 2.3 Diferentes aleaciones de magnesio utilizadas hoy en día [40].

Al-Zn-Mn	Zn-RE-Zr	Ag-RE-Zr	Y-RE-Zr	Nd-Gd-Zn-Zr
AZ81	EZ33	QE22	WE43	Elektron 21(EV31)
AZ91	ZE41	EQ21	WE54	
AZ92	ZE63			

En los últimos años, las aleaciones de magnesio han sido empleadas ampliamente en la industria microelectrónica, automotriz y aeroespacial como material estructural ligero, con una buena combinación entre peso bajo, buena maquinabilidad y buenas propiedades mecánicas, tales como alta resistencia específica a altas temperaturas, entre otras [41, 42].

Una de las aplicaciones más atractivas en el campo de la ingeniería aeroespacial es el desarrollo del transporte supersónico de próxima generación en donde muchos de los requerimientos para el diseño de sistemas estructurales son considerados para asegurar las propiedades económicas y ambientales. Otra aplicación es el micro-satélite, donde el peso, rigidez, resistencia, amortiguamiento y características térmicas son requisitos fundamentales en su desarrollo. Para estos requerimientos las aleaciones de magnesio presentan ventajas de baja densidad, alta rigidez específica y buenas propiedades de amortiguamiento, además que son fácilmente reciclables con bajo costo de energía.

Algunos requisitos para el diseño aeroespacial en sistemas estructurales son:

DENSIDAD: Los sistemas aeroespaciales, tales como aviones, satélites artificiales y estaciones espaciales, requieren peso ligero, ya que el peso de las aeronaves afecta directamente el desempeño del control y la eficiencia en el uso de combustible. Además, para el caso de la construcción de estructuras en el espacio, como la estación espacial y los satélites artificiales, donde sus componentes tienen que ser transportados por vehículos de lanzamiento, el peso resulta ser determinante para el ahorro de costos.

RESISTENCIA Y RIGIDEZ: La rigidez estructural es un parámetro significativo para mantener el peso ligero en estos sistemas. Por ejemplo, en la condición estática, la deformación estructural del ala del sector aeroespacial-plano determina el rendimiento de la capacidad de vuelo. También en la condición dinámica, vibración estructural del viento afecta las propiedades de aleteo. Por lo tanto, la rigidez y la rigidez específica del material deben considerarse.

PROPIEDADES DE AMORTIGUAMIENTO: Por lo general, uno de los retos en las estructuras aeroespaciales, es suprimir las vibraciones estructurales, por lo que el control es necesario para la estabilidad de los sistemas. Para mejorar el rendimiento de la supresión de vibración, es necesario altas propiedades de amortiguamiento.

CONDUCTIVIDAD TÉRMICA: En el espacio, es requerido que los sistemas de estructurales operen bajo gravedad baja y buenas condiciones de vacío, por lo tanto, la conductividad térmica es uno de los parámetros de diseño más importantes. Por ejemplo, para mantener el sistema supersónico a 190°C, por largas horas, es necesario que las

aleaciones metálicas presenten ventajas en la conductividad térmica, para evitar el sobrecalentamiento de los dispositivos electrónicos [43].

2.4.1 Especificación de las aleaciones de magnesio

Las aleaciones de magnesio son designadas por un sistema establecido por la A.S.T.M. (Sociedad Americana para el Ensayo de Materiales), que cubre tanto composiciones químicas como durezas.

Las primeras dos letras mayúsculas representan los dos elementos aleantes principales, las letras son ordenadas en forma decreciente según porcentajes, o alfabéticamente si los elementos se encuentran en igual proporción por ende la primera indicará la concentración más alta. Las letras son seguidas de dos números, cada uno representa el contenido porcentual de los elementos señalados, por último en ocasiones se incluye una letra, la cual expresa que la composición de algún constituyente aleante ha sido modificada, un ejemplo es la aleación AZ91D, donde el aleante principal es el aluminio (letra A) en un 9%, en segundo lugar el zinc (letra Z) en un 1% y esta aleación fue modificada con cadmio (letra D). En la Tabla 2.4 se señalan las letras y los elementos más empleados en estas aleaciones.

Tabla 2.4 Simbología utilizada para aleantes en aleaciones de magnesio (ASTM).

Elemento	Letra asignada	Elemento	Letra Asignada
A	aluminio	M	manganeso
B	bismuto	N	níquel
C	cobre	Q	plata
D	cadmio	P	plomo
E	tierras raras	R	cromo
F	hierro	S	silicio
G	magnesio	T	estaño
H	torio	V	arsénico
J	fósforo	W	ltrio
K	circonio	Y	antimonio
L	berilio	Z	zinc

De lo anterior se concluye que la aleación AZ91E contiene aluminio y zinc en alrededor del 9% y 1% respectivamente, además que la aleación ha sido modificada con un porcentaje de RE (tierras raras), las cuales pueden llegar a ser lantano, cerio, paladio etc. o una mezcla de estos [44].

2.4.2 Sistema Mg-Al-Zn, fases presentes y efecto de los elementos de aleación

Existen alrededor de 25 metales con un tamaño atómico apropiado para formar aleaciones con magnesio en aplicaciones específicas, pero en realidad pocos se utilizan ya que la solubilidad de estos elementos en el magnesio es restringida y no existe buena afinidad química. Por consiguiente, hay sólo unos diez elementos que pueden considerarse como elementos de aleación los que modifican la ductilidad, las propiedades elásticas y endurecen la aleación. Además, la formación de intermetálicos puede ser aprovechada para mejorar la resistencia a la termofluencia gracias a los precipitados formados con el tamaño correcto y buena distribución. En la tabla 2.5 se muestran algunos elementos de aleación añadidos al magnesio y sus efectos. Estos elementos de aleación generalmente modifican la solubilidad sólida del Mg, modifican la precipitación de fases, o la creación de diferentes fases intermetálicas [39].

Otros elementos como el berilio, hierro, níquel y cobre, sise adicionan por arriba del 0.05% son considerados impurezas, afectando por ejemplo la resistencia a la corrosión como en el caso del hierro.

Pan y colaboradores [45], señalan que en los sistemas Mg-Al-Zn las fases que se pueden llegar a formar son $Mg_{17}Al_{12}$, $Mg_{32}(AlZn)_{49}$, $Al_2Mg_5Zn_2$, $AlMg_4Zn_{11}$, $AlMg_2Zn$ y MgZn, para lo cual desarrollaron una serie de aleaciones nuevas combinando el contenido de Al (3%) y Zn(1%) e investigaron los efectos de esta variación, los resultados demostraron que las fases formadas en la serie nueva de aleaciones fueron $Mg_{17}Al_{12}$, $Mg_{32}(AlZn)_{49}$, $AlMg_4Zn_{11}$ y $AlMg_2Zn$ sin hacerse presente las fases $Al_2Mg_5Zn_2$ y MgZn .

Cabe mencionar que de las aleaciones de magnesio comúnmente utilizadas como lo son, AM50, AM60 y AZ91, por arriba de 120°C presentan, un decremento en las propiedades mecánicas, debido a la presencia de la fase $Mg_{17}Al_{12}$ [46], en consecuencia se ha impedido su uso en aplicaciones que requieren temperaturas elevadas.

Se sabe que las propiedades mecánicas a temperaturas altas de las aleaciones de magnesio, varían significativamente con la adición de elementos aleantes. Por lo tanto, con el fin de mejorar las propiedades mecánicas a temperaturas altas donde es necesario

suprimir la fase $Mg_{17}Al_{12}$ formando precipitados térmicamente estables en los límites del grano, así como en los interiores de grano, se adicionan elementos aleantes como el Zr, Ca, Sr, Y, RE etc., [47], o bien aplicando fuerzas físicas en la fundición como campo magnético, ultrasonido, agitación, etc.[48].

Tabla 2.5 Principales elementos de aleación en las aleaciones de magnesio y sus efectos [39].

ELEMENTO	EFECTO
ALUMINO (Al)	Es el elemento más utilizado y constituye la base para la fundición a presión de aleaciones. La solubilidad máxima es de 12,7% de masa y aleaciones con en exceso de 6% de masa pueden ser tratadas térmicamente. El aluminio mejora la combinación óptima de resistencia y ductilidad, las aleaciones con aluminio son fácilmente maquinables. La resistencia a la termofluencia está limitada debido a la pobre estabilidad térmica de la fase de $Mg_{17}Al_{12}$.
CALCIO (Ca)	Las aleaciones con calcio se están usando ampliamente en el desarrollo de aleaciones más baratas con resistencia a la termofluencia, con la adición del Ca se reemplaza la fase $Mg_{17}Al_{12}$ por la fase $Al_{12}Ca$. De lo contrario, Ca puede actuar como un desoxidante durante la fundición o al ser tratado térmicamente la aleación. Mejora la capacidad laminado pero mayor a 0,3% de masa puede reducir la capacidad de soldadura.
LITIO (Li)	Reduce la densidad de las aleaciones por debajo de magnesio puro, además es soluble hasta un 5.5% masa a temperatura ambiente. Li forma una segunda fase con estructura BCC (11% de masa) soluble, que permite la manufactura de productos forjados, ya sea α + β o solo β fase. Adición de Li disminuye resistencia, pero aumenta la ductilidad. Las constantes elásticas también son mejoradas.
MANGANESO (Mn)	Es empleado junto con otros elementos por ejemplo, el Al. En este caso, se forman compósitos MnAl, $MnAl_6$ o $MnAl_4$. Reduce la solubilidad de hierro y produce compósitos relativamente inocuos. Con este elemento se aumenta el límite de elasticidad y mejora la resistencia a la corrosión por agua salada de sistemas MgAl y MgAlZn. La cantidad máxima de manganeso varía entre 1.5 – 2% de masa.
SILICIO (Si)	Aumenta la fluidez en la fundición del metal, con presencia de Fe reduce la resistencia a la corrosión. Se emplea en pocas aleaciones como (AS21 y AS41).
TIERRAS RARAS (RE)	Estas son agregadas para mejorar la resistencia a alta temperatura y resistencia a la termofluencia. Las RE, por lo general se agregan como mischmetal (que contiene un mayor porcentaje de cerio y otras tierras raras principalmente lantano y neodimio), o didymium (85% neodimio y 15% de praseodimio).
ZINC (Zn)	Se añade frecuentemente y se utiliza en conjunto con el aluminio por ejemplo, AZ91 o con Zr, Th o RE). Se adiciona para mejorar la resistencia a la corrosión y mejora la ductilidad en combinación con la resistencia.
ZIRCONIO (Zr)	El zirconio solo o en combinación con RE, Th e Y, actúa como refinador de grano, pero en combinación con Al o Mn forman compósitos estables.

Investigaciones recientes, entre ellas las de Chung et al. [49], mostraron los efectos de los elementos de aleación en la microestructura y propiedades mecánicas como la resistencia a la termofluencia, el límite de elasticidad y la resistencia a la tensión a temperaturas altas de las aleaciones de Mg-Al. Los elementos que agregaron fueron el Sr o Mm (misch metal) (50 % Ce, 25 % La, 15%Nd y 10% otros metales de tierras raras y hierro), ya que estos precipitados son conocidos por formar precipitados térmicamente estables. Después de aplicar un tratamiento térmico a 400°C durante 12 horas, se encontró que la mayor parte de la fase $Mg_{17}Al_{12}$ se disolvió en la matriz, mientras que los precipitados formados térmicamente estables siguieron existiendo. Por lo tanto, las propiedades mecánicas a altas temperaturas de las aleaciones de Mg-Al mejoraron significativamente con las incorporaciones de Sr, Mm y Sn, debido a la formación de los precipitados térmicamente estables (Mg_2Sn, $Al_{11}Ce_3$ and MgAlSr).

Además, Zhang y colaboradores [48] investigaron el efecto del Ce clasificado como tierra rara, en el tamaño de grano y propiedades mecánicas de la aleación AZ31, los resultados mostraron que cuando la adición del Ce fue menos del 1%, hubo una disminución en el tamaño de grano y las propiedades mecánicas mejoraron evidentemente, pero cuando la adición del Ce fue más del 1%, el tamaño de grano tendió al aumento y por lo tanto las propiedades mecánicas disminuyeron.

Por otro lado, los efectos de la adición del Ce en la microestructura y propiedades mecánicas fueron investigadas por Zhou et al., [50] en la aleación AZ61, donde se encontró que gracias a la adición del Ce, hubo un refinamiento de grano en la estructura y disminuyó la cantidad de la fase $Mg_{17}Al_{12}$, esto se debió a que, el Ce reacciona en primer lugar con Al para la formación de intermetálicos del tipo de Al_4Ce con alto punto de fusión, por lo que, la adición de Ce es utilizada para retardar el crecimiento de grano durante la deformación en caliente.

Desde que se emitió el primer tipo de aleaciones de magnesio con tierras raras, (Mg-Ce), estos han recibido gran atención. En el período reciente, el cerio (Ce), lantano (La), neodimio (Nd) e itrio (Y) se agregan a las aleaciones de magnesio o bien como elementos de aleación mayor o menor. Recientemente, más elementos raros como escandio (Sc), gadolinio (Gd), disprosio (Dy), didimio (mezcla de Nd y Pr), terbio(Tb) se utilizan individualmente o en combinación con otros elementos raros con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas refinando la microestructura o formando más y más fases estables de aleación [24]. Como resultado, ha aparecido algún tipo nuevo de aleaciones de Mg-RE; de igual forma para algunas aleaciones de magnesio tradicionales, se obtienen mejores propiedades debido a la incorporación de elementos de tierras raras [51].

AZ91A, AZ91B y AZ91D que tienen la misma composición nominal excepto el contenido de hierro, cobre, níquel, son aleaciones coladas a presión, AZ91D es una aleación de alta pureza con excelente resistencia a la corrosión. Es la aleación de fundición de magnesio comúnmente utilizada. AZ91A y AZ91B se pueden fabricar a partir de un material secundario para reducir el costo de la aleación y se utilizan cuando no se requiere una resistencia a la corrosión alta. AZ91E es una aleación de alta pureza con excelente resistencia a la corrosión, producida en coladas a presión, coladas en arena y coladas en moldes permanentes con alta resistencia a la tensión y un límite de elasticidad moderado. AZ91C se produce en coladas de arena y coladas en moldes permanentes, cuando no se requiere la máxima resistencia a la corrosión [52].

2.4.3 ALEACIÓN AZ91

Entre las aleaciones comerciales de magnesio, la aleación AZ91 (Mg-9wt%Al-0.5/1.0wt%Zn-0.3wt%Mn) ha sido una de las más populares e intensamente investigada [41]. En la tabla 2.6 se muestran algunos valores de sus propiedades.

Es una aleación colada en arena que contiene principalmente aluminio, tiene buenas propiedades, especialmente con enfriamiento rápido en el molde, presentando excelente resistencia a la corrosión, esta aleación es utilizada en aplicaciones aeroespaciales, en particular donde la condición de alta temperatura y presión es requerida, además presenta buena moldeabilidad [53].

Tabla 2.6 Propiedades de la aleación AZ91E [53].

AZ91E	
Densidad	1.81
Punto de Fusión (°C)	470-595
Módulo de Elasticidad	44 x 10^3MPa
Dureza Brinnell	75
Coeficiente de Expansión Térmica	27 X $10^{-6}K^{-1}$
Conductividad Térmica	84 $Wm^{-1}K^{-1}$
Resistividad Eléctrica	141 nΩm
Resistencia a la Tensión	117 MPa

En la aleación AZ91, la $Mg_{17}Al_{12}$ (fase β) es una fase intermetálica esencial que desempeña un papel importante en la consolidación de las aleaciones a temperatura ambiente. Sin embargo, el ablandamiento de la fase $Mg_{17}Al_{12}$ a una temperatura elevada limita su uso [41].

Para evitar este problema, la adición del itrio a las aleaciones base Mg-Al-Zn están siendo investigada, ya que el sistema del Mg-Al-Y presenta una mejor combinación para la termofluencia, corrosión y la resistencia a la ignición comparada con las aleaciones basadas en Mg-Al sin itrio, especialmente a alta temperatura [54].

En aleaciones Mg-Al-Y, la fase $Mg_{24}Y_5$ es otro precipitado intermetálico importante y tiene la misma estructura cristalina que la fase $Mg_{17}Al_{12}$, pero con un aumento de 6.8% en el parámetro del enrejado [55].

En la figura 2.8 se muestra la microestructura de la aleación de AZ91, en la cual existen dos fases presentes a temperatura ambiente, una es la matriz (α-Mg) y la otra es la fase.β ($Mg_{17}Al_{12}$) que se encuentra distribuida en los límites de grano [56].

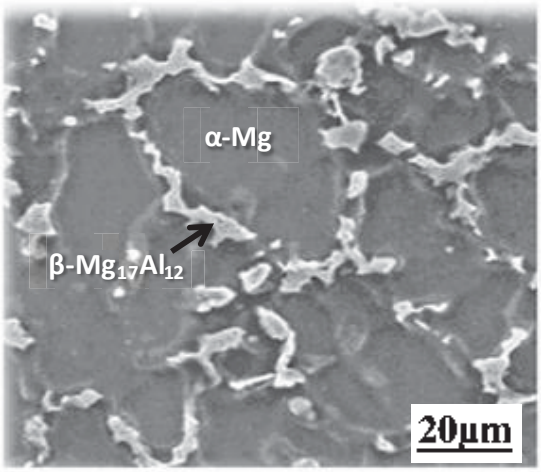

Figura 2.8 Fases de la aleación AZ91[56].

Por otra parte, la adición de RE y Ca en las aleaciones de AZ91 no sólo mejora la máxima resistencia a la tensión, sino que también la resistencia a la corrosión, debido, a la formación de fases reticulares discontinuas cerca de la fase β que refinan la microestructura [57].

Zhong et al., [56] estudiaron el efecto del Sb y el mischmetal en la microestructura y propiedades mecánicas en la aleación AZ91, encontraron que ambos elementos añadidos

por separado ayudan al refinamiento de grano siendo el mischmetal (Mm) mejor que el Sb, pero cuando se añadió una combinación de estos (0.8%RE y 0.4%Sb), se produjo un refinamiento de grano significativo en la microestructura de la aleación AZ91, donde la fase β se volvió más fina y más uniforme que en cualquier otra aleación debido a la formación de una fase $Al_{11}RE_3$ en forma laminar formada en los límites de la solución de α-Mg, la fase Mg_3Sb_2 distribuida también en los límites de grano, así como partículas esféricas de RE-Sb, las propiedades mecánicas se incrementaron dramáticamente. De igual forma, la resistencia máxima a la fractura de la aleación modificada, mejoró un 33% (de 179 a 238MPa) y la elongación fue mejorada en un 70 % (de 2.0 a 3.4).

2.4.4 Diagramas de fase del sistema Mg-Al-Zn

Un material es descrito no sólo por la composición química, sino también por las fases que se encuentran presentes, esto puede hacerse mediante diagramas de fase de sistemas binarios y ternarios. El diagrama de fase representa el estado de equilibrio, son herramientas en la interpretación de microestructuras, planificación de tratamientos térmicos de endurecimiento o envejecido, pero no es capaz de proporcionar información sobre la forma física o la dispersión de las fases o etapas que podrían aparecer en un procesamiento que no se encuentre en equilibrio. A continuación se muestran los diagramas de fase más importantes para los sistemas binarios de aleación de magnesio AZ91 [39].

Magnesio-Aluminio

El Al es uno de los pocos metales que se disuelven fácilmente en Mg, varios de los sistemas contienen hasta un 10% en peso de Al, como lo son: AZ, AE, AM y EA., en la figura 2.9 se muestra el sistema Mg-Al en el cual se aprecia que la máxima solubilidad del aluminio es 12.7% a 437°C disminuyendo hasta un 2% aproximadamente a temperatura ambiente, y por encima del límite de solubilidad, precipita una fase intermetálica frágil, β-$Mg_{17}Al_{12}$. En consecuencia, la β-$Mg_{17}Al_{12}$ desempeña un papel dominante en la determinación de las propiedades. Las aleaciones comerciales basadas en Mg-Al implican adiciones de zinc en la aleación, por ejemplo, AZ91, AZ81 y AZ63.

Magnesio-Zinc

El zinc es un elemento importante de la aleación, pero rara vez sirve como el elemento principal de aleación (aleaciones de series ZK, ZH, ZM, ZC y ZE). El diagrama binario, figura 2.10 muestra el eutéctico a 51,3% de Zn y la máxima solubilidad del Zn a la temperatura eutéctica es de 6.2%.

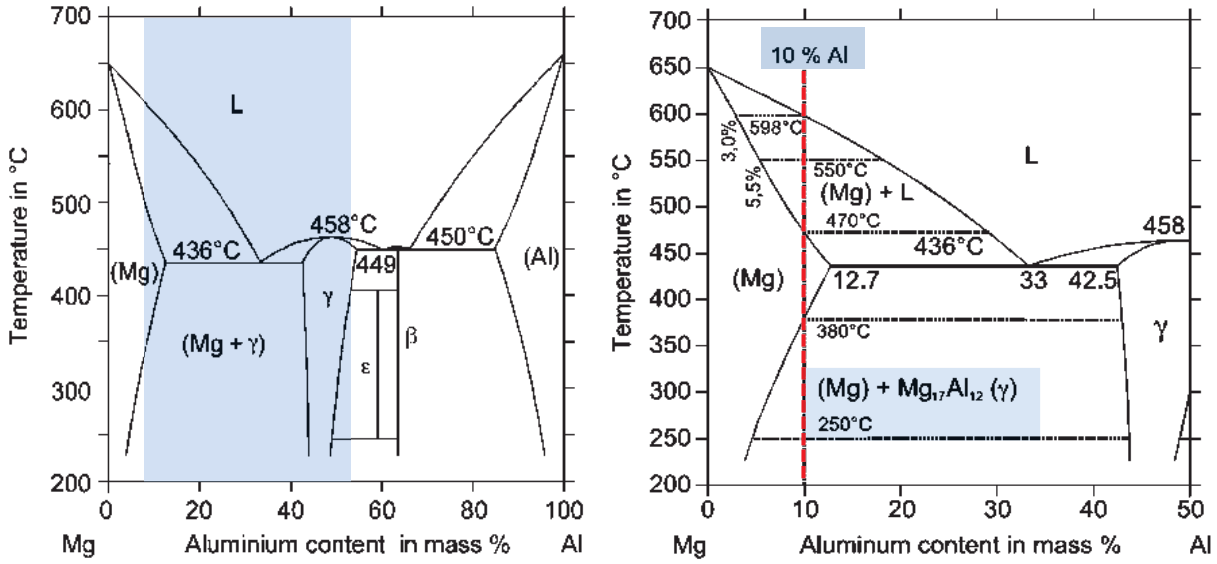

Figura 2.9 Diagrama binario del sistema Mg-Al a diferentes temperaturas [39].

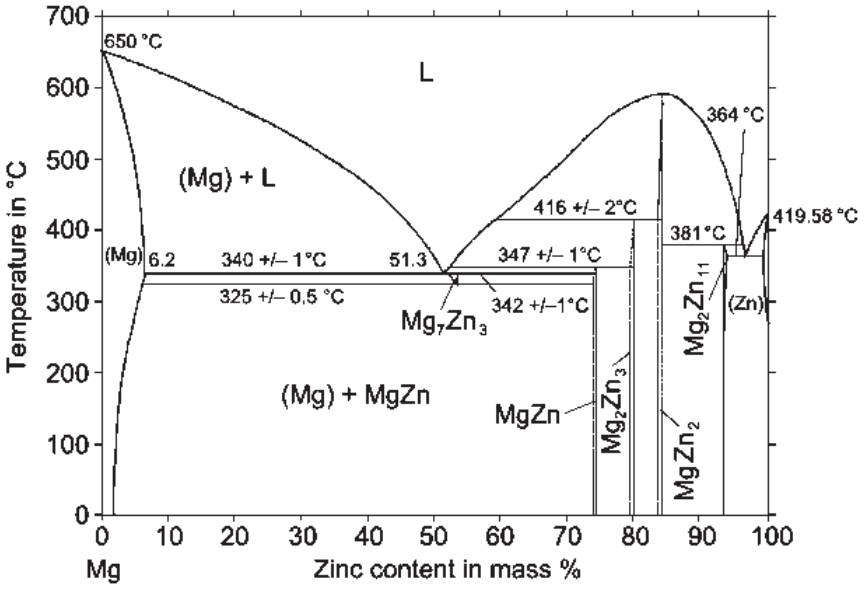

Figura 2.10 Diagrama fases del sistema Mg-Zn a diferentes temperaturas [39].

2.5 CARBURO DE TITANIO

2.5.1 Propiedades

El carburo de titanio es un material cerámico refractario extremadamente duro, similar al carburo de tungsteno (WC), por lo que es utilizado ampliamente para fabricar herramientas de corte, abrasión, materiales resistentes al desgaste, como refuerzo en los compósitos y en materiales aeroespaciales. Este material es también conocido como cerámica de alta tecnología ya que se utiliza como escudo térmico de reentrada atmosférica en transbordadores espaciales y vehículos similares. También es utilizado para la prueba de rayado en relojes [58].

Aunque los materiales de refuerzo de mayor atención son SiC y Al_2O_3 y en menor grado el AlN en los compósitos; el TiC es un buen candidato como material de refuerzo en los compósitos debido a las amplias aplicaciones y propiedades prometedoras que presenta, tales como un alto punto de fusión , alto módulo de Young , alta dureza, en comparación con SiC y AlN, lo cual se aprecia en la tabla 2.7, además de alta resistencia a la corrosión y oxidación, alta resistencia a la abrasión, buena conductividad térmica y alta resistencia al choque térmico y estabilidad química elevada [58].

Tabla 2.7 Propiedades físicas y mecánicas de algunos cerámicos [58-59].

PROPIEDADES DE ALGUNOS CERAMICOS			
	TiC	**SiC**	**AlN**
Módulo Elástico (GPa)	410-450	408	320
Punto de Fusión (°C)	3140	2000+	2200
Punto de Ebullición (°C)	4820	-	-
Densidad (g/m³)	4.93	3.217	3.26
Dureza HV (GPa)	28-35	30	15
Resistividad Eléctrica (μΩ-cm)	180-250	107-200	-
Conductividad Térmica (W/mK)	17.2	41	180
CET (1/K)	$7.9x10^{-6}$	$5.1x10^{-6}$	$5.0x10^{-6}$
Estructura Cristalina	Cúbica	-	Hexagonal

2.5.2 Microestructura

El TiC es un cristal típico con una estructura de tipo de NaCl, Chen, y Wang [60] afirman que la unidad de crecimiento del TiC es un octaedro de TiC_6, haciendo referencia a que si

los octaedros de TiC_6 crecieron libremente en el líquido solidificando bajo el equilibrio, formaría una morfología ideal de partículas de TiC con forma octaédrica. Sin embargo, la cinética de crecimiento, las diferentes condiciones y mecanismos pueden afectar la morfología de crecimiento y llegar a obtener, por ejemplo, partículas de TiC en forma de dendritas, varillas, whisker o fibras y formas esféricas huecas, que son las que más se han reportado.

Las varillas, whisker y fibras de TiC han sido sintetizadas por el método deposición química de vapor (CVD) a través del mecanismo de vapor–liquido–solido (VLS). Sin embargo, partículas de TiC con formas de dendritas, formas redondas y equiaxiales, pueden ser sintetizadas in situ, en aleaciones como Ti–Al–C o en otros sistemas por el mecanismo de solución-precipitación. Recientemente, se localizaron una gran cantidad de partículas de TiC con forma de plaquetas hexagonales durante la síntesis de compósitos ternarios Ti_3SiC_2 y Ti_3AlC_2 a partir de los sistemas Ti–Al–C y Ti–Si–C [61].

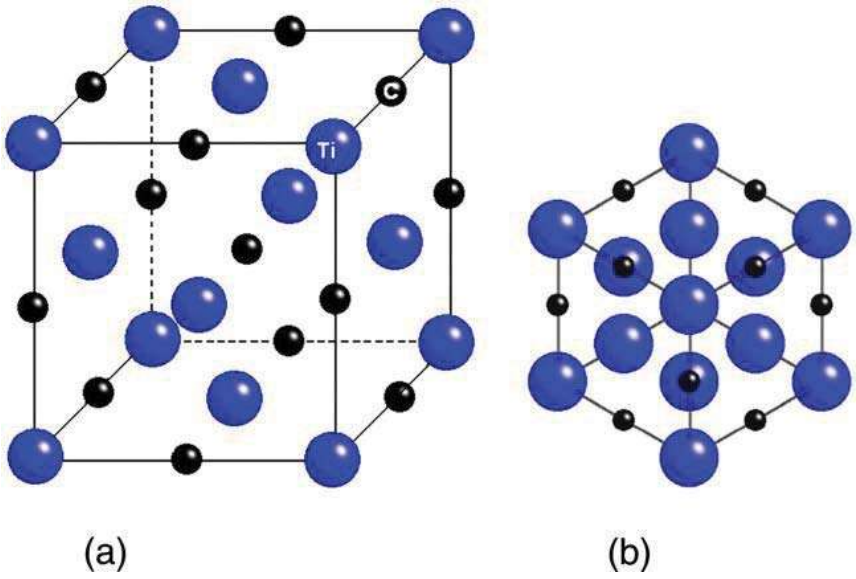

Figura 2.11 (a) Estructura cristalina del TiC (b) Proyección de la dirección [111] del TiC [61].

En la figura 2.11 a), se muestra la estructura cristalina del TiC, donde los átomos de carbono ocupan las posiciones octaédricas, y si observamos a lo largo de la dirección perpendicular a los planos (111), átomos de Ti y C presentan una forma hexagonal como se observa en la figura 2.12 b); Se ha reportado que el TiC tiene una estructura hexagonal simple, pero el cristal hexagonal nunca se ha observado. Li et al., [61] reportaron que el esfuerzo, induce la transformación del TiC cúbico a una estructura hexagonal.

En cuanto al enlace químico del TiC, como es un material refractario, es decir, tienen alto punto de fusión y son químicamente estables a altas temperaturas, sus estructuras intersticiales permiten la combinación de enlaces iónicos covalente y metálico, y por tal razón sus propiedades físicas y las propiedades eléctricas se combinan, como es el caso de alta dureza y alta conductividad térmica [62].

2.5.3 Sistema TiC

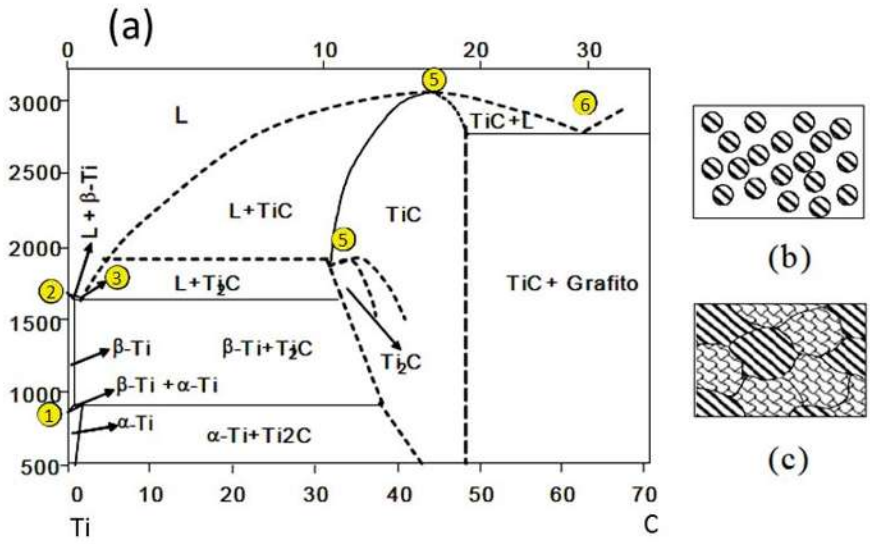

Figura 2.12 (a) Diagrama de fases del sistema Ti-C, (b) Mezcla de fases líquidas y sólidas (c) Mezcla de dos fases sólidas [62].

En la figura 2.12 se presenta el diagrama de fases del TiC. El sistema condensado Ti-C se ha caracterizado por tener un porcentaje atómico de carbono de 0 a 70%. Además de las soluciones β-Ti (bcc) y α-Ti (hcp), existe un carburo en equilibrio, TiC con la estructura fcc, en un rango de porcentajes atómicos homogéneos entre 32% y 48.8% C. Este sistema también tiene otra forma denominada Ti_2C, en la misma región, en el cual las vacancias están ordenadas sobre la sub-red del carbono.

Diferentes investigadores realizaron diagramas de fases para este material. El sistema Ti-C presenta la misma transformación alotrópica a 882°C que el sistema Ti-N a 0% de porcentaje atómico de carbono Las soluciones sólidas β-Ti y α-Ti se presentan a contenidos de carbono muy bajos, comparados con el sistema Ti-N.

Aún no se ha encontrado un límite exacto de equilibrio entre las fases TiC y Ti_2C, por lo que las líneas punteadas no están definidas. Se presenta además una transformación L↔TiC+C (grafito) en 2776°C con una composición eutéctica de 63%. En la tabla 2.8 se muestran algunos puntos especiales del sistema Ti-C [62].

Tabla 2.8 Puntos especiales del sistema Ti-C [62].

Punto No.	Reacción	Composición % at. de N	Temperatura (°C)	Tipo de reacción
1	β-Ti↔α-Ti	0	882	Alotrópica
2	L↔β-Ti	0	1670	Punto de fusión (Ti)
3	L↔β-Ti+Ti_2C	0.6	1648	Eutéctico
4	L↔TiC	44	3067	Congruente
5	TiC↔Ti_2C	33	≈ 1900	Congruente
6	L↔TiC+C	63	2776	Eutéctico

2.5.4 Fabricación

El TiC normalmente es producido por la reducción/carburización de óxido de titanio con el carbono bajo una atmósfera protectora o a vacío. También puede obtenerse por otros métodos de procesamiento como lo son la síntesis por autopropagación a temperatura elevada, conocida también como proceso de combustión sin gas. La cuestión principal para todos estos métodos de procesamiento es la producción de carburo de titanio con un alto nivel de carbono combinado [63].

Tradicionalmente, el TiC fue sintetizado mediante una reducción carbotérmica del TiO_2 utilizando carbono negro, este método requiere de alta temperatura (1700–2100 °C) y tiempos largos de reacción (10–24 h). Por otra parte, el TiC también es sintetizado por la reacción directa entre Ti y carbono, haciendo reaccionar $TiCl_4$ en fase gas con una mezcla de hidrocarburos gaseosos adecuados [58].

Recientemente, Lee et al. [64] sintetizó TiC a través de la reducción con Mg líquido al $TiCl_4$ y CCl_4 en solución en forma de gas mediante la siguiente reacción:

$$TiCl_{4(g)} + CCl_{4(g)} + 4Mg_{(l)} \rightarrow TiC_{(s)} + 4MgCl_{2(l)} \qquad (2.4)$$

Otros investigadores [65] sinterizaron polvos de TiC, obteniendo un tamaño de grano aproximado a 30nm a 450 °C en una autoclave mediante el uso de Ti, Na y CCl_4 como reactivos.

Por su parte, LiminShi et al [66], sintetizaron TiC a partir de polvos de titania (TiO_2) más una resina fenólica como la fuente de carbono utilizando el "coat-mix process". En este proceso la resina es compactada y convertida en carbono a causa de la descomposición de los polvos a 900°C en una atmósfera de argón.

Finalmente a una temperatura elevada a vació se forma el TiC debido a la reacción entre la titania y el carbono derivado de resinas fenólicas de acuerdo a la siguiente reacción:

$$TiO_2 + 3C \xrightarrow[\text{vacío}]{1300-1600℃} TiC + 2CO \uparrow \qquad (2.5)$$

2.6 TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Los tratamientos térmicos son operaciones de calentamiento y/o enfriamiento a velocidades y condiciones determinadas dependiendo del material y su aplicación, que tienen por objeto modificar o mejorar el estado mecánico de los metales, aceros y/o aleaciones alterando su estructura, con el fin de que el material fabricado logre un desempeño óptimo para lo cual fue diseñado.

2.6.1 Designación de los tratamientos térmicos

Las designaciones básicas consisten de letras y cuando los tratamientos tienen la función de incrementar la dureza de las aleaciones, se utilizan subdivisiones que son indicadas por uno o más dígitos de los cuales indican, la cantidad de endurecimiento por deformación, el tiempo exacto del tratamiento térmico u otros aspectos del procesamiento en la aleación la designación básica de los tratamientos térmicos es la siguiente [68]. Ver tabla 2.9.

Las propiedades mecánicas de la mayoría de las aleaciones de magnesio obtenidas por colada pueden ser mejoradas por un tratamiento térmico. A continuación, se muestra una clasificación de estas aleaciones en orden de importancia comercial

- magnesio-aluminio-manganeso (ejemplo AM100A)
- magnesio-aluminio-zinc (ejemplo AZ63A, AZ81A, AZ91C, AZ92A)
- magnesio-zinc-zirconio (ejemplo ZK51A, ZK61A)
- magnesio- tierras raras-zinc-zirconio (ejemplo EZ33A, ZE41A)
- magnesio-tierras raras- plata- zirconio con o sin torio (ejemplo QE22A, QH21A)
- magnesio-torio-zirconio con o sin zinc (ejemplo HK31A, ZH62A, HZ32A)
- magnesio-zinc-cobre (ejemplo ZC63A)

Tabla 2.9 Designaciones de algunos de los tratamientos térmicos empleados en aleaciones base Mg [68].

Designación	Tipo de Tratamiento
F	Como se fabricó (colada o forja): Es aplicado a los productos de procesos conformados en los cuales no se controlan las condiciones térmicas o endurecimiento por deformación al ser usados para productos forjados no se rebasan los límites de las propiedades mecánicas.
O	Recocido, recristalizado (sólo forjados): es aplicado a productos forjados que están recocidos u obtienen el más bajo esfuerzo al temple, y a productos fundidos que son recocidos para mejorar la ductilidad y estabilidad dimensional.
H	Endurecido por deformación (sólo forjados).
H1	Endurecido por deformación.
H2	Endurecido por deformación parcialmente recocido.
H3	Endurecido por deformación y estabilizado.
W	Tratamiento térmico de solución: es un tratamiento inestable se aplica a aleaciones que espontáneamente envejecen a temperatura ambiente después del tratamiento térmico de solución.
T	Tratamiento térmico para estabilizar F, O o H. El T, es siempre seguido por uno o más dígitos, es aplicado a productos a los cuales son térmicamente tratados, endurecidos con o sin deformación suplementaria a producir temples estables.
T2	Recocido (como se fabricó).
T3	Tratamiento térmico de solución y trabajo en frío.
T4	Tratamiento térmico de solución.
T5	Sólo artificialmente envejecido.
T6	Tratamiento térmico de solución y envejecimiento artificial.
T8	Tratamiento térmico de solución, trabajado en frío y envejecido artificialmente.
T9	Tratamiento térmico de solución, envejecido artificialmente y trabajado en frío.
T10	Envejecido artificialmente y trabajado en frío.

En esas aleaciones, el valor máximo en las propiedades mecánicas se logra a través de tratamiento de endurecimiento por deformación, y por lo general, se utiliza sólo una etapa posterior a un tratamiento T5 o simplemente un envejecimiento.

Aunque en ocasiones, el tratamiento térmico de solución o una combinación de tratamiento de solución con el endurecimiento por deformación o envejecimiento artificial mejora sustancialmente las propiedades mecánicas, esto sucede con el siguiente grupo de aleaciones clasificadas de acuerdo a la composición:

- magnesio-aluminio-zinc (ejemplo: AZ80A)
- magnesio-torio-zirconio (ejemplo: HK31A)
- magnesio-torio-manganeso (ejemplo: HM21A, HM31A)
- magnesio-zinc-zirconio (ejemplo: ZK60A)
- magnesio-zinc-cobre (ejemplo: ZC71A)

2.6.2 Tratamientos térmicos para aleaciones de magnesio

Los tratamientos térmicos de uso general para varias aleaciones del magnesio, son los siguientes:

2.6.2.1 Recocido

Las aleaciones de magnesio forjado pueden ser recocidas a diversas condiciones de endurecimiento por deformación o temple, comenzando con un calentamiento desde 290°C a 455 °C, durante una o más horas dependiendo de la aleación que se trate. Este procedimiento por lo general, proporciona un producto con el máximo recocido, pero se busca que sea práctico, ya que la mayoría de las operaciones de formación de magnesio se hacen a elevada temperaturay la necesidad de obtener materiales completamente recocidos es menor en comparación con muchos otros metales.

2.6.2.2 Tratamiento de solución y envejecido

En el tratamiento de solución de las aleaciones de magnesio-aluminio-zinc, en su mayoría deben ser calentadas en un rango menor de 10 a 30 grados lejos de la temperatura de fusión, de o bien con los ajustes necesarios dependiendo de las composiciones de la aleación, para el caso de la aleación AZ91 el rango de temperatura varia del 410-415°C +/- 10 °C, variando la temperatura tratando de evitar, la fusión de los compósitos en el

eutéctico y la formación de huecos. El tiempo requerido para mantener la temperatura de solución es determinado por el tamaño, peso, y composición de la pieza a tratar, aunque 2 horas es un tiempo inicial, figura 2.13.

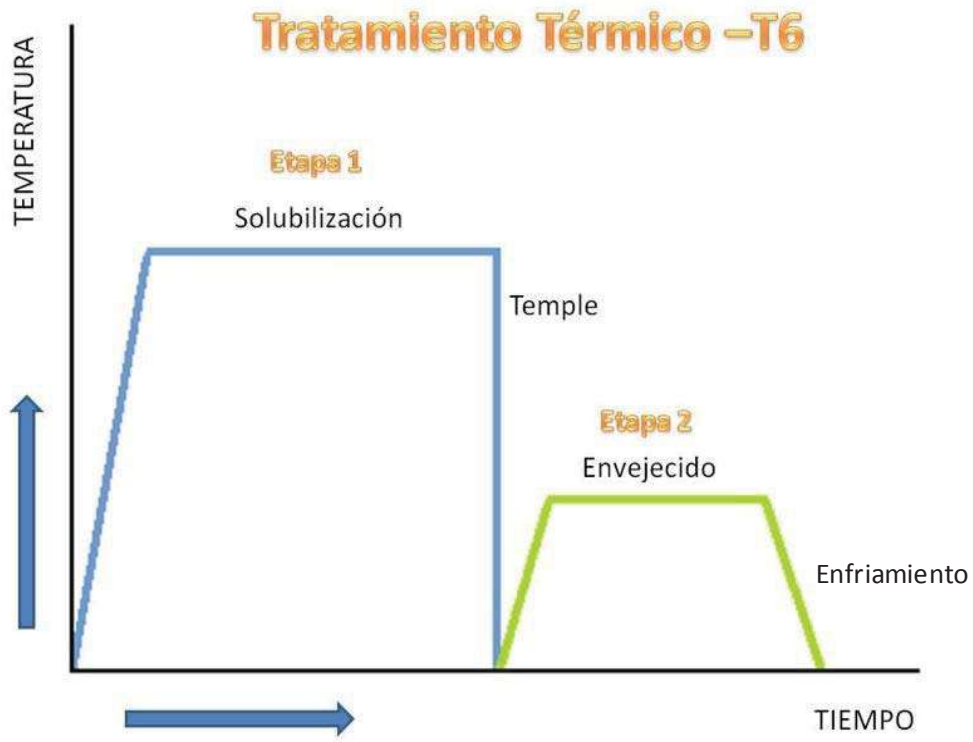

Figura 2.13 Esquema del tratamiento térmico T6.

Por ejemplo, en el caso de la aleación HK31A, es importante calentar tan rápido como sea posible para evitar el engrosamiento de grano. Por otra parte, el tratamiento de solución es utilizado cuando se requiere hacer reparaciones de soldadura o bien, es necesario para restaurar las propiedades mecánicas de las piezas fundidas cuando estas han sido deterioradas a causa de un precalentamiento antes de ser soldadas. El tratamiento de solución requiere de una atmósfera inerte para prevenir la oxidación o bien un incendio ya que el magnesio es altamente explosivo.

Durante el envejecido, las aleaciones de magnesio son calentadas a temperaturas mucho menores a los 260°C, durante periodos muy prolongados, con enfriamientos con aire.

En lo que respecta a la aleación AZ91, Li et al [69], estudiaron la microestructura de la aleación AZ91 después de aplicar un tratamiento térmico T6 donde encontraron las presencia de la fase β-$Mg_{17}Al_{12}$ con pequeños precipitados a través de los límites de grano con diferentes tamaños. El tratamiento térmico de solución fue realizado a 415 °C durante 2 h, con tiempo suficiente para disolver completamente la fase de β-$Mg_{17}Al_{12}$ en la matriz de magnesio. En la siguiente etapa, realizaron un envejecido a 175°C donde finalmente encontraron mediante TEM la formación de dos tipos de precipitados de β-$Mg_{17}Al_{12}$. Figura 2.14

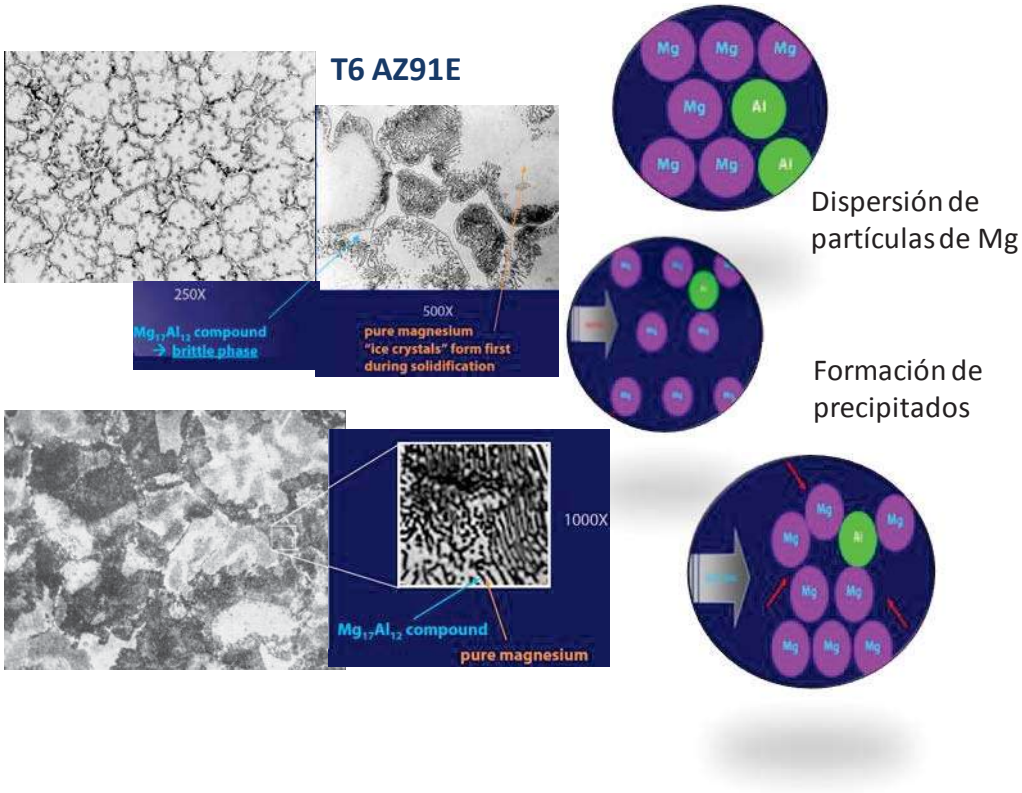

Figura 2.14 Microestructura de la aleación AZ91E-T6 tratada térmicamente [4]

Ya que la aleación AZ91 es térmicamente tratable, se han aplicado diferentes tratamientos térmicos como lo son el T4, T6 Y T7 figura 2.15, donde se evaluaron la elongación, la resistencia a la tracción y el desplazamiento de fluencia dando como resultado un aumento de las propiedades mecánicas después de los tratamientos térmicos aplicados [4].

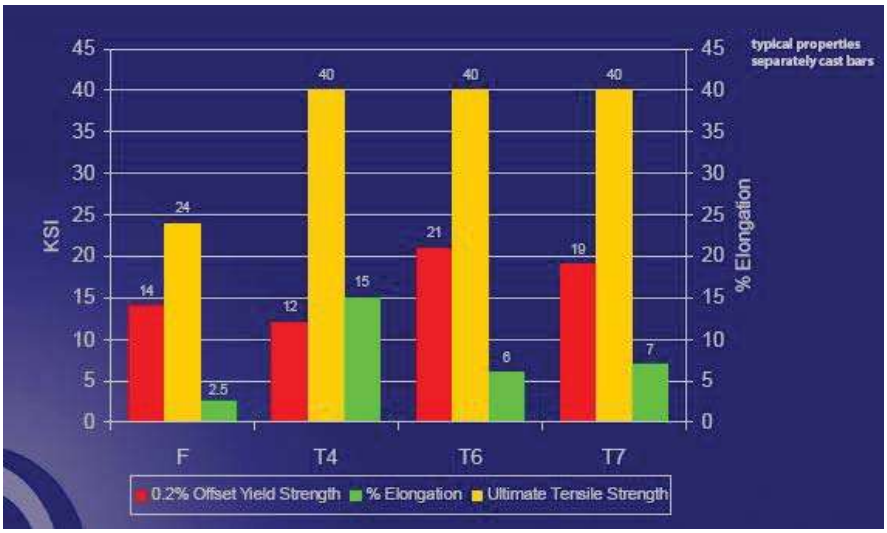

Figura 2.15 Propiedades mecánicas de la aleación AZ91E tratada térmicamente [4].

2.6.3 Tratamientos térmicos aplicados a compósitos de matriz metálica

Las propiedades mecánicas de los CMM dependen tanto de las propiedades de los constituyentes (matriz y refuerzo) como de las características de la interfase entre ambos. Las propiedades mecánicas de la matriz pueden optimizarse mediante tratamientos térmicos de envejecimiento artificial a baja temperatura, mientras que la resistencia interfacial depende principalmente de reacciones químicas entre el refuerzo y la matriz a altas temperaturas [70].

Para el caso de compósitos con matriz metálica, Braszczynska et al [71], fabricaron un compósito de matriz de magnesio con 5% de Al y un 30 % de partículas de SiC como refuerzo ($MgAl_5$/SiCp), donde aplicaron un tratamiento térmico T6, iniciando con un tratamiento de solución a 400°C durante 26 horas, seguido por enfriamiento en agua fría y finalmente se le aplicó un envejecido artificial a 150°C durante 16 horas. Ellos encontraron que las partículas SiC impidieron el crecimiento de grano en la aleación $MgAl_5$, además de encontrar en la interfase segregaciones de Al, y sólo encontraron la formación β-$Mg_{17}Al_{12}$ mediante difracción de rayos X. En cuanto a las propiedades mecánicas evaluaron la resistencia a la tensión y resistencia a la fluencia donde los resultados mostraron que hubo un incremento alrededor del 30% en el compósito, después de aplicado el tratamiento térmico T6, con respecto a la aleación.

Una vez que se han mostrado una serie de estudios previos acerca de las propiedades, características y múltiples aplicaciones de compósitos fabricados con aleaciones de magnesio y diferentes cerámicos, podemos afirmar que estos materiales se mantienen en la vanguardia del desarrollo tecnológico, por lo que resulta interesante continuar con su estudio y así como el aporte de nuevo conocimiento. En la actualidad su estudio aun es catalogado como conocimiento básico ya que no existe la suficiente información y experimentación de este tipo de materiales una razón de ello es que la combinación y clasificación de estos es infinita.

En este estudio, partiendo de investigaciones realizadas y una vez estudiadas las características y propiedades que posee tanto la aleación de magnesio AZ91E como el TiC, resultó interesante combinar estas propiedades para obtener un material nuevo, con características y comportamiento completamente diferente, el cual aportará nuevo conocimiento a la ciencia.

CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capitulo se describe el procedimiento de fabricación del compósito AZ91E/TiC, los materiales y equipos experimentales empleados así como las técnicas de caracterización. En la figura 3.1 se muestra el diagrama general de la experimentación:

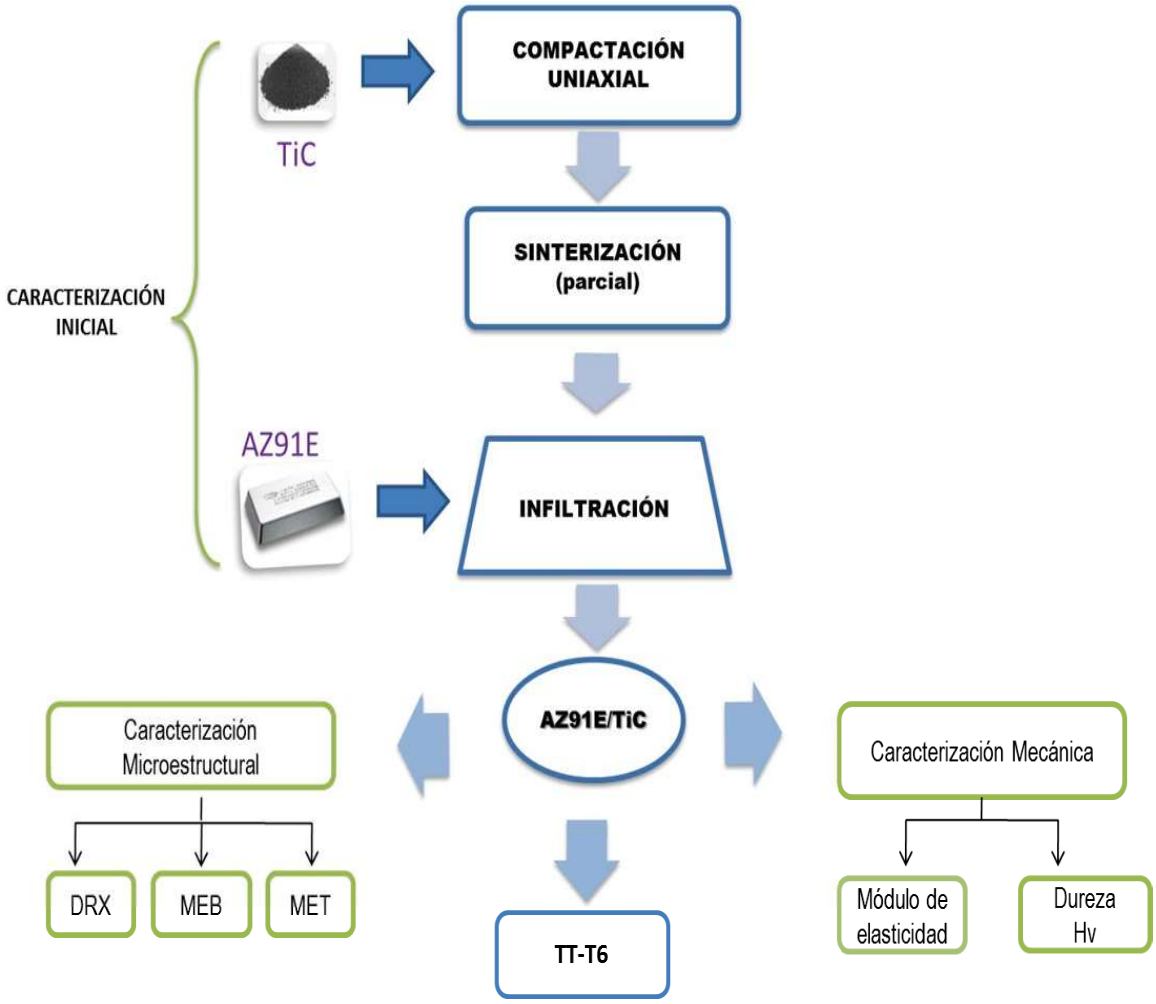

Figura 3.1 Diagrama esquemático del desarrollo experimental.

3.1 MATERIALES PRECURSORES

3.1.1 Matriz AZ91E

El material utilizado como matriz fue la aleación comercial de magnesio AZ91E producida por Thomson Aluminium Casting Co. (USA) la composición química de esta aleación se muestra en la tabla 3.1. Se cortaron muestras de aproximadamente 5-6 g en peso las cuales fueron desvastadas con papel carburo de silicio para disminuir el óxido de la superficie con la finalidad de evitar introducir impurezas durante la preparación de los compósitos.

Tabla 3.1 Composición química de la aleación AZ91E

COMPOSICIÓN QUÍMICA AZ91							
Mg	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Cu	Ni
90	8.1-9.3	0.4-1	0.17-0.35	0.20 MAX	0.005 MAX	0.015 MAX	0.001 MAX

3.1.2 Refuerzo TiC

El material de refuerzo empleado para la fabricación del material compuesto AZ91E/TiC, fue polvo de TiC obtenido de ATLANTIC EQUIPMENT ENGINEERS el cual fue analizado a través de microscopia electrónica de barrido (MEB), además a estos polvos se les analizó el tamaño de partícula y distribución del tamaño de partícula usando un analizador centrifugo (HORIBA CAPA-300).

3.2 FABRICACIÓN DEL COMPÓSITO

3.2.1 Compactación

Los polvos de TiC fueron introducidos en un dado rectangular de acero y compactados uniaxialmente en frío por medio de una prensa hidráulica (CARVER Modelo 3925 con capacidad máxima de 22 toneladas métricas), figura 3.2, aplicando una carga de 75MPa de esta manera se obtuvieron preformados en verde con dimensiones aproximadamente de 6.5cmx1cmx1cm empleándose 19 g de TiC.

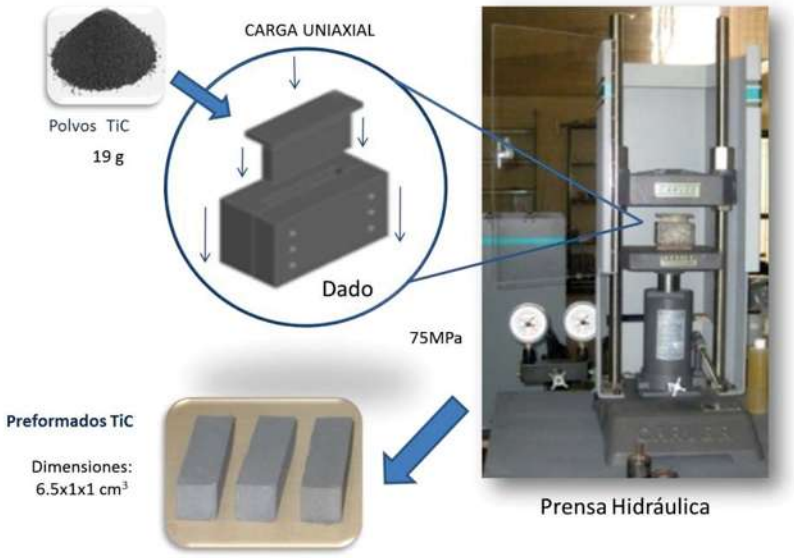

Figura 3.2 Esquema de la etapa de compactación de preformas de TiC

3.2.2. Sinterización

En esta etapa, los preformados en verde TiC fueron presinterizados con la finalidad de proporcionar mayor manejabilidad. Los preformados en verde se colocaron dentro de un crisol de grafito, y se introdujeron en la zona caliente del horno horizontal tubular previamente calibrado, ilustrado en la figura 3.3. Se utilizó un horno con atmósfera controlada marca (LINDERG BLUE Modelo CF56724C).

Los preformados fueron sinterizados a una temperatura de 1250°C durante 1 h utilizando un flujo continuo de argón comercial, con la finalidad de reducir en lo posible la oxidación.

La duración de la sinterización fue de aproximadamente 8 horas, tomando en cuenta el periodo de tiempo que tardó el horno en llegar a la temperatura de sinterización (1250°C), una hora que permaneció a esa temperatura y el periodo de tiempo de enfriamiento hasta llegar a una temperatura final de ≈100°C y así poder retirar la muestra.

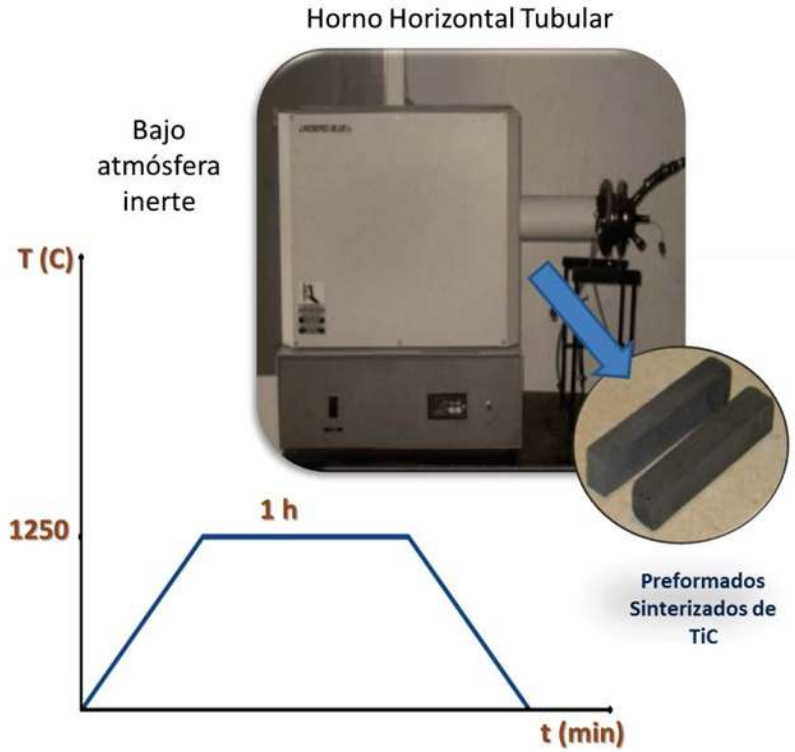

Figura 3.3 Etapa de sinterización de preformados de TiC

3.2.3 Infiltración

En esta etapa se realizó la fabricación del material compuesto mediante la técnica de infiltración por contacto entre el preformado poroso y el metal líquido. Esta etapa fue realizada en un horno horizontal Tubular (LINDBERG BLUE Modelo STF55433C, temperatura max. 1500°C) de alta temperatura con atmósfera controlada, el preformado de TiC pre-sinterizado fue colocado en contacto con la aleación AZ91E dentro de un molde de grafito, el crisol fue introducido en la zona caliente del horno horizontal tubular, se utilizó una atmósfera de argón de alta pureza (99.997%), con la finalidad de disminuir la oxidación de los materiales ya que el magnesio es altamente reactivo con el oxígeno a altas temperaturas figura 3.4. La infiltración se realizó a una temperatura de 950°C durante un tiempo de 24 minutos, una vez concluido el tiempo de infiltración se bajó la temperatura del horno con el fin de enfriar el compósito y así evitar el crecimiento en la capa interfacial entre la matriz y el refuerzo.

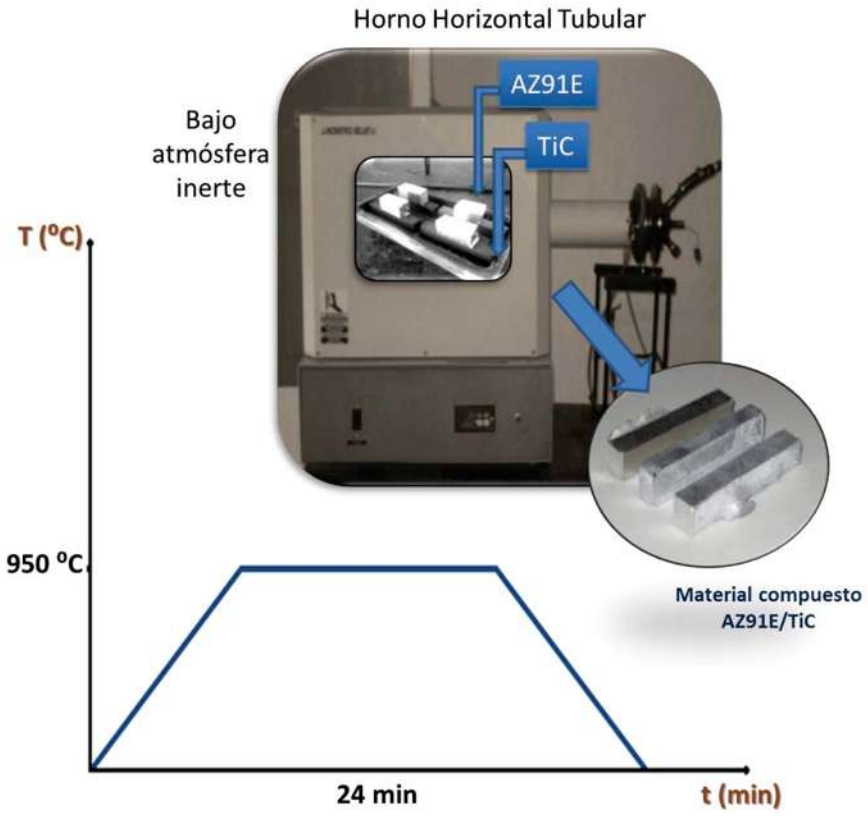

Figura 3.4 Etapa de infiltración del compósito AZ91E/TiC.

3.3 APLICACIÓN DEL TRATAMIENTO TÉRMICO T6

Se realizó el tratamiento térmico T6, figura 3.5. Este tratamiento fue realizado en dos etapas; en la primera etapa el compuesto se sometió al proceso de solubilización, por lo que las muestras se colocaron en un horno horizontal tubular en atmósfera de argón comercial, a 413°C durante 16 y 24 h, posteriormente las muestras fueron enfriadas en agua con hielo, en la segunda etapa, se efectuó tratamiento de envejecimiento artificial, por lo que las muestras fueron colocadas nuevamente en el horno horizontal bajo una atmósfera de argón comercial a 216°C y 168°C durante 1, 6, 12, 16 horas y enfriadas con aire hasta temperatura ambiente.

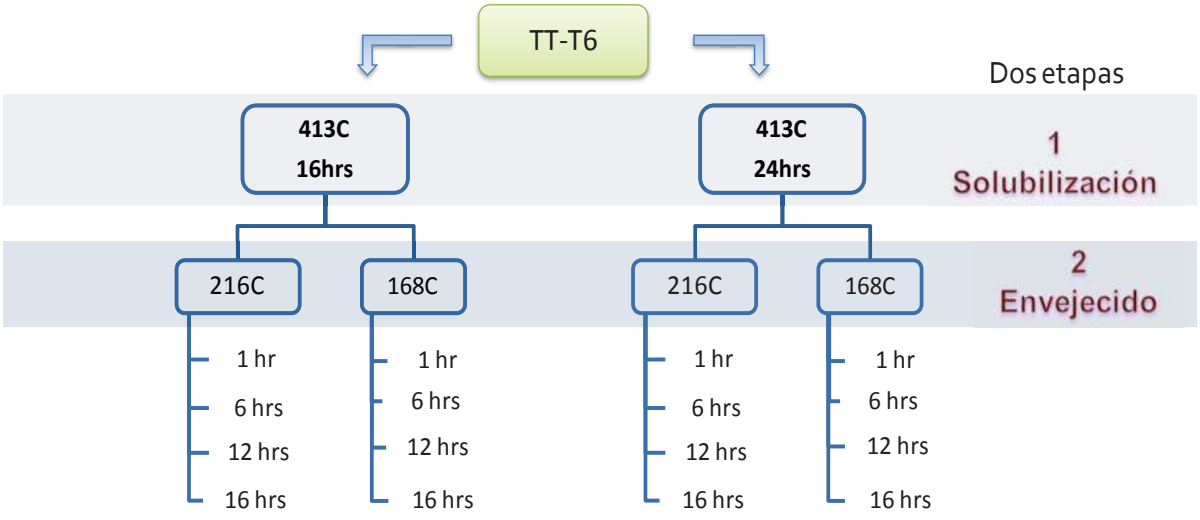

Figura 3.5 Diagrama de calentamiento del tratamiento térmico T6

3.4 PRUEBAS FÍSICAS

3.4.1 Densidad y porosidad

La densidad de los preformados sinterizados y del material infiltrado fue determinada utilizando el principio de Arquímedes descrito en la norma ASTM C20-00. Este método implica el pesado en seco de la muestra (D), posteriormente la muestra se somete durante dos horas en agua destilada a una temperatura de ebullición y se deja reposar durante 12 horas como mínimo. Una vez que paso el tiempo establecido, la muestra fue pesada suspendida en agua (S), y después saturada de agua al aire (W). La porosidad aparente o porosidad abierta (P), la densidad volumétrica (ρv) y la densidad relativa (ρr) se calcularon de la siguiente manera:

$$P(\%) = \frac{W - D}{V} = \frac{W - D}{W - S} \times 100 \qquad (3.1)$$

$$\rho_V = \frac{D}{V} = \frac{D}{W - S} \qquad (3.2)$$

$$\rho_r = \frac{\rho_V}{\rho_{th}} \times 100 \qquad (3.3)$$

Donde:

P(%)= Porosidad aparente
W= Peso saturado
D= Peso seco
V= Volumen exterior
S= Peso suspendido
ρ_{th}= Densidad teórica

3.5 ANÁLISIS TERMODINÁMICO

Se realizó un estudio termodinámico de la interface del material compuesto AZ91E/TiC, mediante el Sofware FactSage 6.1 (Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics versión 6.1) el cual, cuenta con una base de datos completa integrada a la termoquímica, este programa es capaz de realizar cálculos termodinámicos logrando la predicción de la formación de fases en el equilibrio, además de proporcionar datos y propiedades como la entalpía (H), entropía (S), energía interna (U) y energía libre de Gibbs (G) de varios componentes estequiométricos y soluciones binarias. La base de datos que se utilizó fue la Flite que se utiliza para aleaciones ligeras y/o elementos como el Al, Mg, Ti junto con Fact53 que se utiliza de manera general. Los resultados proporcionados por estas bases de datos fueron usados con la finalidad de predecir si es posible la formación de ciertos precipitados en la interface o en todo caso comprobar la estabilidad del refuerzo y la matriz a las temperaturas empleadas durante la infiltración y tratamientos térmicos en el presente trabajo de investigación.

3.6. ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL

El análisis morfológico del compósito AZ91E/TiC y su microestructura fue realizado mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), la cristalografía y la indexación de algunas fases de elementos encontrados se realizaron en un difractómetro de rayos X, por último se realizó la identificación de fases presentes en la interface mediante microscopia electrónica de transmisión.

3.6.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

La morfología de los polvos de TiC originales, muestras de preformados de TiC ya sinterizado y del compósito AZ91E/TiC, fueron observadas en un microscopio electrónico de barrido (JEOL-6400) operando con aceleración de voltaje de 15 V.

Las muestras metalográficas del compósito AZ91E/TiC fueron cortadas con un disco de diamante de baja concentración con espesores menores a 9 mm, se desbastaron con papel de SiC de grado 240, 320, 400, 600 hasta 1000 puede ser 800 también, una vez que eliminamos la apariencia de rayas en la superficie se realizó el pulido con suspensión de diamante comenzando por 1 micra, después 0.25 micras hasta 0.05 micras de base agua con alcohol, en un paño tipo espec-cloth adhesive, después se colocaron en una tina de ultrasónica durante 15 minutos aproximadamente sumergidas en alcohol con el fin de remover contaminación en el material, finalmente se secaron con aire teniendo cuidado de no tocar la superficie plana.

Se obtuvieron imágenes de la morfología de los polvos de TiC, preformados sinterizados de TiC y del compósito infiltrado, se realizaron mapeos en diferentes zonas para observar la distribución de la matriz de magnesio y el refuerzo TiC.

3.6.2 Difracción de rayos X

La detección de las fases cristalográficas en los compósitos se realizó en un difractómetro modelo (SIEMENS D5000) utilizando una lámpara de Cobalto ($\lambda=1x10^{-8}$nm) con una aceleración de voltaje de 30 KeV y una intensidad de corriente de 20 mA, el rango de barrido fue de 20° a 90° con un tamaño de paso de 0.02° y un tiempo de medida entre pasos de 3 minutos y otras a 3 segundos.

3.6.3 Microscopia electrónica de transmisión (MET)

Segmentos del material AZ91E/TiC fueron observados en un microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo (PHILIPS TECNA1 F20). Primeramente se obtuvieron muestras delgadas realizadas con finos cortes utilizando una cortadora de disco de diamante de baja concentración (ISOMET-BUELER) posteriormente las muestras fueron desbastadas en un disco abrasivo de diamante hasta obtener espesores aproximados a 1 mm, el adelgazamiento final se logró utilizando un desbastador mecánico (DIMPLER D500i) y realizando un electropulido (STRUERS TenuPol-5) con ácido perclórico diluido con etanol al 10%, con una solución de alcohol industrial mas nitrógeno líquido como refrigerante y una corriente de 40-35 volts a una temperatura de -30 °C, durante

aproximadamente 3-4 min. Las fases del material y la interface de reacción fueron observadas y caracterizadas química y estructuralmente empleando técnicas de caracterización en campo claro, microscopia de alta resolución y análisis químico cuantitativo.

3.6 PRUEBAS MECÁNICAS

3.7.1 Módulo de elasticidad

EL módulo elástico de los compósitos fue medido por medio de un ensayo no destructivo de acuerdo a la norma ASTM E1876-OO, para lo cual se empleó un equipo GRIDO SONIC MK5 (J.M. LEMMENS N.V). Dicha técnica se fundamenta en la excitación por impulsos; las muestras son excitadas mecánicamente mediante un golpe elástico aplicado por un pequeño martillo en diferentes posiciones del espécimen, esta señal es aislada y se mide por medio de un analizador, la lectura es proporcional a la frecuencia de vibración de la muestra. El cálculo del módulo elástico se efectuó por medio de la fórmula 3.4:

$$E = \delta \left[\frac{2Lf}{m}\right]^2 \qquad (3.4)$$

Donde :

m = orden de frecuencia de resonancia en oscilación armónica

δ = densidad calculada por las dimensiones y masa de la muestra

L = longitud de la muestra

f = frecuencia de vibración de la muestra

3.7.2 Dureza

Se empleó la escala Vickers utilizando una carga de 20 kg. Las muestras utilizadas para la medición de dureza fueron desbastadas con papel de carburo de silicio hasta obtener una superficie plana. Al colocar la pieza se aplicó primero una precarga de 10 kg para mantenerla estable y después se aplicó la carga total. Al finalizar el tiempo de carga, ésta es removida y el valor de dureza obtenido aparece en la pantalla del durómetro para Vickers. Se realizaron 6 mediciones de cada compuesto en diferentes zonas, fueron eliminadas la medición más alta y más baja quedando al final 4 mediciones con los cuales se reportó un valor de dureza final.

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Las propiedades mecánicas de los materiales compuestos están íntimamente ligadas a las características microestructurales de los materiales precursores y la naturaleza de unión en la fabricación del material compuesto, de tal manera que un estudio de las fases presentes entre el metal y el cerámico es necesario. El presente capítulo comienza con la caracterización de los materiales precursores utilizados, junto con la fabricación del compósito, seguido de un análisis de la interface del material compuesto AZ91E/TiC empleando técnicas de DRX, MEB y MET que evidencian la formación de precipitados en la interface matriz-refuerzo y un estudio termodinámico del sistema. Por otro lado, se realizó la evaluación mecánica del material compuesto antes y después aplicación del tratamiento térmico T6.

4.1 CARACTERIZACION DE MATERIALES PRECURSÓRES

4.1.1. Aleación AZ91E

La figura 4.1 es una micrografía de una muestra de la aleación AZ91E (90%Mg-9%Al-1%Zn) mediante MEB, en la cual se confirmó la presencia de la fase β-$Mg_{17}Al_{12}$, fase característica de las aleaciones Mg-Al, responsable del refinamiento de grano [14,72], así como también se observó la presencia de la fase α-Mg, encontrada en mayor proporción y rodeando la fase β-$Mg_{17}Al_{12}$.

Otra de las muestras de la aleación de AZ91E fue analizada por difracción de rayos X, figura 4.2, donde las reflexiones e intensidades coincidieron con los planos de difracción para la tarjeta JCPDS 001-1141, que corresponde a la fase Mg, que presenta una estructura hexagonal compacta y parámetros de red a=3.20Å c=5.199Å, comprobando así, la presencia de Mg como principal elemento de aleación.

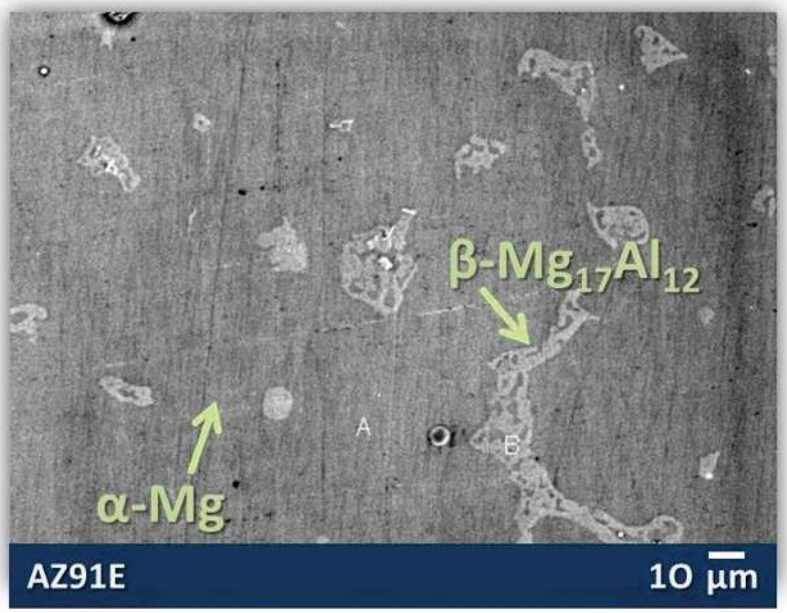

Figura 4.1 Micrografía de la aleación AZ91E utilizando MEB.

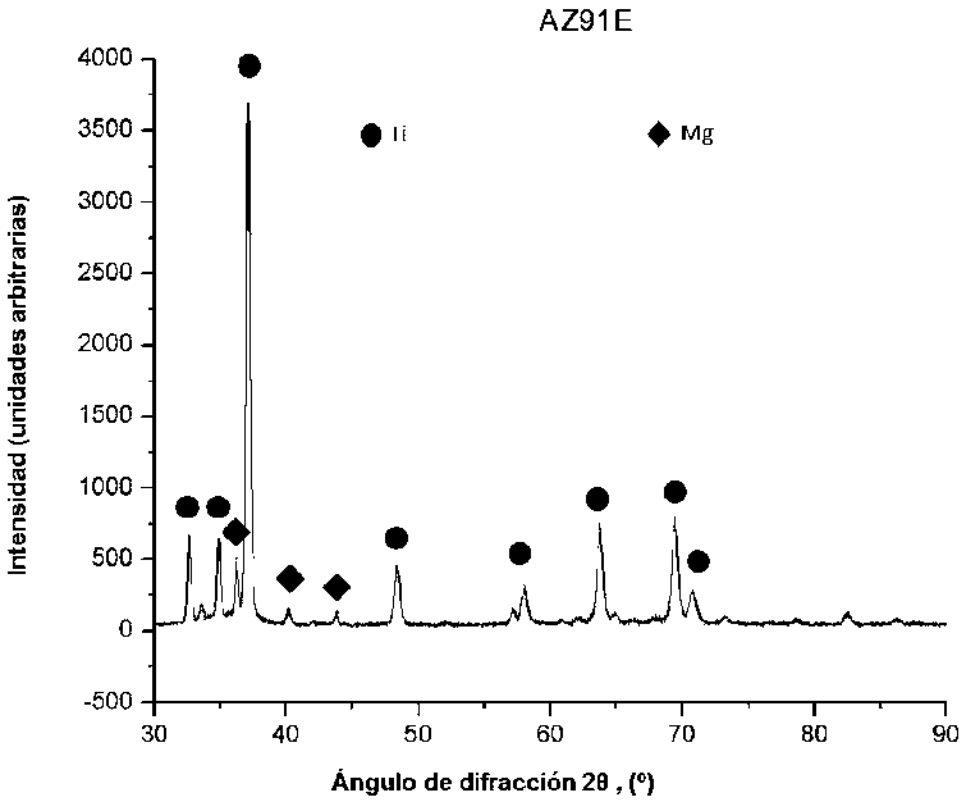

Figura 4.2 Difractograma de rayos X de la aleación AZ91E.

A su vez también se identificó presencia de la fase β-$Mg_{17}Al_{12}$, que corresponde a la tarjeta JCPDS 073-1148, esta fase tiene una estructura cúbica centrado en el cuerpo con parámetro de red a=10.54Å. Ambas fases son características de la aleación AZ91E, y cabe mencionar que no se encontraron reflexiones adicionales o la presencia de una fase diferente a lo esperado, lo que comprueba la pureza de nuestra aleación.

4.1.2 Carburo de titanio

Ya que el tamaño de partícula, su forma, distribución y enlace quimico entre los cristales de titanio y carbono son factores importantes que influyen en las propiedades mecánicas del cerámico y por consecuencia en el compósito, el tamaño de partícula y la morfología de los polvos de TiC utilizado como refuerzo en la fabricación del compósito AZ91E/TiC, fueron analizados mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) y un analizador de tamaño de partícula. La figura 4.3 nos muestra la morfología de las partículas de TiC, que se presentan con formas irregulares, es decir sin una geometría definida, se observa también que existe una variación de su tamaño, que varía desde partículas de 1 µm hasta partículas de 7 u 8 µm, se puede apreciar también la formación de aglomerados.

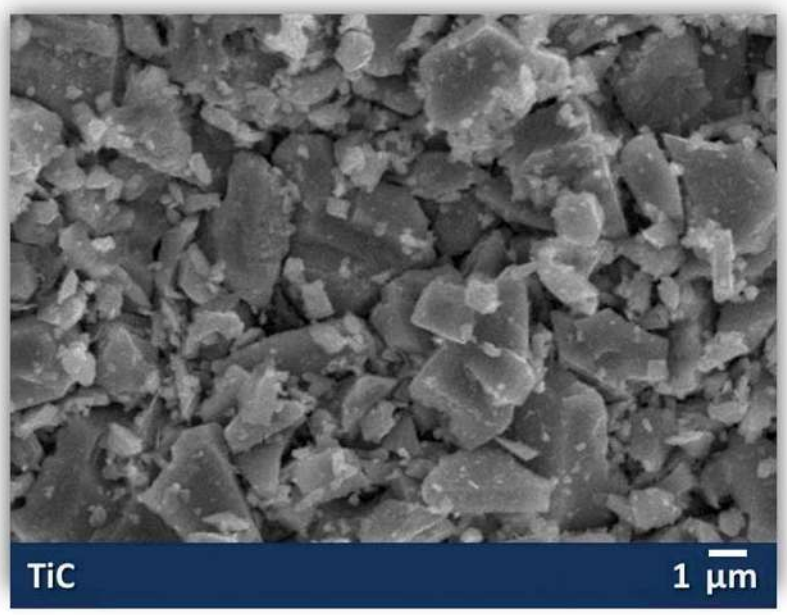

Figura 4.3 Morfología de los polvos de TiC utilizando MEB.

Para obtener una buena compactación de los polvos y como consecuencia una preforma en verde de buena calidad, se requiere un tamaño de partícula crítico y una distribución adecuada. En la figura 4.4, se muestra una gráfica de la variación del tamaño de partícula de los polvos de TiC, donde se obtuvo un tamaño promedio de partícula 7.4 µm aunque existe la presencia de partículas mayores a 10 µm y menores a 2 µm. En este caso el tamaño y la distribución de las partículas de TiC favorecieron la compactación por efectos del reacomodo de partículas, ya que las partículas pequeñas se introducen en los huecos que se forman entre las partículas de mayor tamaño, al momento de aplicar la mínima carga para darle forma a los polvos de TiC, esto sin necesidad de aplicar más carga o requerir la adición de ligantes.

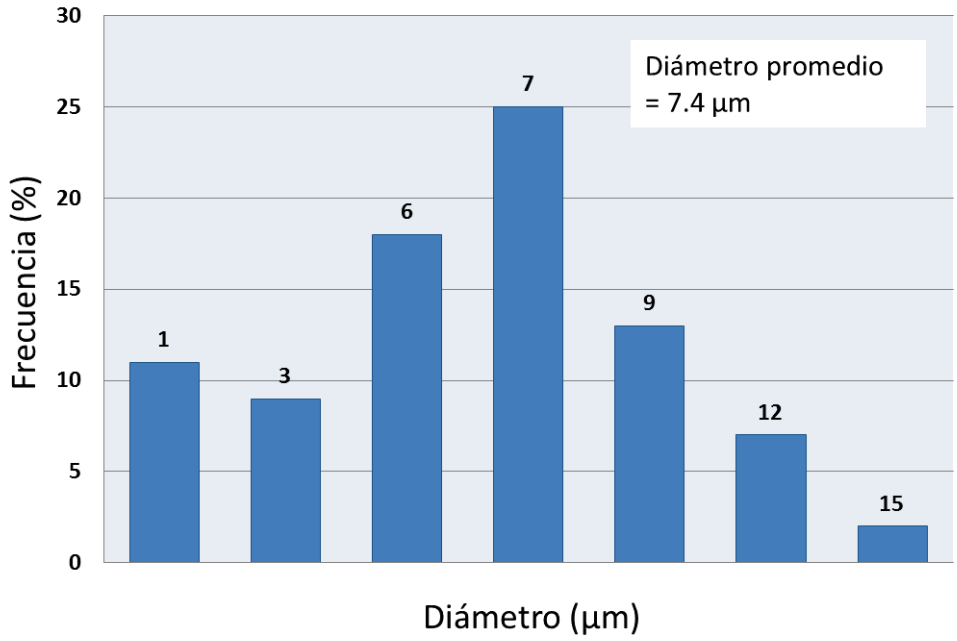

Figura 4.4 Distribución de tamaño de partícula de los polvos de TiC

4.2 CARACTERIZACIÓN DEL COMPÓSITO AZ91E/TiC

4.2.1 Sinterizados de TiC

Los polvos de TiC fueron compactados uniaxialmente obteniendo preformados en verde y parcialmente sinterizados con la finalidad de proveer mayor resistencia al preformado y disminuir el riesgo de fractura de los compósitos durante la etapa de infiltración.

La figura 4.5 muestra la morfología de los preformados sinterizados de TiC utilizando microscopia electrónica de barrido, donde podemos apreciar un mayor contacto entre las partículas de TiC. Por lo tanto, ya que el contacto entre las partículas y el aporte térmico en la sinterización aumentan la resistencia del compacto poroso debido al inicio de formación de cuellos entre partículas, se debe considerar que el tamaño de partícula es factor determinante en las propiedades mecánicas, como lo consideran Chua et al. [73], en un estudio sobre la influencia del tamaño de las partículas sobre las propiedades mecánicas. Ellos fabricaron un compósito utilizando como matriz AZ91 y diferentes tamaños de partículas de SiC.

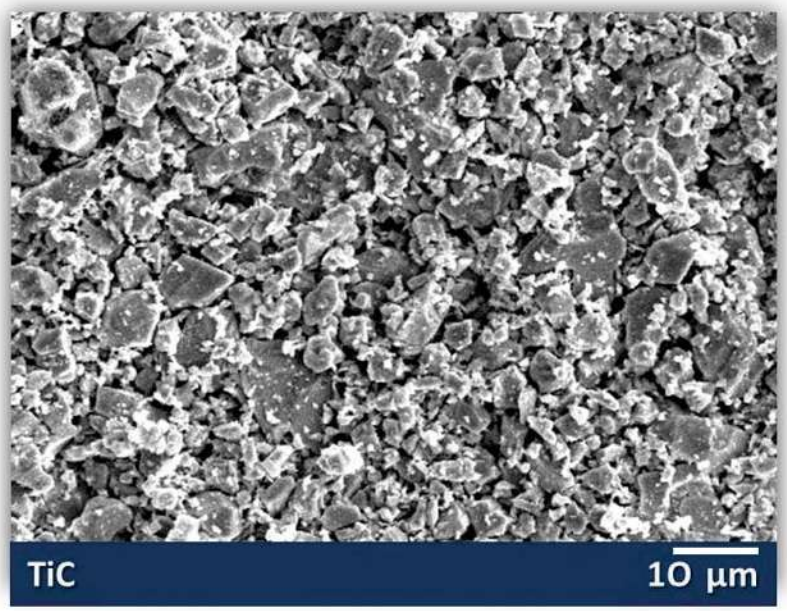

Figura 4.5 Micrografía de sinterizados de TiC a 1250°C durante 1 h mediante MEB.

El tamaño de partícula que emplearon para el SiC, varió desde 15 hasta 50 µm, mediante metalurgia de polvos, encontrando el valor más alto de resistencia a la tensión cuando se utilizaron partículas de menor tamaño, a pesar de que las partículas de menor tamaño, tienen una mayor área superficial, que conduce a una mayor reacción interfacial entre el SiC y AZ91E que degrada las propiedades mecánicas, y está relacionado a su vez con el tamaño de grano y el espaciamiento de las partículas de SiC, aunque en este caso las partículas de SiC obstaculizan el movimiento de las dislocaciones es decir, deteniéndolas y mejoran la resistencia del compuesto. Por otra parte, no observaron cambio significativo en el módulo de elasticidad, aunque hubo un incremento mínimo al disminuir el tamaño de las partículas. Por otra parte, además de observar la diversidad del tamaño de partícula en la micrografía de sinterizados de TiC como se muestra en la figura 4.5, se aprecia también los canales de porosidad interconectados (parte oscura alrededor de las partículas), que se forman entre las partículas, lo cual resulta benéfico para la etapa de infiltración con la aleación de magnesio AZ91E.

Los sinterizados de TiC fueron analizados por DRX. La figura 4.6 muestra el patrón de difracción de estos sinterizados.

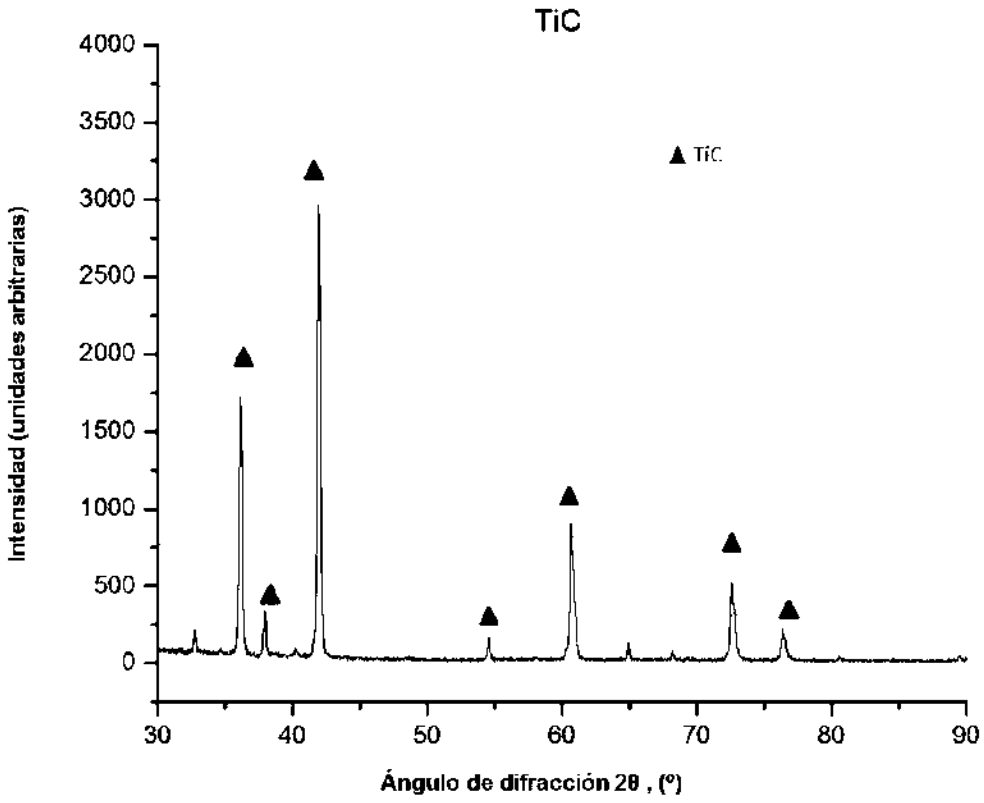

Figura 4.6 Difractograma de rayos x de los sinterizados de TiC.

Donde las reflexiones características corresponden a los ángulos e intensidades de la tarjeta JCPDS 002-1179 para la fase TiC, con una estructura cristalina cúbica centrada en las caras con parámetros de red a=4.31Å, con 5 picos característicos en los ángulos, 36, 42, 61, 72 y 76, que corresponden los planos (111), (200), (220), (311) y (222), respectivamente. Este análisis se realizó con la finalidad de examinar la posible oxidación del TiC durante la etapa de sinterización, ya que esta es posible.

Según investigaciones realizadas por Maa et al. [58], sinterizaron nanopartículas de TiC, a partir de polvo de Mg metálico con dióxido de titanio TiO_2 y carbonato básico de magnesio $MgCO_3$ mezclados en un autoclave a 550^oC, realizaron un estudio sobre la estabilidad térmica del TiC y la oxidación de estas nanopartículas mediante TGA y DTA, encontrando que por arriba de los 350^oC hasta los 800^oC es posible la oxidación de las nanopartículas de TiC a esas condiciones.

Ellos declaran que durante la oxidación del TiC se forma una capa de óxido, los cuales pueden ser: (TiO_2, Ti_3O_5, Ti_2O_3, TiO) dependiendo de la estequiometria de la reacción, además de la cantidad de CO_2 formado en cada etapa como producto secundario.

Por otro lado explican que la formación de la capa de óxido, ocurrió a bajas temperaturas debido a la enorme área superficial que las nanopartículas poseen y no descartan que la formación de esta capa de óxidos pueda llegar a formarse a diferentes temperaturas dependiendo del tamaño de partícula con el que se experimente. Afirmaron también que en partículas de mayor tamaño que poseen una menor área superficial, es probable la formación de una capa de óxido pero a temperaturas mucho mayores a 800^oC.

Sin embargo, en el difractograma de los sinterizados de TiC no se observó la presencia de alguna fase correspondiente a un óxido, a pesar de que las condiciones de sinterización empleadas fueron por arriba de los 800^oC, esto puede deberse también al tamaño de partícula del TiC empleada, la cual es mucho más grande si lo comparamos con las nanopartículas del estudio anterior. Además de la atmosfera empleada en el momento de la sinterización y la baja reactividad del TiC para interactuar con el medio a las condiciones de temperatura y presión que se realizó a sinterización.

4.2.2. Propiedades Físicas

4.2.2.1. Porosidad y densidad

Ya que la porosidad es un factor determinante para controlar la cantidad de matriz en el compósito se evaluó el porcentaje de porosidad y densificación de las preformas sinterizadas, así como del compósito AZ91E/TiC una vez obtenido.

Para ello, se realizaron varias pruebas, empleando el procedimiento de la norma ASTM C20-00, aplicando diferentes cargas para la compactación de los polvos de TiC, donde se finalmente encontró que al emplear una presión 75MPa (equivalente a 0.65 tn para estas dimensiones menor carga posible) se logró obtener la mayor porosidad al sinterizar el preformado en verde.

El resultado promedio obtenido de porosidad y densificación se muestra en la tabla 4.1, tanto de la preforma sinterizada de TiC como para el compósito AZ91E/TiC. Se logró obtener un 37% como valor máximo de porosidad en la preforma sinterizada, ya que cuando se aplicaron cargas mayores a 75MPa su valor fue menor, lo que ocasiona un aumento de la fuerza de cohesión entre las partículas del TiC por efectos térmicos de la sinterización y como consecuencia la eliminación de poros con la probabilidad de obtener un compósito con un 20% o 30% de volumen de matriz, lo cual no era conveniente.

Tabla 4.1. Resultados de porosidad y densidad del compósito AZ91E/TiC.

	Porosidad %	Densidad g/cm^3	Densificación %
Preforma sinterizada de TiC	37.1	3.1	62.9
Compósito AZ91E/TiC	1.7	3.7	98.3

Por otra parte, al aplicar cargas menores en la compactación, los polvos no tenían la suficiente resistencia para su manejo, lo que trae como consecuencia el aumento en el riesgo de fractura de los compósitos durante la etapa de infiltración. Por lo tanto, 75MPa, resultó ser el valor más conveniente con respecto a las dimensiones rectangulares de la pieza y coincidiendo con los resultados de investigaciones anteriores en compósitos similares como Mg/TiC y Al-Mg/TiC [35].

Por otra parte, al evaluar la porosidad en el compósito, se obtuvo un valor de 1.6% lo que nos indica que los poros remanentes se sitúan principalmente en los contactos entre partículas donde se complica más el acceso del metal líquido y en esa zona no es posible que se infiltre. Se logró también un 98.3 % de densificación.

Un factor importante a controlar es el peso que tendrá el material producido, los compósitos se caracterizan por ser ligeros debido a las bajas densidades de sus constituyentes por separado.

En este caso la densidad de la aleación AZ91E que es de 1.83 g/cm^3 se ve incrementada con la incorporación de la fase TiC que posee una densidad de 4.3 g/cm^3, el material compósito adquirió una densidad de 3.7 g/cm^3.

4.2.3. Compósito AZ91E/TiC

La microestructura del compósito AZ91E/TiC obtenido a partir de infiltración espontánea, fue analizada por MEB mediante diferentes técnicas. Cabe mencionar que para la obtención de este compósito, se tomó como base las condiciones y técnicas empleadas en la fabricación de los compósitos Mg-Al/TiC y Mg/TiC [11,21-22], donde en la etapa de infiltración, una condición fundamental es que el metal líquido moje al preformado cerámico, ya que el metal líquido fluye y penetra a través de los canales porosos de la preforma cerámica, cuando el metal no moja la fase cerámica, la aplicación de una fuerza externa es necesaria por lo que las técnicas y/o condiciones de fabricación pueden cambiar.

En este caso, la aleación AZ91E mojó exitosamente a la preforma cerámica de TiC, ya que al momento de haber llegado a su punto de fusión y pasar al estado líquido, esta aleación fluyo a través de los canales porosos interconectados cubriendo las partículas de TiC, una razón de ello se debe al alto contenido de magnesio que contenía la aleación.

Si recordamos que la velocidad de infiltración es generalmente función de la viscosidad y de la tensión superficial del metal líquido, el Mg en este caso, es capaz de reducir ambas propiedades, es decir alcanzando un líquido menos viscoso y con una tensión superficial tal que permita un mejor movimiento del líquido en la red porosa, capaz de aumentar la fluidez del metal fundido. Cabe desatacar que las velocidades de infiltración para las aleaciones Al-Mg y para el Mg puro son menores que para el aluminio puro [22], pero aun así con el porcentaje de Al que tiene la aleación, fue posible infiltrar a una condición de tiempo razonable. Variables como el tiempo de infiltración, son parámetros posibles de modificar y ofrecen la ventaja de ahorro en el consumo de energía cuando la infiltración se logre en tiempos menos prolongados.

En este estudio el tiempo de infiltración fue modificado con respecto a las condiciones tomadas como base en investigaciones anteriores, es decir, a pesar de la buena fluidez que tiene el Mg con Al en el TiC, fue necesario aumentar el tiempo de infiltración para logar que la aleación de magnesio AZ91E, penetrara completamente en los canales porosos del TiC. Una explicación a este cambio es que debido a la gran distribución de tamaño de partícula de TiC que posee el compósito AZ91E/TiC, se genera un tamaño de poro relativamente grande, el cual llegaría a afectar el fenómeno de capilaridad y por tanto la velocidad de infiltración, que depende del tamaño de partícula y la distribución de esta [74], por lo que para evitar el uso de una fuerza externa, que originaría un aumento en los costos del proceso, se optó por variar el tiempo de infiltración, incrementándolo, logrando así la obtención del compósito.

En la figura 4.7 se observa la microestructura del compósito AZ91E/TiC a 950^{o}C durante 24 minutos mediante MEB, en la cual se puede apreciar que las partículas de TiC (partículas grises) se encuentran homogéneamente dispersas en la matriz metálica AZ91E (parte oscura), lo que puede dar como resultado la obtención de propiedades físicas y mecánicas isotrópicas. Además, también se observa la gran variedad de tamaño de partícula del TiC, causantes de la obtención de poros relativamente grandes.

Por otra parte se realizó un análisis puntual mediante energía dispersiva de espectroscopia de rayos X con MEB, al compósito AZ91E/TiC con el fin de conocer la variación de la concentración de los elementos en diferentes zonas de la microestructura.

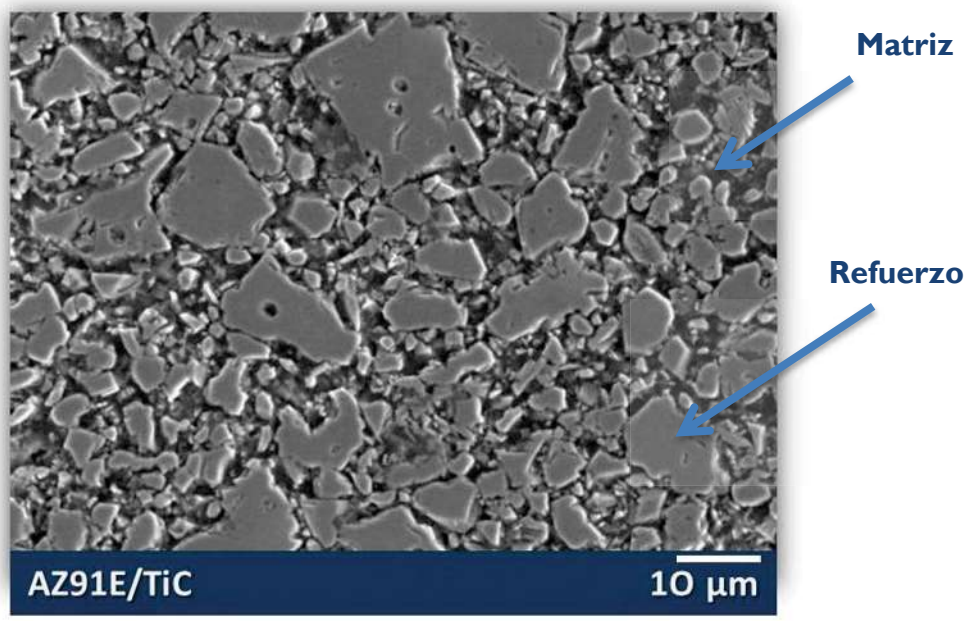

Figura 4.7 Micrografía de la microestructura del material compuesto AZ91E a 950°C, durante 24 min. mediante MEB.

En la figura 4.8 se observa la microestructura del compósito con un análisis en tres puntos diferentes. En el punto 1 comprobamos la presencia del TiC, siendo la composición principal solo de Ti y C, el contraste de la imagen permite reconocer que estas partículas se encuentran presentes en toda la microestructura distribuidas homogéneamente.

En el punto 2 y 3 es la zona en donde se encuentra la matriz AZ91E, en donde al realizar el análisis los elementos encontrados fueron Mg, Al y O principalmente, y cabe mencionar que en estos dos puntos existe una variación de la concentración de Al encontrándose mayor cantidad en el punto 3.

Con la presencia del O en el punto 2 y 3, permite sospechar, la posible formación de diferentes fases como lo son MgO, o bien Al_2O_3, lo que hace necesario realizar estudios más específicos, utilizando otras técnicas, como sería con MET.

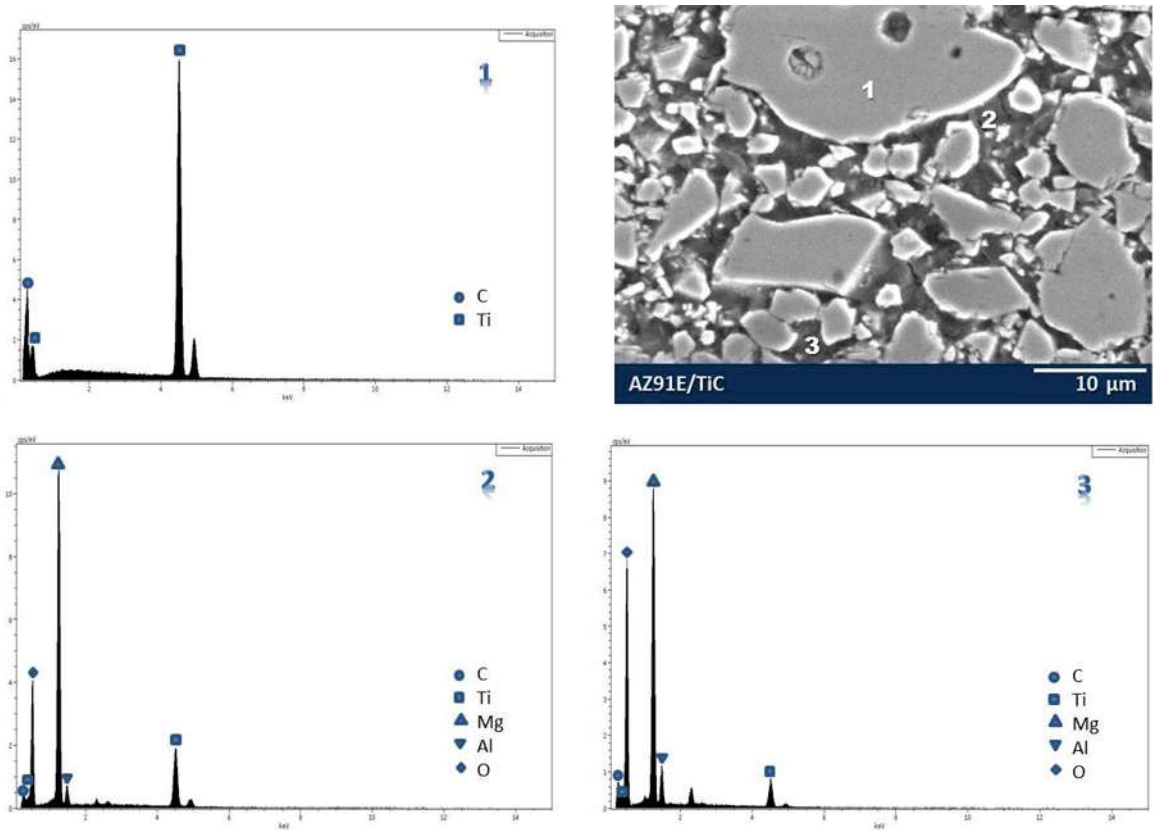

Figura 4.8 Análisis puntual del compósito AZ91E/TiC mediante MEB.

Lee y col., [75] fabricaron el compósito AZ91E/SiC con 30% en volumen de SiC, mediante infiltración espontanea del metal fundido a 700^{o}C, en una cama de polvos con Mg, Al, Zn y partículas de SiC en una atmósfera de nitrógeno, donde encontraron partículas de SiC homogéneamente distribuidas con la aleación de Mg y mediante microscopia de electrónica de barrido de emisión de campo, observaron la formación de diferentes productos de reacción con varios tamaños en la superficie de las partículas de SiC.

Ellos identificaron la formación de la fase MgO como producto de reacción esta imagen se muestra en la figura 4.9, donde se aprecia también los resultados del análisis elemental mediante energía dispersiva de espectroscopia de rayos X en MEB, con Mg y O como componentes principales.

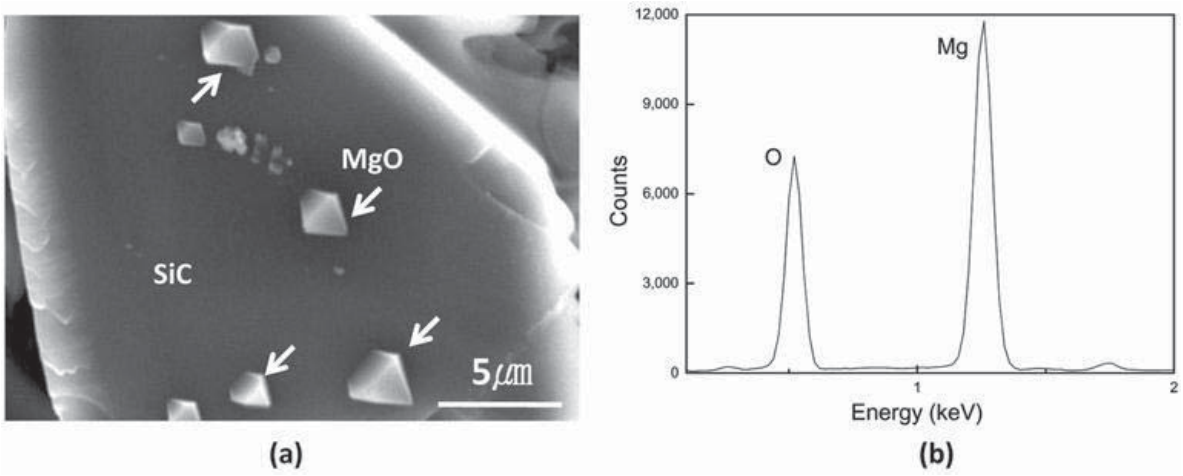

Figura 4.9 Imagen de MEB del compósito AZ91E/SiC y la imagen de análisis EDS [75].

Ellos explicaron que la formación de esta fase para los sistemas Mg-SiC es posible y que se ha reportado en la mayoría de la literatura. Por otra parte mediante la misma técnica, identificaron otro producto de reacción de acuerdo a los análisis de EDS obtenidos, identificaron la fase $MgAl_2O_4$, sin embargo, también realizaron estudios mediante MET donde se mostró la presencia de esta fase claramente. Aunque ellos no explican la razón o causa de la formación de estas dos fases, solo muestran la presencia de estas, en el compósito AZ91E/SiC mediante una micrografía de la microestructura en MEB.

Para el caso del compósito AZ91E/TiC, no fue posible la identificación de diferentes fases mediante MEB, mas sin embargo la formación de estos precipitados no se descarta si observamos con detalle los resultados que continuación se presentan.

También se realizaron diferentes mapeos a la microestructura del compósito AZ91E/TiC, con el fin de apreciar una forma más organizada y detallada la distribución de cada elemento. En la figura 4.10 se muestran la distribución de los principales elementos que componen el compósito AZ91E/TiC, de manera individual, donde si observamos primeramente el Ti (color azul) junto con el C (color amarillo) se aprecia que los puntos del mapeo coinciden obteniendo una distribución similar, lo que nos hace concluir que estos dos elementos se encuentran combinados formando en este caso el TiC.

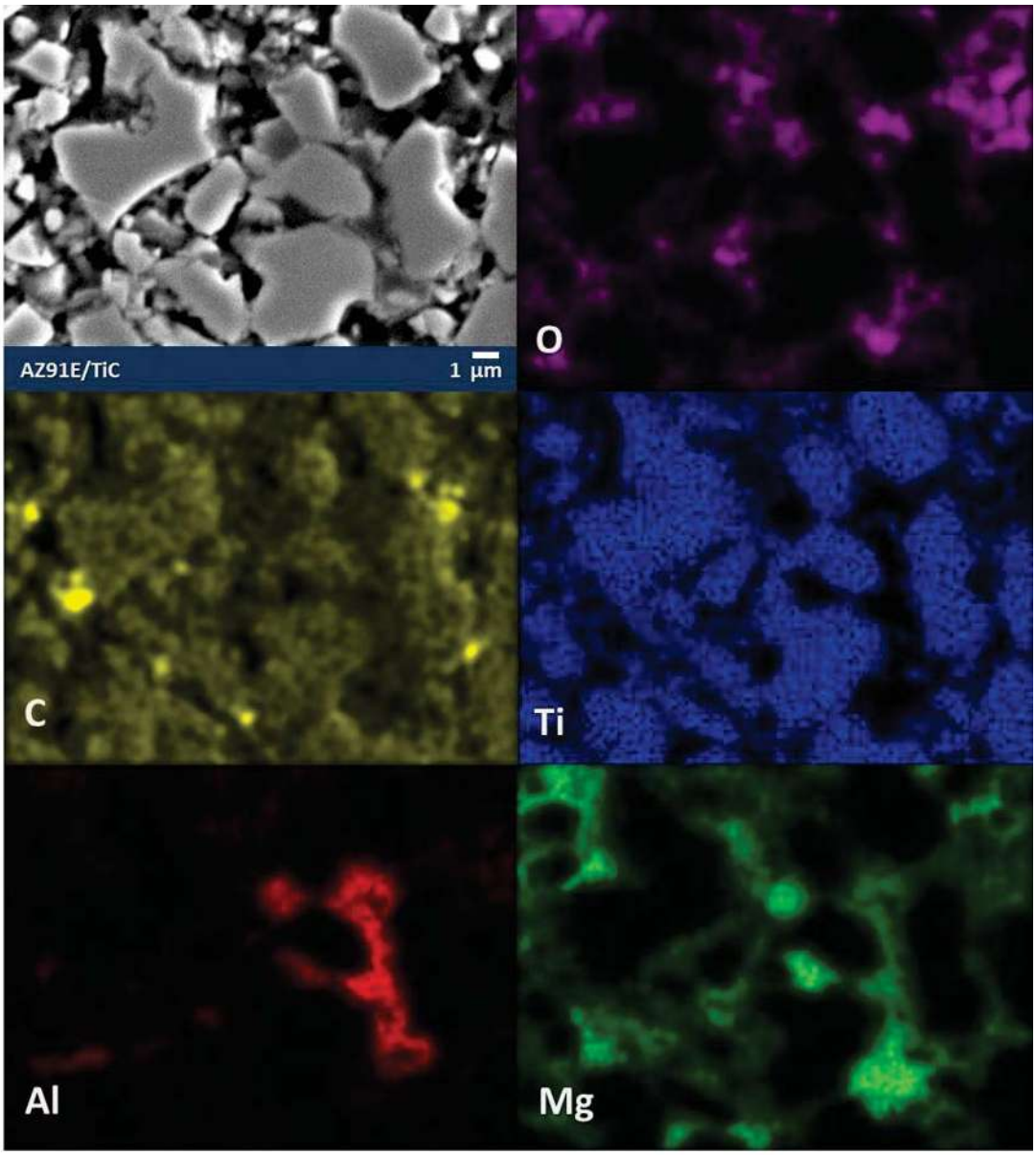

Figura 4.10 Mapeo de la distribución de los elementos principales (Ti, C, Mg y Al) presentes en el compósito AZ91E/TiC.

Por otra parte, al observar el Mg junto con el Al, se aprecia de la misma manera esta coincidencia en la distribución de las partículas, lo que nos asegura la presencia de la aleación AZ91E, aunque si se observa detalladamente la distribución del Al, se logra apreciar una zona de mayor concentración, que nos lleva a concluir que al momento de

fluir el metal liquido AZ91E alrededor de los canales porosos del TiC y ocurrir la difusión de los elementos como el Mg, Zn, y el Al, este tiende a segregarse en ciertas zonas, provocando la posible formación de algunos precipitados que mediante esta técnica no es posible identificar.

También se realizó el mapeo para el O con el fin de conocer su distribución se observó claramente que tiene una distribución similar al Mg, por lo que es posible que se encuentre en combinación con este elemento formando alguna fase diferente. Cabe mencionar también que no se encontró la presencia de zinc en ninguna de las muestras. Es probable que este se haya evaporado ya que su temperatura de fusión es muy baja comparada con la del Mg y Al así como su concentración en la aleación AZ91E.

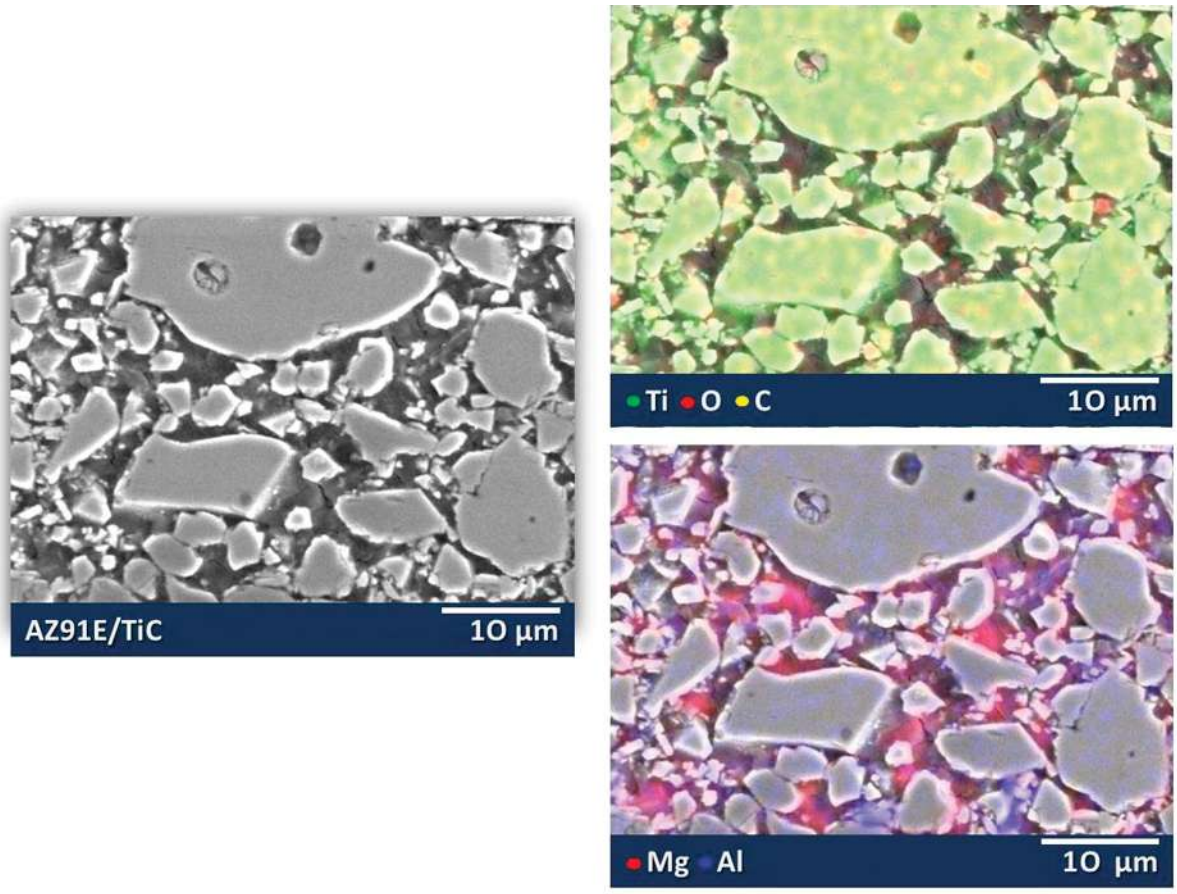

Figura 4.11 Mapeo de la distribución de los elementos presentes en la matriz y el refuerzo del compósito AZ91E/TiC

En la figura 4.11 se muestra otro mapeo realizado a la microestructura del compósito AZ91E/TiC, solo que esta vez, el mapeo se realizó con el fin de identificar con mayor claridad la distribución de los elementos que forman la fase matriz y los que forman la fase del refuerzo, en el compósito. En este caso, en la primera micrográfica se realizó el mapeo para el Ti y el C, los cuales mostraron una distribución similar confirmando una vez más que se encuentran combinados. En la segunda micrografía se observa el mapeo para Mg y Al como los principales elementos de la aleación donde los colores azul y rojo se pueden apreciar que se encuentran distribuidos homogéneamente alrededor de las partículas de TiC. Observándose a su vez algunas zonas con alta concentración de Al.

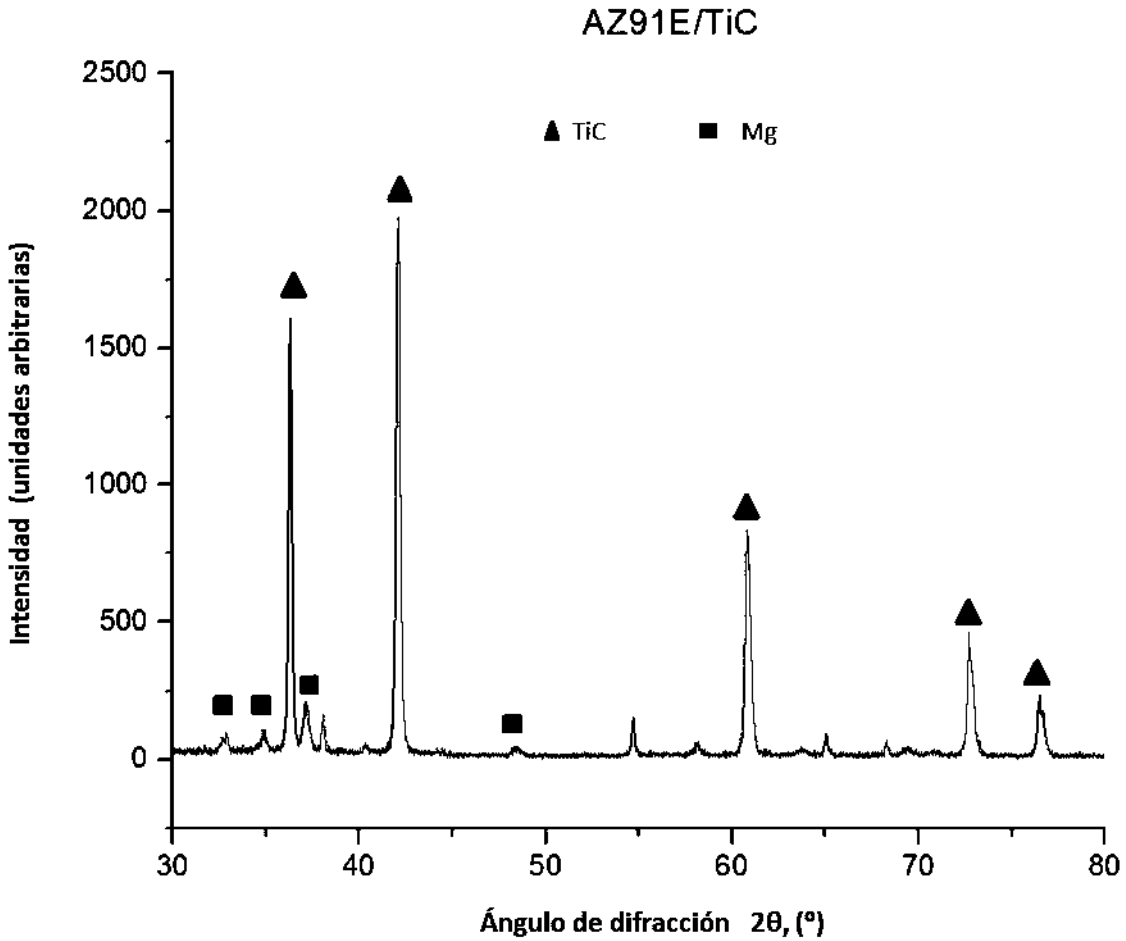

Figura 4.12 Difractograma de rayos x del compósito AZ91E/TiC

En la figura 4.12, se presentan los patrones de difracción de rayos x del compósito AZ91E/TiC, donde las reflexiones principales coinciden en ángulos e intensidades para la fase TiC, de igual manera aparece también la fase Mg, sin embargo, no se descarta la presencia de productos de reacción para este sistema, ya que a las condiciones temperaturas (950^{o}C) y tiempos (24 minutos) empleados durante la fabricación del compósito y de acuerdo a los cálculos realizados, utilizando el paquete termodinámico FactSage, existe la probabilidad de que se lleguen a formar diversos productos de reacción, sin embargo debido a las cantidades tan pequeñas que se forman, no es posible detectarlas utilizando la técnica DRX.

4.3 ANÁLISIS TERMODINÁMICO DEL SISTEMA AZ91E/TiC

Los cálculos termodinámicos se realizaron utilizando el programa FactSage 6.1 (Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics), con la finalidad estudiar el proceso de reacción de la matriz de magnesio con el refuerzo cerámico en la interfase, a diferentes condiciones de temperatura, presión y tratamiento térmico aplicado. Se calculó la energía libre de Gibbs (ΔG), como criterio de equilibrio, ya que ésta representa una función compuesta de los dos factores principales que contribuyen a la espontaneidad de un sistema, que son la entalpia (ΔH) y la entropía (ΔS), en donde, para un proceso espontaneo el valor de ΔG será menor a cero provocando una disminución de entalpía y un aumento en entropía [76], y bajo este fundamento se efectuó el análisis del sistema AZ91E/TiC, considerando la reactividad que existe entre el Mg junto con el Al y el Zn como principales elementos aleantes y el TiC, todo en función de la temperatura, a una atmósfera de presión, tomando en cuenta también la composición y estequiometria del compósito. Se sabe que el Mg es un elemento muy reactivo en presencia del oxígeno dando lugar a la formación del MgO, que de acuerdo a los valores de ΔG, se muestra en la reacción 4.1:

$$2Mg + O_2 \rightarrow 2\,MgO \qquad (4.1)$$

$$\Delta G_{(950^{o}C)} = -934.972\ kJ/mol$$

Aunque también, no se descarta que la formación del MgO, pueda ocurrir, a partir de la reacción con TiO_2 (reacción 4.2), ya que termodinámicamente es posible la oxidación del TiC durante la etapa de sinterización de las preformas porosas, dando como resultado a la formación del TiO_2 el cual es menos estable que el MgO y por consiguiente éste se formará (reacción 4.3).

$$TiC + O_2 \rightarrow TiO_2 + C \qquad (4.2)$$

$$\Delta G_{(950^oC)} = -553.566 \text{ kJ/mol}$$

$$2Mg + TiO_2 \rightarrow 2MgO + Ti \qquad (4.3)$$

$$\Delta G_{(950^oC)} = -211.693 \text{ kJ/mol}$$
$$\Delta G_{(431^oC)} = -236.1775 \text{ kJ/mol}$$

Por otra parte, el Mg es termodinámicamente estable en presencia del TiC, partiendo del sistema Mg/TiC [77], sin embargo, en aleaciones de magnesio que contienen Al y Zn los elementos reaccionan de manera diferente formando nuevos productos [78], tales como el Al_4C_3, el cual de acuerdo a los resultados obtenidos, tiene posibilidades de formación a las temperaturas inferiores a 950^{o}C de acuerdo a la reacción (4.4):

$$3TiC + 13Al \rightarrow Al_4C_3 + 3Al_3Ti \qquad (4.4)$$

$$\Delta G_{(950^oC)} = 43.036 \text{ kJ/mol}$$
$$\Delta G_{(413^oC)} = -46.752 \text{ kJ/mol}$$

Cabe destacar que para las condiciones del tratamiento térmico a la temperatura de solubilización (413°C), termodinámicamente es posible la formación de las fases Al_3Ti y Al_4C_3, aunque en este estudio no se encontró evidencia alguna de estos precipitados en la interfase, es muy probable que la formación de una capa delgada de MgO en la interfase durante el proceso de infiltración de la aleación de magnesio en la preforma porosa de TiC

sirva como barrera entre el Al y el TiC inhibiendo así la formación del carburos y/o el intermetálico de la reacción (4.4), además, el valor de ΔG de la reacción de formación del MgO es más negativa que el de la formación del carburo de aluminio, lo que significa que se formará primero.

Otra de las reacciones que se pueden llevar a cabo para la formación del MgO, es mediante la reducción de la Al_2O_3 por el Mg, ya que termodinámicamente el MgO es más estable que la Al_2O_3 con un valor de ΔG más negativo a 950°C (reacciones 4.5 y 4.6):

$$3Mg + Al_2O_3 \rightarrow 3MgO + 2Al \qquad (4.5)$$

$\Delta G_{(950°C)} = -115.1255$ kJ/mol
$\Delta G_{(431°C)} = -121.8466$ kJ/mol

$$\frac{4}{3}Al + O_2 \rightarrow \frac{2}{3}Al_2O_3 \qquad (4.6)$$

$\Delta G_{(950°C)} = -858.177$ kJ/mol
$\Delta G_{(431°C)} = -1460.3256$ kJ/mol

En lo que respecta a la formación de espinelas esta es posible de acuerdo a las siguientes reacciones (4.7 y 4.8), donde los valores de ΔG indican que es factible la formación de la espinela a partir del Mg con Al_2O_3 a 950°C, aunque, no es posible descartar que la formación de la $MgAl_2O_4$ inicie a partir de la reacción con MgO mas la presencia de Al_2O_3 ya que la formación del MgO es evidente, dada la alta reactividad del Mg con el oxígeno:

$$MgO + Al_2O_3 \rightarrow MgAl_2O_4 \qquad (4.7)$$

$\Delta G_{(950°C)} = -31.1326$ kJ/mol

$$3Mg + 4Al_2O_3 \rightarrow 2Al + 3MgAl_2O_4 \qquad (4.8)$$

$\Delta G_{(950°C)} = -208.5234$ kJ/mol

Es importante señalar que los estudios de la estabilidad termodinámica de óxidos de Al-Mg en aleaciones de Al-Mg [79] señalan que existe una competencia para la formación de Al_2O_3, $MgAl_2O_4$ y MgO.

La figura 4.13 nos muestra una representación gráfica a diferentes temperaturas de las fases que se pueden formar en el compósito AZ91E/TiC. En la gráfica se observa la formación de dos diferentes productos de reacción en la interfase que son Al_4C_3 y MgO, con composiciones menores al 5% en peso, disminuyendo este, a lo largo del rango de temperaturas. También se puede apreciar la temperatura a la cual la aleación de magnesio comienza a fundir hasta que lo hace completamente y tenemos únicamente líquido en la matriz, es posible observar que por arriba de 400°C antes de 500 °C tenemos la presencia de las primeras gotas de líquido.

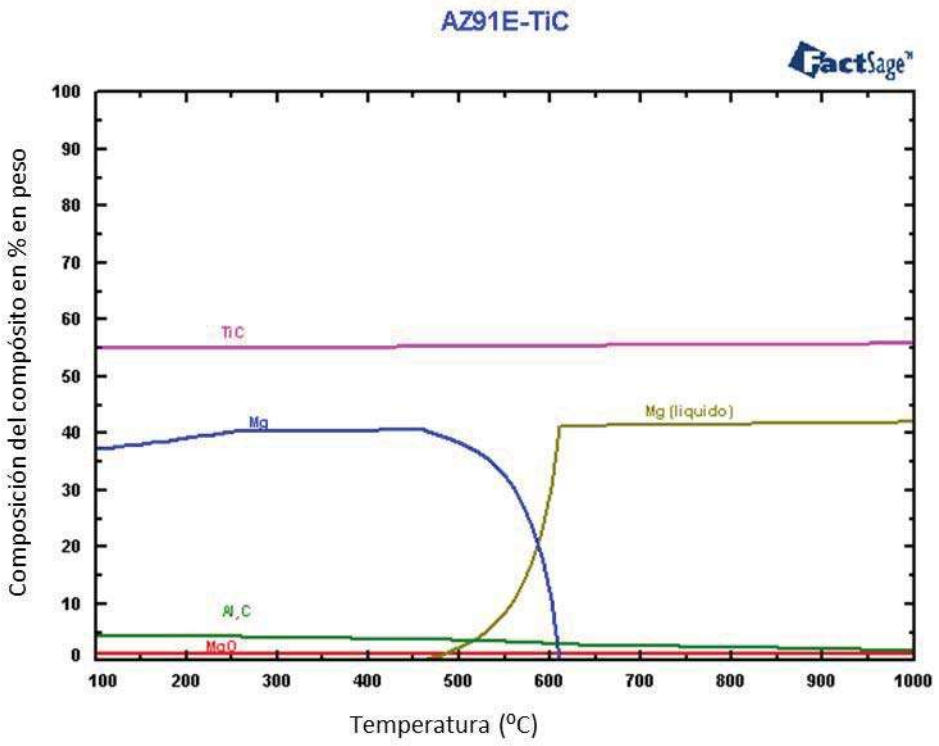

Figura 4.13 Diagrama termodinámico de temperatura de infiltración vs composición del compósito AZ91E/TiC en % peso.

En la figura 4.14 se muestra un diagrama termodinámico de fracción de O_2 vs composición del compósito en % en peso, para el sistema AZ91E/TiC, una vez que se ha aplicado el tratamiento térmico T6. Esta gráfica predice la aparición de diferentes fases a la temperatura de 168°C, principalmente se puede observar la formación del MgO, así como la presencia de la fase $Mg_{17}Al_{12}$, seguido de las espinelas $MgAl_2O_4$ y $MgTiO_3$. Aunque cabe hacer mención que la formación de estos productos de reacción es posible, según la termodinámica a estas condiciones pero con un exceso de oxígeno presente.

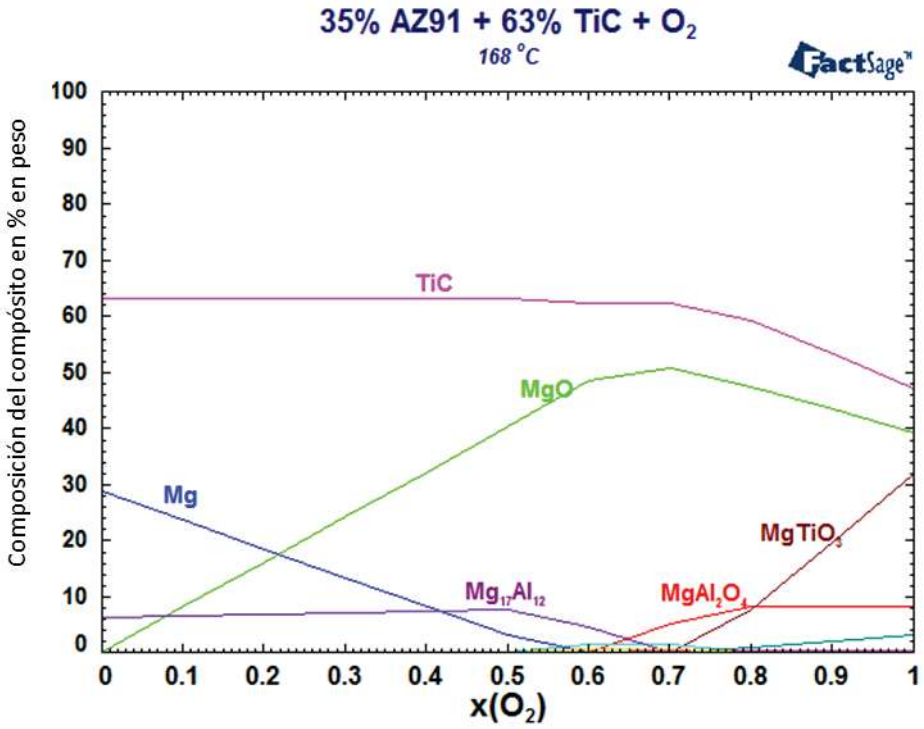

Figura 4.14 Diagrama termodinámico fracción de O_2 vs composición en % en peso, del compósito AZ91E/TiC

No obstante es importante puntualizar que mientras la termodinámica nos señala la tendencia de las reacciones, otro factor muy importante es tomar en cuenta la cinética de estas reacciones.

4.4 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DEL COMPÓSITO AZ91E/TiC DESPUES DEL TRATAMIENTO TÉRMICO T6

En esta sección se muestran los resultados de la caracterización microestructural del compósito AZ91E/TiC tratado térmicamente mediante diferentes técnicas. El tratamiento térmico aplicado fue el T6, el cual consiste en dos etapas: solubilización y envejecimiento artificial.

El propósito de aplicar el tratamiento T6 en el compósito, fue para precipitar segundas fases en la aleación de magnesio, que homogéneamente dispersas, interactúen con el movimiento de las dislocaciones, incrementando de esta manera las propiedades mecánicas. Merle [80], hace referencia a ello en una investigación acerca de la aplicación del tratamiento térmico T6 en diferentes compósitos evaluando y comparando la dureza de la matriz y la del compósito, especialmente en aplicaciones que requieren materiales expuestos a esfuerzos abrasivos.

El cambio de propiedades en el tratamiento térmico son causadas por la solución y precipitación de fases duras como también determinadas por la solubilidad sólida. Las propiedades finales de la aleación dependen del tamaño y distribución de las partículas precipitadas a su vez de la temperatura donde ocurre la precipitación.

4.4.1 Caracterización microestructural del Compósito AZ91E/TiC mediante MEB

En la figura 4.15, se muestra una comparación de la microestructura del compósito a) AZ91E/TiC sin tratamiento y b) AZ91E/TiC tratado térmicamente con T6, (a 413^{o}C durante 24 h de solubilización y envejecido artificial a 168^{o}C durante 16 h). Al comparar ambas micrografías, no se aprecia un cambio significativo en la microestructura, ya que después de haber aplicado el tratamiento térmico, también se observa que las partículas de TiC se encuentran distribuidas homogéneamente en la matriz AZ91E y mediante esta técnica no es posible percibir a simple vista si hubo algún crecimiento en la interfase entre la matriz y el refuerzo o bien la presencia de otras fases.

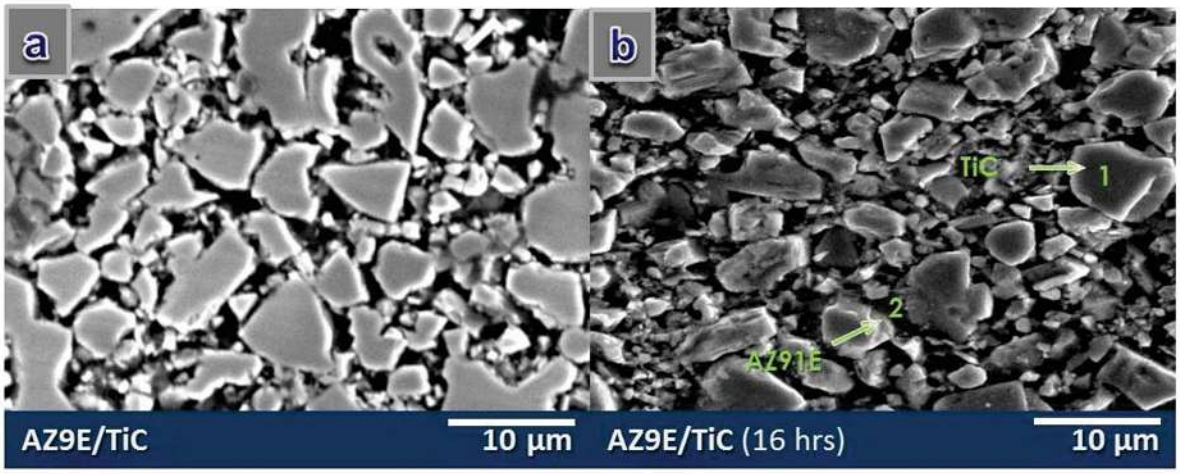

Figura 4.15 Microestructura de a) AZ91E/TiC y b) AZ91E/TiC a (413^{o}C -24 h y 168^{o}C -16 h)

En las imágenes de la figura 4.16 se muestra uno de los mapeos realizados al compósito AZ91E/TiC tratado térmicamente, donde analizando cada elemento por separado, se observa una distribución atómica similar entre el Ti y el C, lo que mantiene evidente que estos dos compuestos se encuentran combinados y se demuestra la gran estabilidad que presenta después de haber sido sometido al tratamiento térmico ya que no se aprecia otro elemento con una distribución similar a la de estos.

Por otro lado se observa la distribución atómica del Mg que se encuentra dispersa de forma homogénea alrededor de las partículas donde se concentra el Ti y el C. El Al por su parte, presenta una distribución poco similar al Mg, aunque con menor proporción ya que solo es un elemento que forma parte de la aleación AZ91E teniendo el 8-9% de concentración, también se observaron la presencia de partículas menores a 10 µm en donde existe una mayor concentración de aluminio, lo interesante de estas partículas fue que al realizar el mapeo para el O_2 su distribución atómica coincido perfectamente con la zona donde se obtuvo la mayor concentración de Al, con este análisis realizado podemos asumir que la oxidación del Al es posible después de la aplicación del tratamiento térmico, por lo que podemos afirmar la presencia de precipitados que contengan Al en combinación con O, y/o Mg, debido a las concentraciones altas de estos elementos en zonas de la microestructura del compósito AZ91E-TiC.

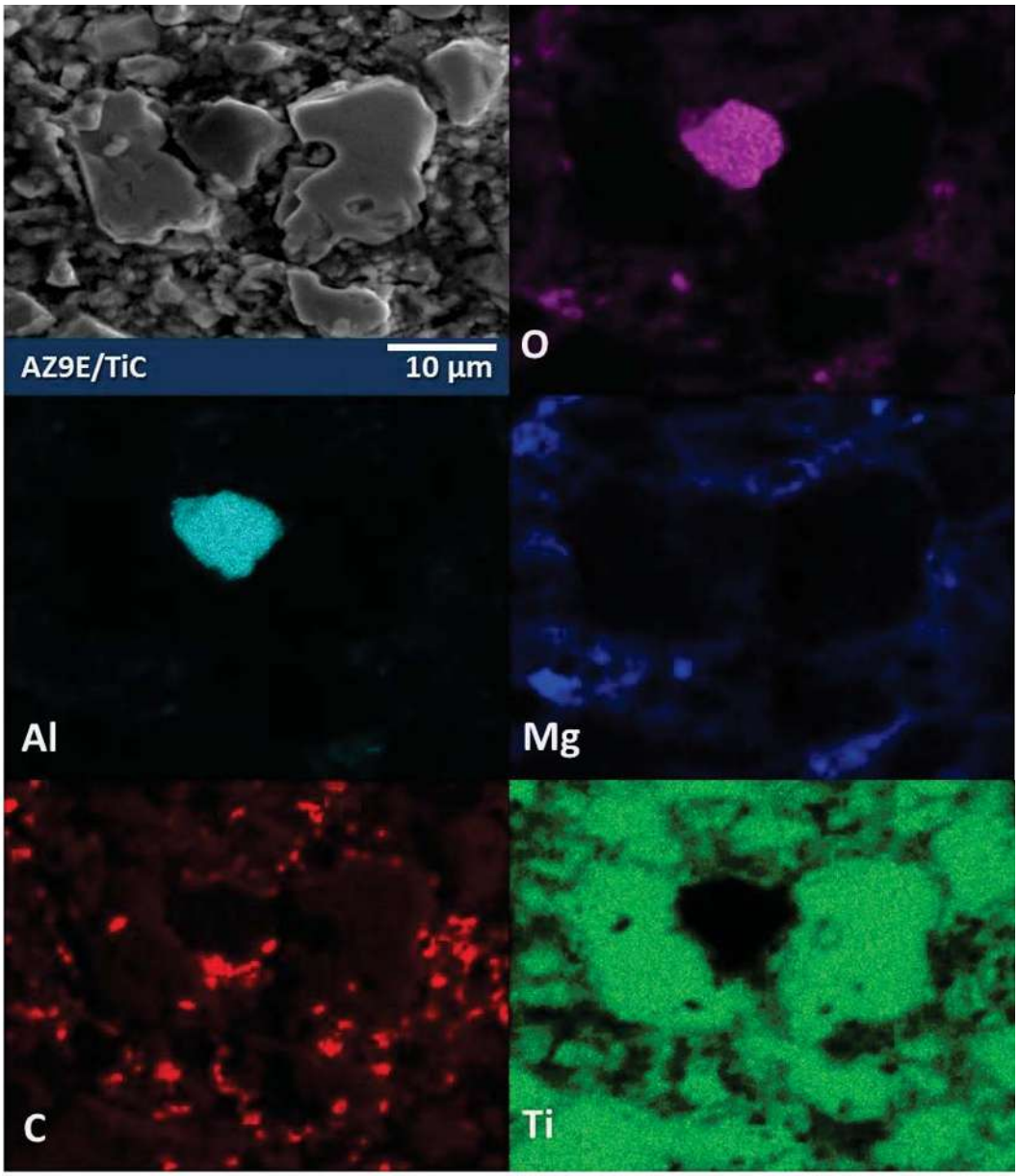

Figura 4.16 Mapeo de la distribución de los elementos principales (Ti, C, Mg y Al) presentes en el compósito AZ91E/TiC a (413^{o}C -24 h y 168^{o}C -16 h).

En la figura 4.17 se aprecia otro de los mapeos realizados al compósito, pero únicamente para observar la distribución atómica de los elementos que componen la matriz, Al y Mg, junto con la distribución del O_2. En las diferentes micrografías se aprecia en particular que estos tres elementos coincidieron con una mayor concentración en cierta zona de la microestructura, por lo que podemos afirmar que debido a la combinación de estos tres elementos, es probable la presencia de algunos precipitados que se hayan formado en la matriz, después de aplicar el tratamiento térmico. Y según el estudio termodinámico realizado es probable que se pueda tratar de la formación de una espinela con Mg, Al y O.

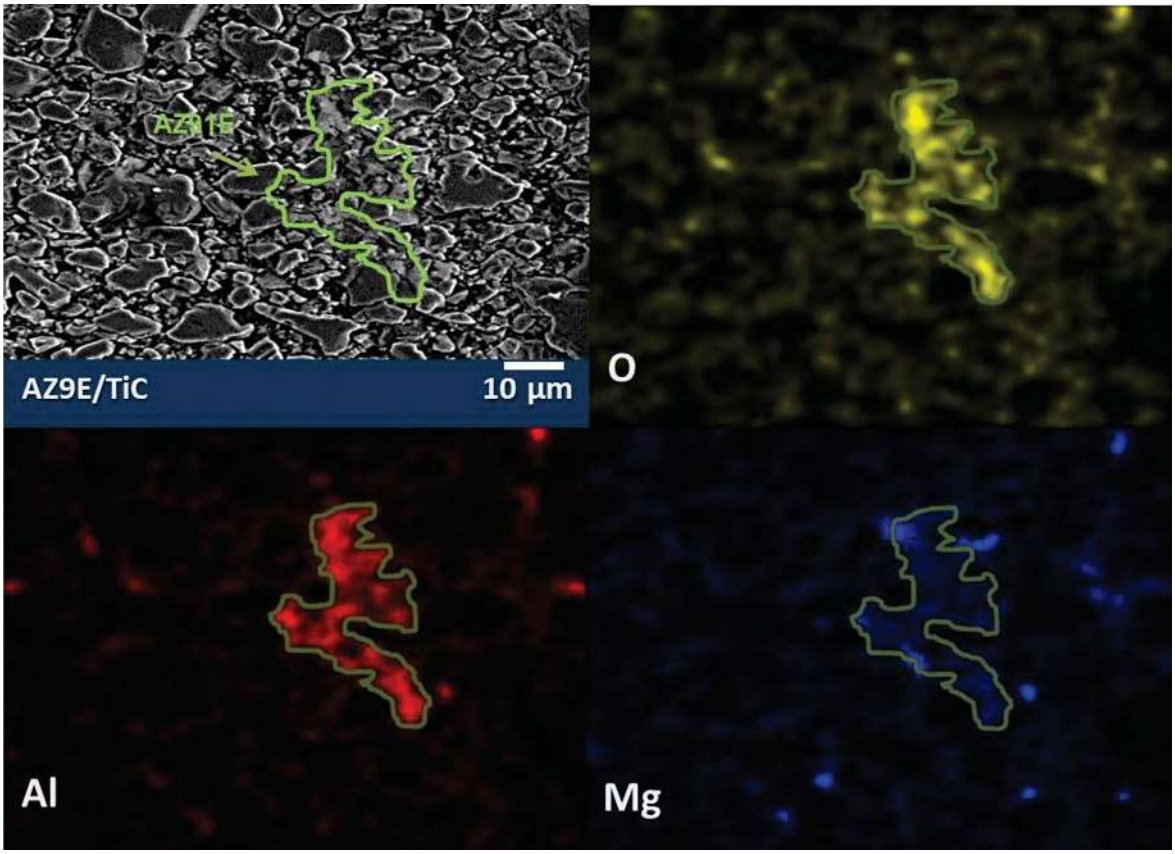

Figura 4.17 Mapeo de la distribución de los elementos (Mg y Al) que forman la fase matriz del compósito AZ91E/TiC a (413°C -24 h y 168°C -16 h).

4.4.2 Caracterización microestructual del Compósito AZ91E/TiC mediante RX

En la figura 4.18 se muestra el difractograma de rayos x del compósito AZ91E/TiC tratado térmicamente, se presenta una comparación de difractogramas a diferentes condiciones, partiendo de la primera etapa del tratamiento T6, solubilización y a dos condiciones de envejecimiento artificial. No se observa un cambio drástico en cada etapa del tratamiento térmico. No se observa la aparición de otros picos e indexaciones diferentes a las obtenidas en el difractograma del compósito sin tratamiento térmico figura 4.12. Aunque se puede observar que a 12 h de envejecido la intensidad de la fase Mg es menor y a 16 h de envejecido la fase de Mg es más intensa incluso más que el compósito sin tratamiento T6.

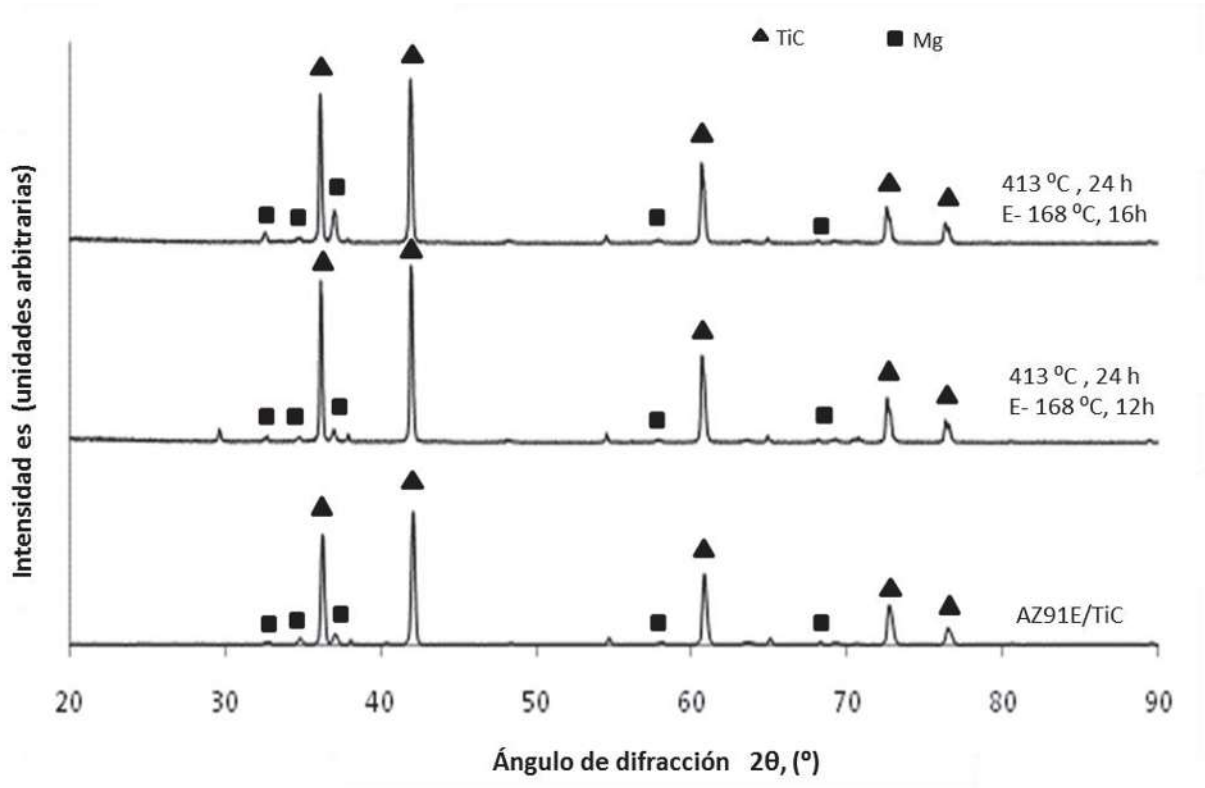

Figura 4.18 Difractograma de rayos x del compósito AZ91E/TiC tratado térmicamente

Usualmente el refinamiento de grano en la estructura del compósito, está indicado por la ampliación de la anchura del pico de difracción del Mg y en su intensidad máxima media y después de aplicar el tratamiento T6, la intensidad de la difracción de los picos Al disminuye, aunque si se aprecia Al aún después, quiere decir que el Al no ha sido plenamente disuelto en Mg, según Li et al [19], explican con los resultados de DRX obtenidos del compósito AZ91/SiC . Por otra parte ellos afirmaron que la disminución en la intensidad de la difracción del SiC se atribuye a la reducción de tamaño de partículas de SiC. Con la desaparición de los picos de Al, está claro que este ha sido totalmente disuelto en el Mg. Aunque en ocasiones la formación de la fase $Al_{12}Mg_{17}$ puede ser detectada después de la etapa de envejecimiento pero como la cantidad de $Al_{12}Mg_{17}$ es relativamente bajo y el pico más fuerte de esta fase se superpone con el pico de Mg.

Por otro lado Gu et al [81], encontraron que después de haber aplicado el tratamiento térmico de solubilización a 480^{o}C durante 1 h, la fase $Al_{12}Mg_{17}$ desaparece debido a la solidificación, en el compósito AZ91D/TiC.

4.4.3 Caracterización microestructural del Compósito AZ91E/TiC mediante MET

En el siguiente apartado se muestran los resultados mediante microscopia electrónica de transmisión de emisión de campo (TEM-PHILIPS TECNA1 F20), empleando diferentes técnicas como: microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM), la espectroscopia de energía dispersiva de rayos x (EDX) y el campo oscuro anular de gran ángulo (HAADF), con el fin de identificar las fases formadas en la interface matriz-refuerzo.

4.4.3.1. Compósito AZ91E/TiC

En la figura 4.19, se muestra una imagen de alta resolución de un segmento del compósito AZ91E/TiC, donde digitalmente se obtuvo la transformada de Fourier (FFT) y se puede observar el patrón de difracción que este forma, además también se aprecia la resolución lineal de los diferentes planos. Una vez realizada la medición de la distancia interplanar, e indexación de planos se verifica que estos corresponden a la fase TiC con una estructura cúbica centrado en las caras y una distancia interplanar calculada de 2.31Å, la cual se ajusta aproximadamente con el valor teórico de 2.30Å que se aproxima al plano (200) para la fase TiC con número de tarjeta PDF 74-1219, de la base de datos.

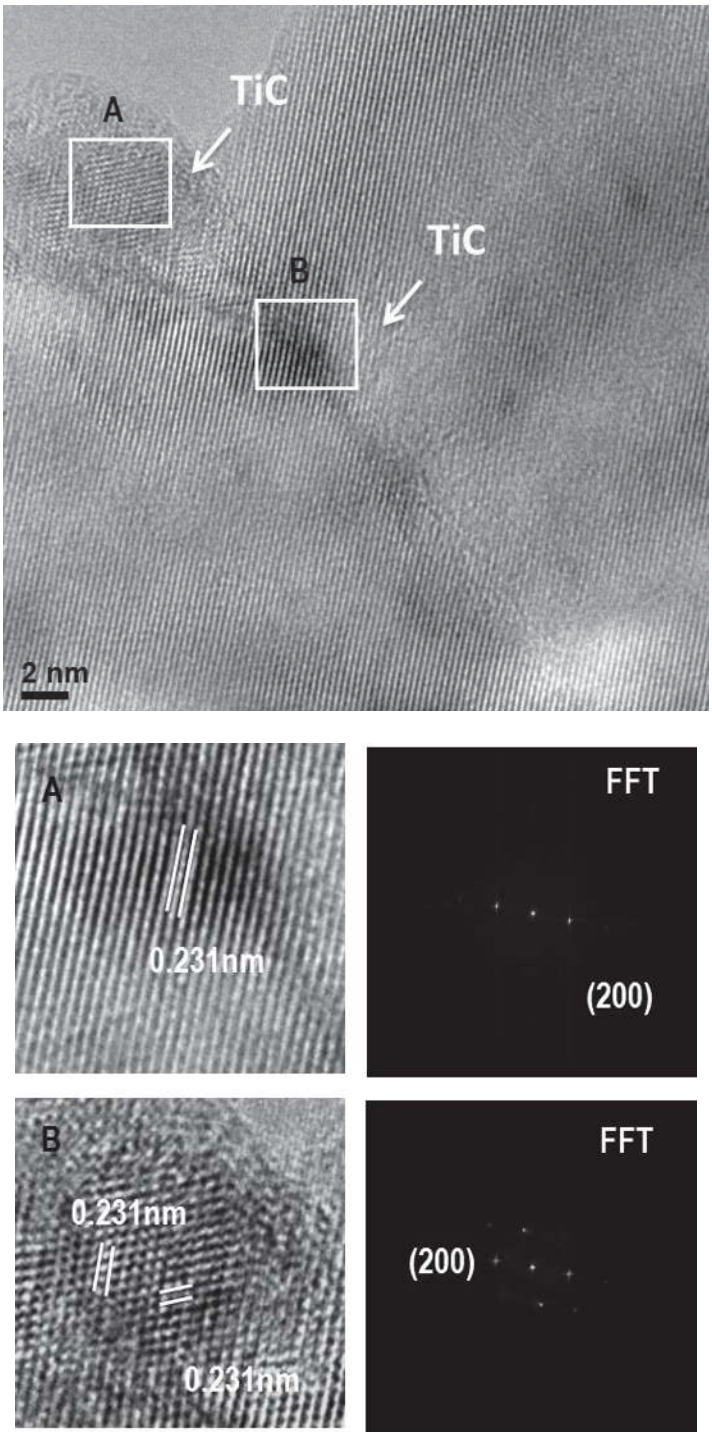

Figura 4.19 Imagen de HREM del compósito AZ91E/TiC junto con imágenes de las zonas y la transformada de Fourier.

Cabe destacar que la presencia del TiC era evidente ya que el compósito contiene el 62% en volumen de esta fase. Por otro lado se utilizó también la técnica STEM-EDS la cual permite realizar mapeos químicos de nanopartículas y muestra la distribución química de cada elemento. Para logar este análisis se utiliza la técnica STEM, la cual converge con el haz hasta un tamaño de 0.1 nm permitiendo analizar la muestra punto por punto sobre el área seleccionada.

La convergencia del haz sobre la muestra genera una dispersión electrónica de ángulo muy grande con respecto al haz central. Estos electrones dispersados a gran ángulo, son conocidos como dispersión de Rutherford, y son colectados con el detector de HAADF de campo oscuro. Así los elementos más pesados, es decir los de número atómico mayor dispersan fuertemente (mayor contraste) como lo son en este caso el Ti comparado con los elementos ligeros o bien número atómico menor (menor contraste) como el Mg, O, C, Al.

La figura 4.20 es una imagen obtenida a campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF), donde se realizó el análisis químico en dos puntos, aunque no se puede apreciar de manera clara los contrastes de los elementos contenidos en el compósito AZ91E/TiC, en el punto 1 se muestra la presencia del Mg, O, Al y Ti y en el punto dos se muestra una elevada cantidad de Mg, O y Al con una disminución de Ti, así como también la presencia del Fe y Si de los cuales son elementos de aleación en mínimas cantidades de la aleación AZ91E.

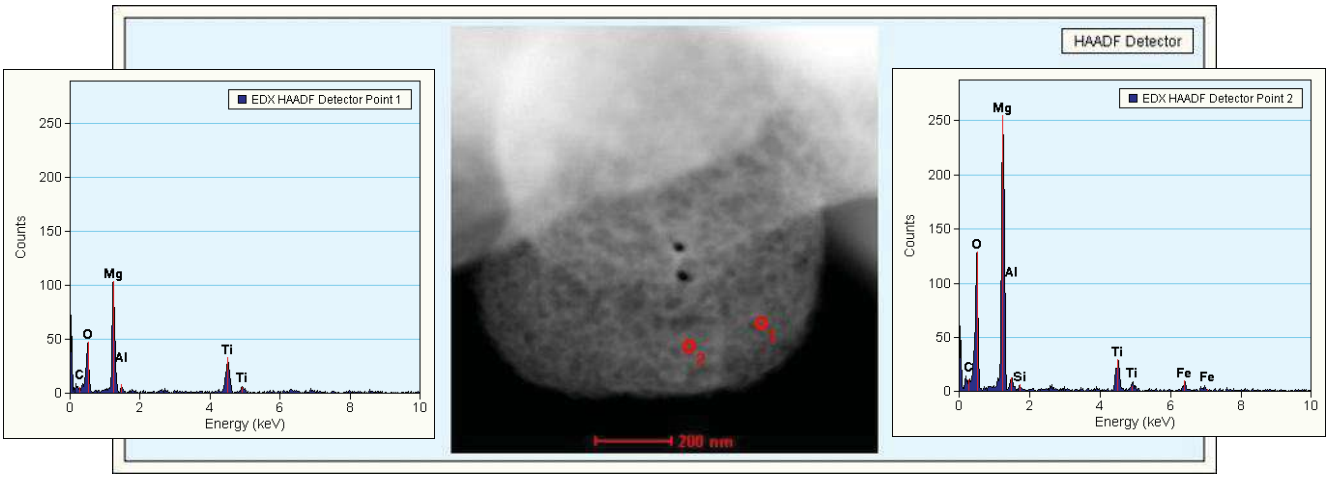

Figura 4.20 Imagen de (HAADF) del compósito AZ91E/TiC.

En la figura 4.21, se muestra una imagen de campo oscuro anular de alto ángulo, donde se realizó un análisis químico lineal y se obtuvo la concentración de estos, elemento por elemento. Siguiendo la trayectoria de la línea el Mg y el O presentaron una tendencia similar, en intensidades mayores. Lo que nos hace afirmar que el Mg y el O están en combinación formando algún precipitado el cual pudiera ser MgO.

También se puede observar la misma tendencia con el Ti y el C pero en intensidades bajas lo que nos hace afirmar que estos elementos se encuentran en combinación formando el TiC que encontrado en la figura 4.26.

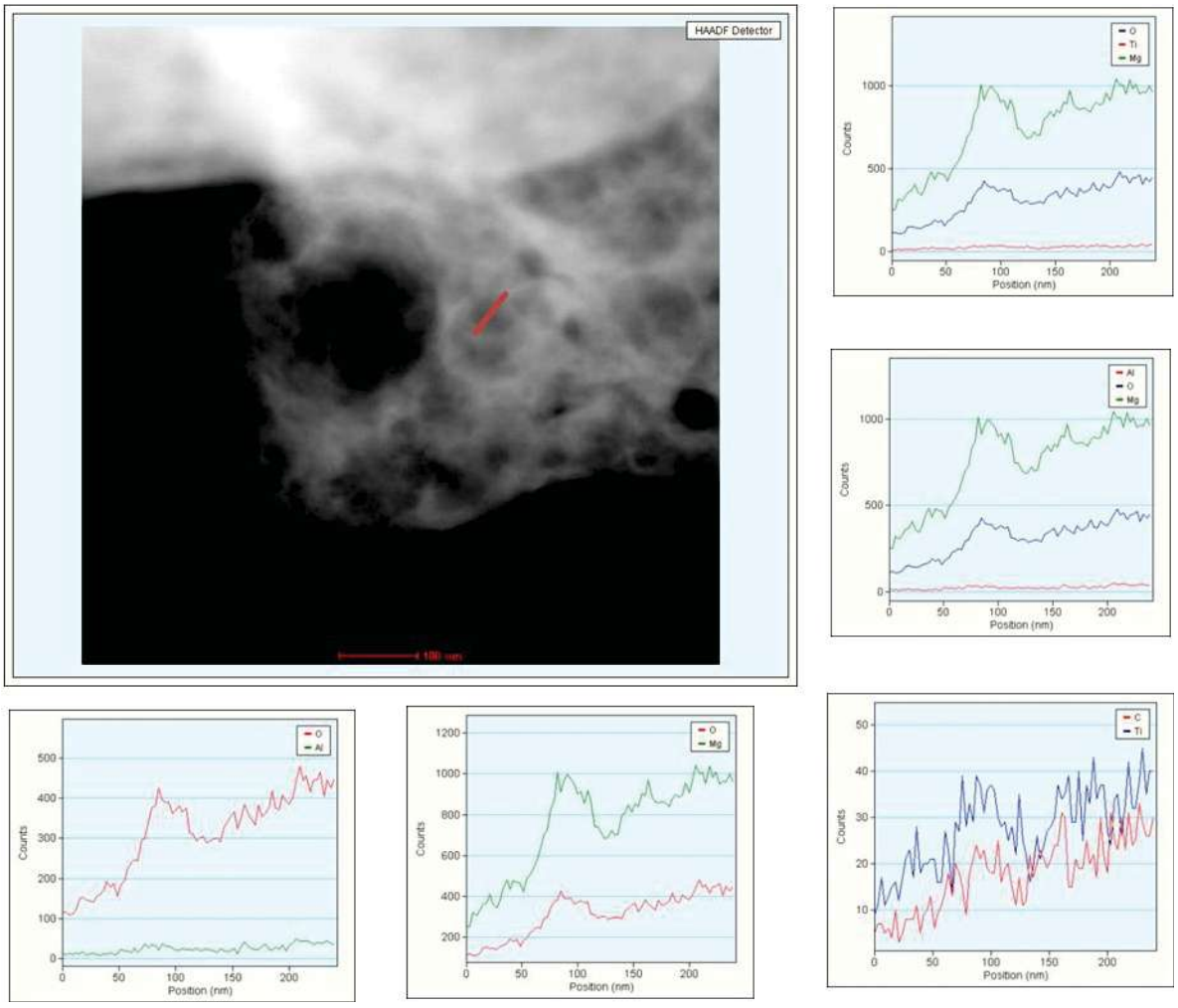

Figura 4.21 Imagen de (HAADF) del compósito AZ91E/TiC con un análisis lineal

Lee y colaboradores [75] fabricaron el compósito AZ91E/SiC, mencionado anteriormente en la figura 4.9, también realizaron estudios de la reacción interfacial de este compósito mediante MET, donde fue posible identificar la formación de la fase $MgAl_2O_4$ a través de una serie de observaciones de TEM mediante diferentes técnicas. Después una cuidadosa indexación el producto de reacción en la interface fue identificado como $MgAl_2O_4$ con una estructura cúbica y un parámetro de red a=8.081nm (valor teórico es a=8.081nm y su grupo espacial es FD3 m). Además la imagen de alta resolución del $MgAl_2O_4$ revela que la distancia interplanar entre los planos fue de 2.89 Å correspondiente al plano (220) de la red cúbica $MgAl_2O_4$ la transformada de Fourier (FFT) de la imagen de (HRTEM) de alta resolución, reveló el mismo resultado. Por lo tanto, fue posible identificar la formación de la fase $MgAl_2O_4$ a través de una serie de observaciones de TEM.

4.4.3.2. Compósito AZ91E/TiC tratado térmicamente

En este apartado se muestran los resultados obtenidos mediante imágenes de alta resolución del compósito AZ91E/TiC tratado térmicamente donde se encontró la presencia de diferentes productos de reacción.

En la Figura 4.22, se muestra una imagen mediante microscopia de alta resolución donde se obtuvieron las imágenes filtradas digitalmente así como la transformada de Fourier (FFT), una vez que se midieron las distancias interplanares y se realizó la indexación de los planos, estos resultados correspondieron a la fase Al_2O_3, con una estructura cúbica centrada en las caras, y una distancia interplanar calculada de 1.97Å, la cual se ajusta aproximadamente con el valor teórico de 1.98Å que se aproxima al plano (400) para la fase Al_2O_3 con número de tarjeta (PDF 10-0425).

Por otra parte, en la figura 4.23, se muestra una imagen de una partícula encontrada, que mediante microscopia de alta resolución, se obtuvieron las imágenes filtradas digitalmente así como la transformada de Fourier (FFT) y una vez que se midieron las distancias interplanares y analizada la indexación de los planos, los resultados corresponden a la fase $MgAl_2O_4$ con una estructura cúbica centrada en las caras, con una distancia interplanar calculada de 2.43Å, la cual se ajusta aproximadamente con el valor teórico de 2.427Å que se aproxima al plano (311) para la fase $MgAl_2O_4$, con número de tarjeta (PDF 73-1959).

También se muestra un análisis de EDX puntual mostrando la presencia del Mg con mayor intensidad así como de Al y O principalmente.

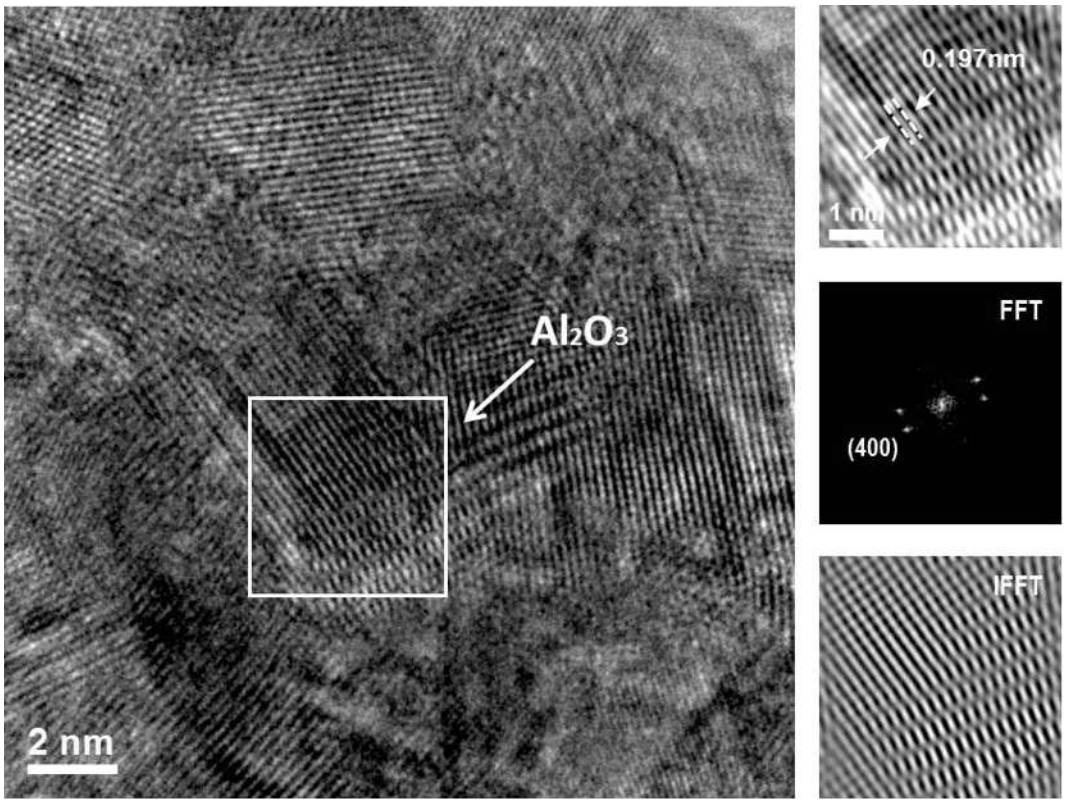

Figura 4.22 Imagen de HRTEM del compósito AZ91E/TiC junto con su imágen filtrada IFFT y la transformada de Fourier imagen FFT.

McLeod et al. [82] realizaron estudio acerca de la cinética de crecimiento de la espinela $MgAl_2O_4$, en partículas de Al_2O_3. Ellos afirman que la formación de esta espinela comienza una vez que ha disminuido la cantidad de Mg presente. Ya que a bajas temperaturas, primero se lleva a cabo la formación de MgO con el Mg inicial que se encuentre presente. La difusión del Mg es demasiado rápida como para poder controlarla. Por tanto el exceso que se tenga de Al tiende difundir a lo largo de los límites de grano fuera de la zona de reacción.

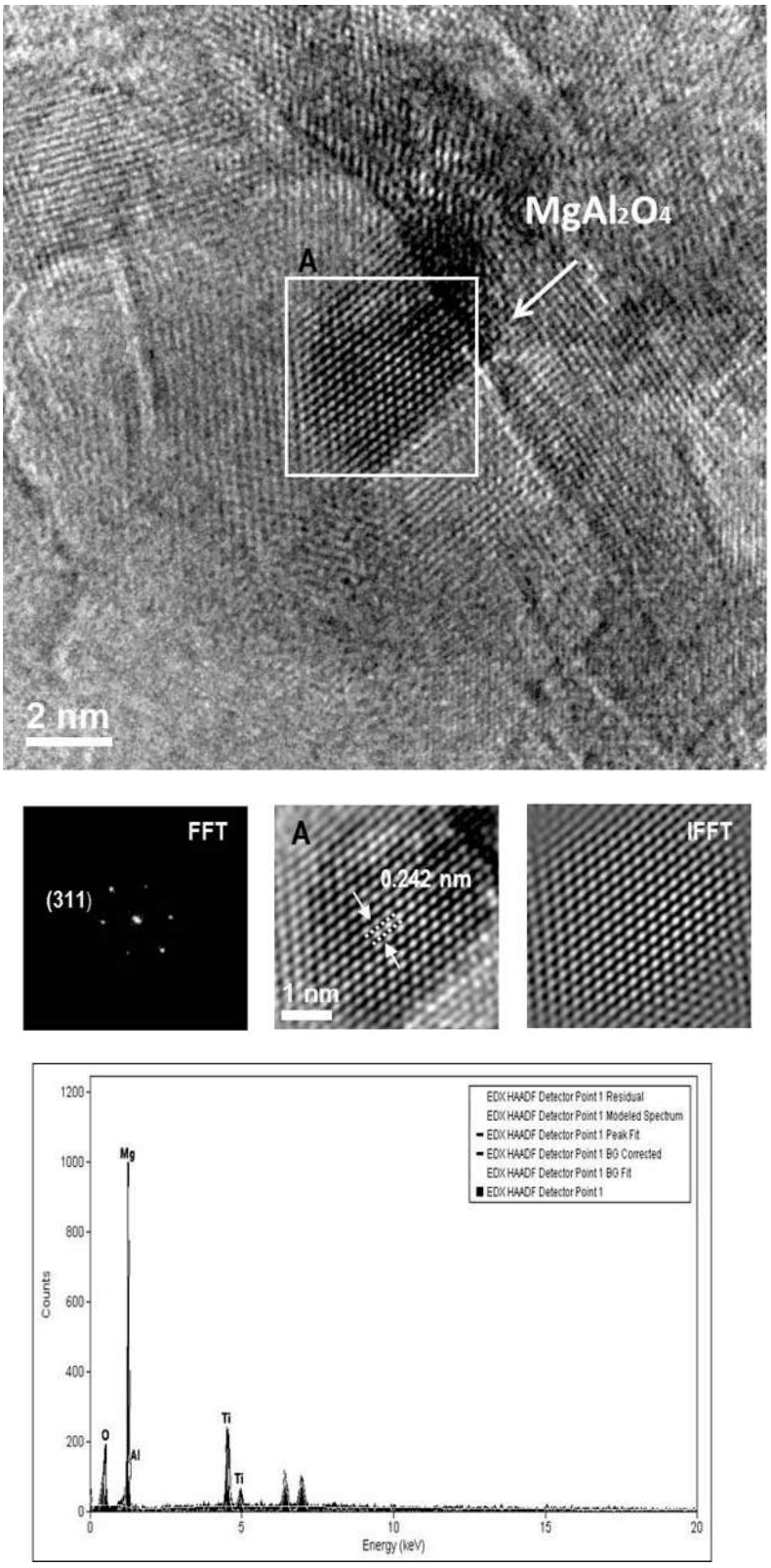

Figura 4.23 Imagen de HRTEM del compósito AZ91E/TiC junto con su imagen filtrada, así como la transformada de Fourier imagen FFT y el análisis químico puntual EDX.

En la figura 4.24, se muestra una imagen de una partícula encontrada, que mediante microscopia de alta resolución, se obtuvieron las imágenes filtradas digitalmente así como la transformada de Fourier (FFT) y una vez que se midieron las distancias interplanares y analizada la indexación de los planos, los resultados corresponden a la fase MgO, con una estructura cúbica primitiva con distancia interplanar calculada de 2.43Å = 0.243nm, las cual se ajusta aproximadamente con los valores teóricos de 2.419Å y que se aproximan al plano (111) para la fase MgO con número de tarjeta (PDF 7894248).

Kaneda et al. [83], encontraron la formación de las fases Mg_2Si y MgO como productos de reacción formados en el compósito Mg/SiCp con diferente tamaños de diámetro de partículas, fabricado mediante infiltración espontanea. Como lo han mostrado diferentes estudios realizados a los compósitos con matriz de aleaciones de Mg o bien Mg puro, la formación del MgO resulta siempre evidente.

Por otra parte, el comportamiento del Mg como matriz en los compósitos es muy diferente al comportamiento del Al en la interface, esto se debe a la elevada reactividad del Mg. Por otro lado factores como la temperatura y el tiempo de producción de los compósitos fabricados mediante el método de infiltración son superiores y prolongados en comparación con otros métodos de fabricación, lo que ocasiona que exista la posibilidad de tener una severa reacción en la interface, especialmente cuando los elementos son muy reactivos, tal es el caso del Mg, originando una serie de productos interfaciales entre los cuales, la formación de oxidos será la mas probable, aun dependiendo las condiciones de atmosfera manejadas [75].

Según el estudio termodinámico realizado anteriormente es posible la formación del MgO así como también la formación de la Al_2O_3, por lo que una vez formado estas dos fases, y después de un tiempo prolongado de tratamiento térmico, puede ocurrir la formación de la espinela $MgAl_2O_4$ como etapa final.

Por otro lado no se mostró evidencia de ningún intermetálico como Al_3Ti o Ti_3Al, así como de ningún Al_4C_3 los cuales son responsables de afectar las propiedades mecánicas ya que tiene son compuestos que poseen alta dureza, lo que los hace ser frágiles y su formación debilitaría la unión de la interface matriz-refuerzo.

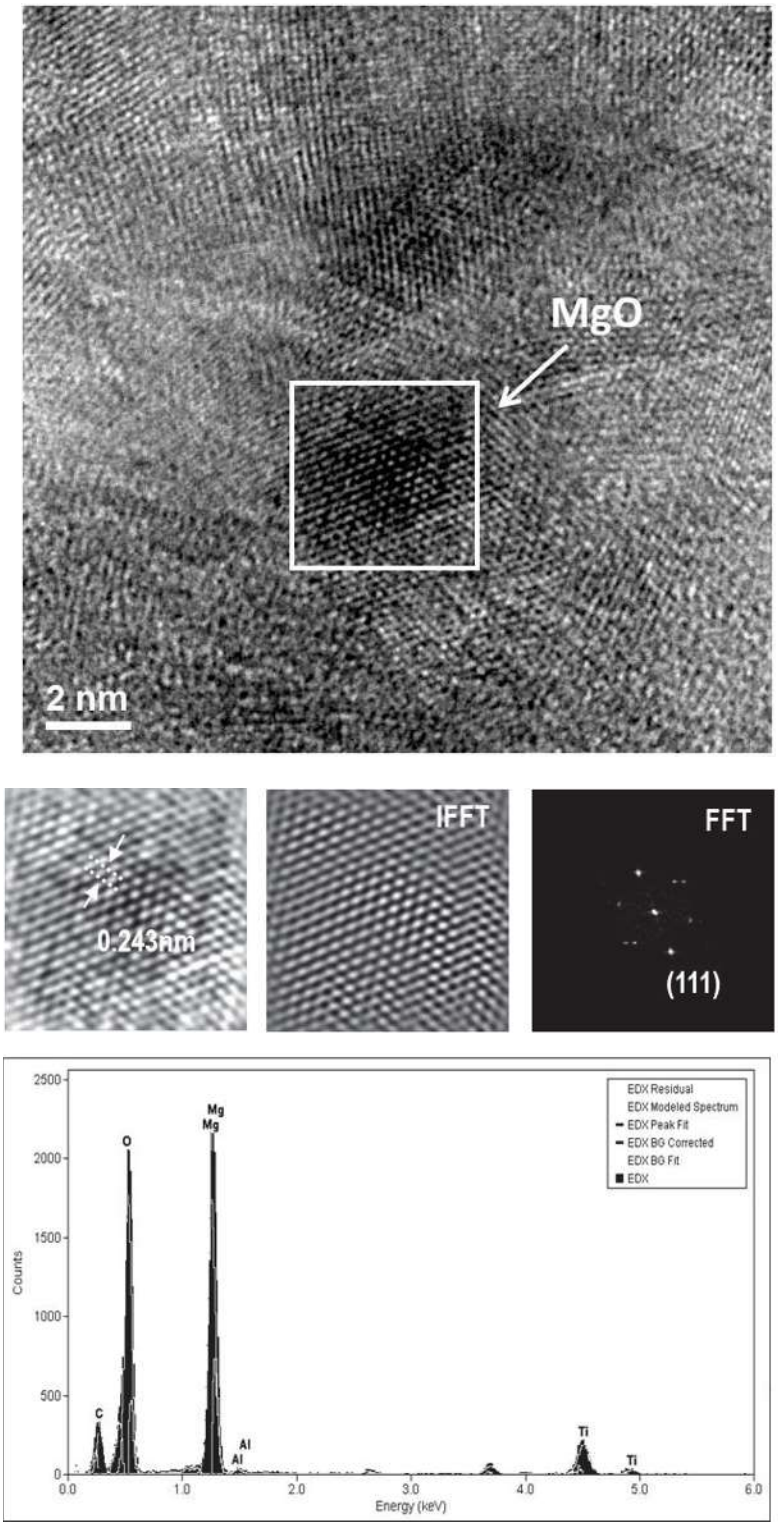

Figura 4.24 Imagen de HRTEM del compósito AZ91E/TiC junto su imagen filtrada, así como la transformada de Fourier imagen FFT y el análisis químico puntal EDX.

4.5 EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS

En la siguiente sección se presentan los resultados de las propiedades mecánicas, dureza y módulo de elasticidad, evaluadas al compósito AZ91E/TiC antes y después de aplicar el tratamiento térmico T6.

El aumento y /o disminución de las propiedades mecánicas de un compósito puede ser atribuido al refinamiento del grano, distribución homogénea del refuerzo y a la presencia de precipitados intermetálicos pequeños [19].

4.5.1 Evaluación del módulo de elasticidad

4.5.1.1. Compósito AZ91E/TiC

En la tabla 4.2, se muestra el resultado obtenido de la evaluación del módulo elástico del compósito AZ91E/TiC, este valor fue medido a través de una prueba no destructiva. A su vez se incluye una serie de valores obtenidos de investigaciones anteriores a diferentes compósitos que emplearon TiC como refuerzo y de aleaciones con Mg y Al. Al realizar una comparación del valor experimental obtenido del modulo de elasticidad del compósito AZ91E/TiC, es mayor al de la aleación monolítica AZ91E, esto es debido a la adición del refuerzo cerámico que posee un valor elevado de modulo de elasticidad y es responsable de tal incremento en el compósito, por otro lado, esta propiedad también se ve favorecida con el aumento del contenido volumétrico del refuerzo [24], donde el origen de tal beneficio se debe a la fuerza del enlace atómico tipo iónico o covalente presente en los materiales cerámicos, dicho enlace proporciona mayor rigidez a la estructura en comparación con el enlace metálico.

Por otra parte también se observa que el valor del módulo de elasticidad del compósito AZ91E/TiC, es 20.1% mayor respecto al valor experimental del compósito Mg/TiC y tan solo un solo un 4.7% menor al valor de compósito Al/TiC que contiene aluminio puro como matriz, dicha observación conlleva a exponer que tal valor dependerá principalmente del contenido volumétrico del refuerzo y de la matriz por consecuencia, y

a su vez es claro observar que la presencia de Al en la aleación de Mg aporta un ligero incremento en el valor del modulo de elasticidad ya que posee un valor mayor que el Mg en su estado puro.

Tabla 4.2 Comparación del módulo de elasticidad con respecto a compósitos similares

Sistema	**Valor experimental Módulo Elástico (GPa)**	**Halpin-Tsai Módulo elástico (GPa)**
AZ91E	44	---
Al/TiC, 56%TiC[22]	170	---
Mg/TiC, 56%TiC[22]	129.5	---
AZ91E/ 63%TiC	162*	189**

*Valor obtenido, **Valor calculado anexo

Por otro lado, con el fin de comprobar que tan preciso fue el valor obtenido experimentalmente con respecto a la teoría, del modulo de elasticidad del compósito AZ91E/TiC, se realizó el cálculo del módulo elástico, mediante un modelo matemático reportado en la literatura utilizado para predecir las propiedades mecánicas de un compósito.

En este caso se realizo el calculo del módulo de elasticidad, para materiales compuestos de matriz metálica reforzados con partículas, empleando el modelo Halpin-Tsai [19,84] el cual, reproduce con buen acierto los resultados experimentalmente obtenidos en la medición del módulo elástico, eso se debe a que el modelo considera un factor geométrico de las partículas sobre esta propiedad. Además como lo indican sus fórmulas, se puede observar, que el módulo de elasticidad, en este caso está en función del módulo de elasticidad de la matriz de Mg y del TiC, así como el porcentaje del volumen de TiC, donde al aumentar el valor de Ep (módulo de elasticidad del refuerzo) o Vp (módulo de elasticidad de la matriz), dará lugar a un aumento en el módulo de elasticidad del compósito.

El modelo Halpin-Tsai, toma en cuenta la geometría del refuerzo y se calcula mediante las siguientes fórmulas [84]:

$$E_C = \frac{E_M(1+2SqV_p)}{1-qV_p} \qquad (4.9)$$

$$q = \frac{(E_p/E_M)-1}{(E_p/E_M)+2S} \qquad (4.10)$$

$$S = 2 + 40{V_P}^{10} \qquad (4.11)$$

Donde Ec, E_M, Ep, corresponden al módulo de elasticidad del compuesto, matriz y del refuerzo en forma de partícula respectivamente, Vp a la fracción en volumen del refuerzo en forma partícula y S es el factor de forma para partículas esféricas, el cual no tiene bases científicas ni se relaciona con algún material en particular o propiedad geométrica pero se usa para describir la influencia de la geometría de la fase refuerzo sobre una propiedad determinada.

El valor obtenido de este calculo se muestra en la tabla 4.2, el cual es 14.3% mayor al valor experimental esto puede deberse a que el método teórico no toma en cuenta factores como la distribución de la matriz en el refuerzo del compósito además de la variación de tamaño y forma de las partículas del refuerzo que se tiene, los cuales interfieren en los valores de las propiedades mecánicas.

4.5.1.2 Compósito AZ91E/TiC tratado térmicamente

Por otra parte, se realizó la medición del módulo de elasticidad del compósito después de la aplicación del tratamiento térmico T6 a 413°C durante 24h en la etapa de solubilización a diferentes temperaturas (216°C y 168°C) y tiempos (6h, 12h, 16h) de envejecido artificial con el de observar su efecto en las propiedades mecánicas del composito AZ91E/TiC.

En la figura 4.25 se muestra una gráfica de los valores obtenidos del módulo de elasticidad del compósito AZ91E/TiC después de aplicar el tratamiento térmico T6 a diferentes temperaturas de envejecido. Esta gráfica muestra una comparación de la tendencia que presentaron estos valores, a las dos diferentes temperaturas de envejecido de 168°C y 216°C. Como podemos observar, ambas temperaturas revelan una tendencia similar, donde inicialmente se aprecia un incremento progresivo del valor del módulo de

elasticidad del compósito AZ91E/TiC con respecto al incremento del tiempo de envejecido artificial aplicado, hasta obtener un valor máximo del módulo elástico a 12 horas de tratamiento y finalmente, se observa una disminución del módulo de elasticidad al aumentar el tiempo de envejecido a 16 horas.

Enfocándonos tendencia de la línea de 168°C de envejecido artificial, es posible observar tal incremento progresivo del valor del módulo de elasticidad del compósito AZ91E/TiC conforme aumenta el tiempo de envejecido, teniendo un valor de 162 GPa del módulo de elasticidad del compósito sin tratamiento térmico, hasta llegar a un valor máximo del módulo de elasticidad del compósito tratado térmicamente a 12 horas de envejecido de 178 GPa, dando como resultado un incremento del 9% del valor del módulo elástico del compósito al ser tratado térmicamente a esas condiciones. Finalmente siguiendo la misma línea a 186°C, después de haber obtenido un valor máximo promedio del módulo de elasticidad, se observa una que hay una disminución del 2.8% de este valor después de haber aumentado 4 horas mas el tiempo de envejecido, obteniendo un valor final de 173 GPa.

Por otro lado, siguiendo la tendencia de la línea a 216°C, se aprecia un fenómeno similar sólo que los valores del módulo de elasticidad son menores a los obtenidos a 168°C a diferentes tiempos de envejecido. En este caso se observa que el incremento del valor del módulo elástico del compósito AZ91E/TiC sin tratratamiento térmico hasta el valor máximo de módulo de elasticidad después de ser tratado térmicamente a 12 horas, fue desde los 162 GPa a 173 GPa, lo que significa, que se logró un incremento del 6.36% en el módulo de elasticidad del compósito después de aplicar el tratamiento térmico T6 a esas condiciones.

Sin embargo, después al aumentar el tiempo de envejecido por 4 horas mas, el valor máximo del modulo de elasticidad del compósito disminuyo hasta 170 GPa representando el 1.7 % del valor máximo, esta disminución se puede deber a que existe un sobreenvejecido a esas condiciones, lo que origina un crecimiento de partícula excesivo y aparición de precipitados que ocasionen tensiones severas en la unión interfacial matriz-refuerzo, un efecto similar lo observaron Wang et al. [85] fabricaron el material compuesto AZ91D/$Al_{18}B_{4O33}$w mediante squeeze casting con 30% de volumen de refuerzo.

Aplicaron el tratamiento térmico de solubilización a 410 °C durante 4 días en atmosfera de argón y un envejecido a 170°C y finalmente evaluaron las propiedades mecánicas. Los resultados obtenidos mostraron que en la resistencia a la flexión disminuyo de 591 MPa hasta 536MPa después al haber incrementado el tiempo de envejecido de 32horas a 96

horas, ellos explican que esta disminución se debió al sobreenvejecido ocurrido a 96 horas, el cual ocasiona un deterioro en la microestructura, y por consecuencia en las propiedades mecánicas, a esas condiciones ellos encontraron mediante técnicas de MET, la formación de una capa de precipitados con grosores de mas de 100nm completamente separados de la fase α de la aleación AZ91 en la interfase matriz –refuerzo. Ellos afirman que estos precipitados son los causantes del debilitamiento de la unión matriz-refuerzo y por consecuencia el inicio de fracturas debido a tensiones múltiples que sufre la microestructura en esta región.

Por otro lado, en lo que respecta al compósito AZ91E/TiC resulta evidente afirmar que la aplicación del tratamiento térmico T6 es benéfica en estas condiciones para aumentar las propiedades del compósito AZ91E/TiC. Se observa claramente que a 168°C de envejecido, el valor máximo obtenido del módulo de elasticidad fue 2.7% mayor al valor máximo obtenido a 219°C de envejecido, por lo que podemos afirmar que las condiciones a 168°C y 12 horas de envejecido artificial son la mejores condiciones para aumentar en 9% la propiedades de compósito AZ91E/TiC, según los resultados obtenidos.

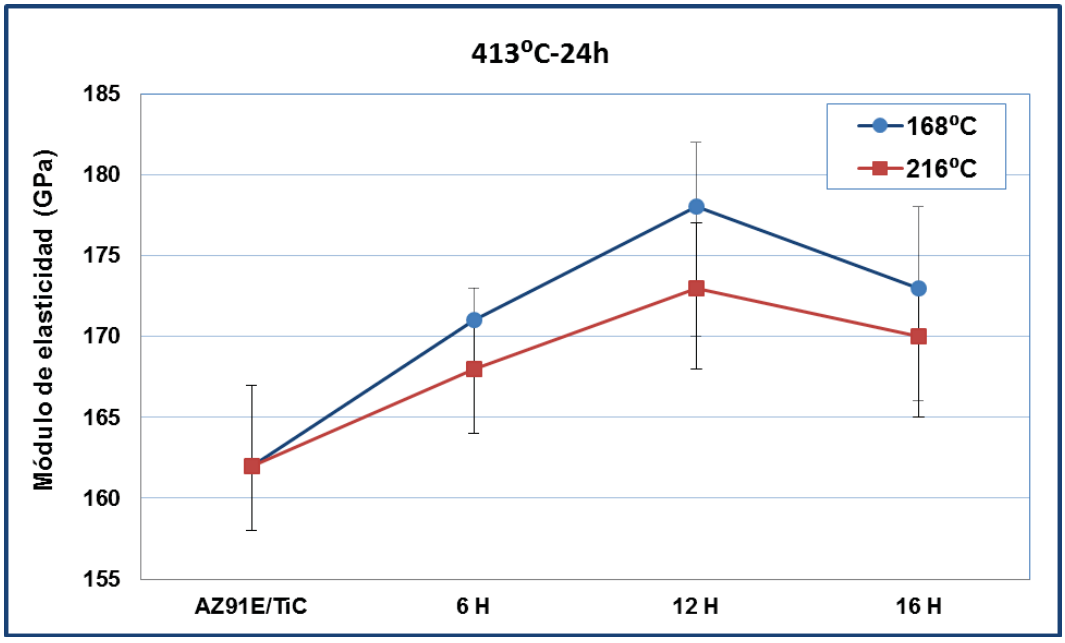

Figura 4.25 Módulo de elasticidad del AZ91E/TiC-T6 a diferentes temperaturas de envejecido

4.5.2. Evaluación de la dureza

4.5.2.1 Compósito AZ91E/TiC

La dureza del compósito AZ91E/TiC, fue medida mediante un ensayo de dureza vickers utilizando una carga de 20Kg. La tabla 4.3 muestra el valor promedio obtenido de la dureza vickers del compósito AZ91E/TiC, donde no se observó una diferencia significativa en la desviación estándar lo cual comprueba la distribución homogénea de la fase de relleno y la reproducibilidad en la fabricación de los compósitos. El introducir una fase dura como el TiC incrementa la resistencia a la penetración de la superficie metálica, este efecto se corrobora al comparar el valor de dureza del compósito AZ91E/TiC con compósitos que poseen diferente contenido de refuerzo, donde nuestro compósito presentó una dureza superior.

Tabla 4.3 Comparación de los valores de dureza vickers con respecto a compósitos similares

Sistema	**Dureza (Vickers)**
Al/TiC, 56%TiC[22]	223
Mg/TiC, 56%TiC[22]	187
Az91E/TiC, 62%TiC	316

Por otro lado en la figura 4.26 se muestra una gráfica de los valores obtenidos de dureza vickers y resistencia a la tensión de la aleación monolítica AZ91 y algunos diferentes compósitos formados con dicha aleación. Se puede observar de manera evidente que la dureza obtenida en los compósitos formados es mayor a la dureza de la aleación monolítica. Por otro lado el compósito que presento el rango de valores más alto de dureza Hv fue el compósito Ti(C,N)15%/AZ91.

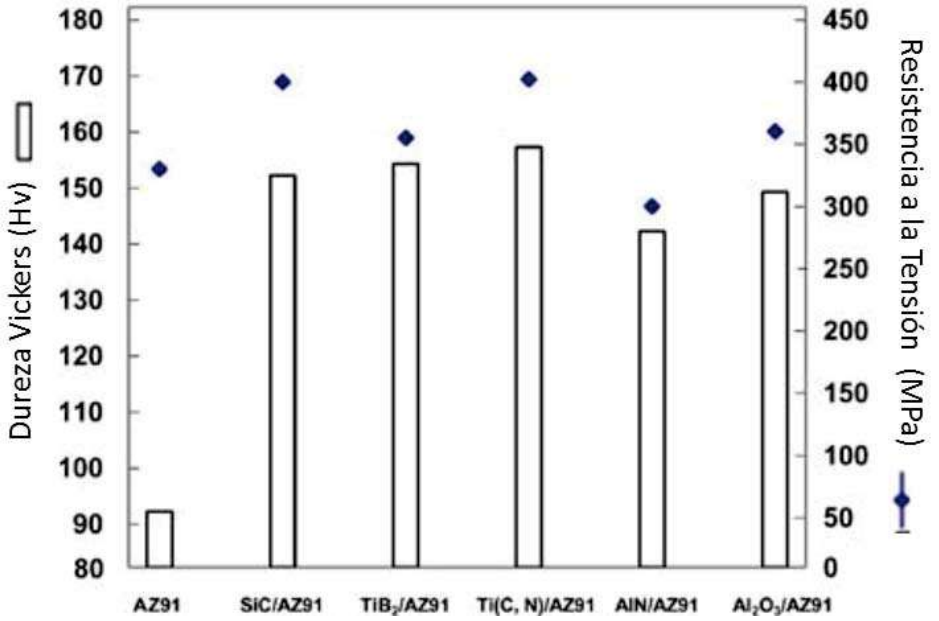

Figura 4.26 Gráfica de resistencia y dureza de la aleación AZ91 reforzada con diferentes partículas [24].

Ye et al., [24], explican que esto es debido a que finas y duras partículas que forman la fase del refuerzo, encuentran dispersas en la matriz, y bloquean de manera drástica el movimiento de las dislocaciones fortaleciendo de esta manera el material, por otro lado, explicaron que la causa por la cual el compósito AZ91/AlN obtuvo los valores más bajas de la dos propiedades mecánicas evaluadas, es atribuido a la excesiva reacción química que ocurre entre la interfase, o bien la distribución de los diferentes tamaños de partícula y las condiciones de mojado.

Por lo tanto, contenido de refuerzo así como el tamaño de sus partículas y la reacción interfacial son factores determinantes para la dureza. El alto grado de compatibilidad entre las propiedades térmicas y mecánicas y la buena mojabilidad entre las aleaciones de la matriz y la fase secundaria que se llegara a formar, aparentemente conduce a tener deformación cooperada y una interface fuerte, entre la matriz y su refuerzo.

4.5.2.2 Compósito AZ91E/TiC tratado térmicamente

En esta sección se muestran los resultados obtenidos de dureza Vickers del compósito después de la aplicación del tratamiento térmico T6, a 413°C de temperatura de solubilización durante 24 h, a diferentes temperaturas y tiempo de envejecido.

En la figura 4.27 se muestran los resultados obtenidos de la dureza vickers del compósito tratado térmicamente a 168°C y a 216°C, con un envejecido de 6, 12 y 16 horas respectivamente.

Primeramente si observamos la tendencia de la línea de 168°C, podemos apreciar que hubo un incremento de la dureza del 12.7% del compósito AZ91E/TiC, después de aplicar el tratamiento térmico T6 a 168°C de envejecido, así mismo, se obtuvo un valor máximo de 362Hv a 12h. Sin embargo, al aumentar el tiempo de envejecido por 4 horas más hubo una disminución este valor hasta 349Hv.

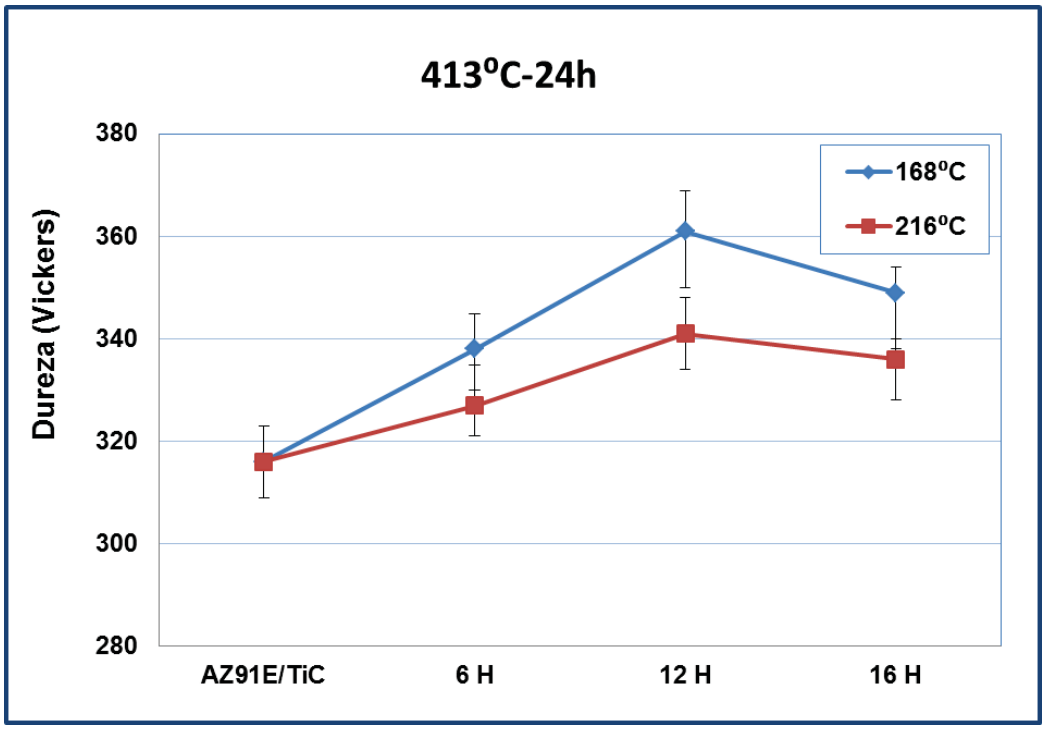

Figura 4.27 Dureza Vickers del AZ91E/TiC-T6 a diferentes temperaturas de envejecido

Por otro lado, se muestra la tendencia de los resultados de la dureza vickers del compósito AZ91E/TiC envejecido a 216^{o}C a 6, 12 y 16 horas, donde podemos observar que también hubo un ligero incremento de dureza del compósito después de aplicar el tratamiento térmico siendo este del 7.34%, aunque no se muestra un cambio tan significativo con respecto a 168^{o}C, se obtuvo un valor máximo de 341Hv a 12h, disminuyendo este valor hasta 336Hv al aumentar el tiempo de envejecido por 4 horas más.

Finalmente haciendo una comparación entre las dos diferentes temperaturas en la etapa de envejecimiento de 168^{o}C y 216^{o}C, podemos observar que en ambas temperaturas la dureza vickers del compósito incremento con la aplicación del tratamiento T6, presentando una tendencia similar, logrando un máximo valor promedio de dureza, para un tiempo de 12 horas y disminuyendo a 16 horas de envejecido, aunque el incremento no es significante, al mismo tiempo, se observa claramente que a 168^{o} C se obtuvieron mejores resultados con respecto a 216^{o} C, por lo que podemos afirmar que la mejores condiciones se dan a 168^{o} C con 12 h de envejecido.

Por otra parte una vez evaluado el módulo de elasticidad y la dureza Vickers, en el compósito AZ91E/TiC, cabe destacar que hubo un incremento en ambas propiedades des pues de aplicar el tratamiento térmico T6, así como un decremento de ambas propiedades después un envejecido de 12 horas, esto se puede explicar de la siguiente manera. El cambio de propiedades en el tratamiento térmico, es causado por la solución y precipitación de fases duras como también está determinado por la solubilidad sólida del Al en el Mg, por lo que las propiedades finales del compósito dependerán del tamaño y distribución de las partículas precipitadas y a su vez de la temperatura donde ocurra dicha precipitación. El tratamiento de envejecido en este caso, permite que se produzca un precipitado coherente, el cual es un obstáculo poderoso para el movimiento de las dislocaciones, debido a la gran distorsión elástica de la matriz alrededor de las partículas del precipitado que interactúan fuertemente en el campo de esfuerzo de las dislocaciones [86, 87].

Por otro lado, el principal riesgo en este tratamiento de envejecido es dejar crecer el tamaño del precipitado que se llegue a formar, ya que esto, ocasiona una disminución en las propiedades mecánicas. Por lo tanto, en el compósito AZ91E/TiC, donde el valor del módulo elástico así como el de dureza vickers disminuyó después de aumentar 4 horas más el tratamiento térmico, por lo que es probable que haya habido un aumento del

tamaño de los precipitados formados, los cuales ocasionaron la disminución de ambas propiedades, después de haber obtenido su máximo valor.

Es importante señalar que a pesar del tiempo que se le dio de tratamiento térmico al compósito no se tiene evidencia de un crecimiento en fracción volumen de la zona interfacial.

Por otra parte si la formación de estos precipitados es consecuencia de la aplicación de un tratamiento térmico, y estos pueden inhibir sustancialmente el movimiento de las dislocaciones en los compósitos, el incremento de volumen de la formación de estos precipitados puede también disminuir algunas otras propiedades, como la resistencia a la fractura. Esto ocurrió en un estudio efectuado por Huang et al. [86], donde realizaron un tratamiento térmico al compósito SiCp/Al‑Cu‑Mg, con 40% de SiC y evaluaron las propiedades mecánicas. Ellos modificaron el tiempo y la temperatura de envejecido, encontrando que al aumentar la temperatura de envejecido, la velocidad de nucleación y de difusión de los átomos incrementa provocando un endurecimiento acelerado en la matriz lo que ocasiona la inevitable disminución de la resistencia a la fractura.

También encontraron que al aumentar el tiempo de envejecido, la resistencia a la fractura disminuyó debido al incremento de la fracción volumétrica de los precipitados formados en la interfase. Ellos explican que una gran fracción de volumen de precipitados genera geométricamente un gran número de dislocaciones que llegando a nivel crítico ocasiona la fractura del material mucho antes de la deformación y una vez que los átomos de soluto en exceso reaccionan totalmente, la etapa de crecimiento de los precipitados se termina, en ese momento el límite de elasticidad alcanza su valor máximo y la resistencia alcanza el valor mínimo. Y después la fracción de volumen de los precipitados se mantendrá constante, el tamaño de estos aumentará al aumentar el tiempo de envejecido a través de la disolución de los precipitados más pequeños [86].

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

En el presente capitulo se describen las conclusiones obtenidas de la fabricación del compósito AZ91E/TiC, utilizando la aleación de magnesio AZ91E (90%Mg-9%Al-1%Zn), como matriz y el TiC como refuerzo, mediante la técnica de infiltración espontánea. Dichas conclusiones son el resultado de la caracterización microestructural, tratamiento térmico y evaluación mecánica realizado previamente.

- Mediante a técnica de infiltración espontánea, a 950 °C, durante 24 minutos, en atmosfera de argón, utilizando la aleación de magnesio AZ91E como matriz, fue posible fabricar el compósito AZ91E/TiC, obteniendo un alto contenido de refuerzo cerámico (62% en volumen).

- La microestructura del compósito AZ91E/TiC se caracterizó por tener una distribución homogénea de las partículas de TiC dispersas en la matriz metálica AZ91E. Mediante rayos X fue posible identificar las fases α-Mg y el TiC, mismas que forman parte de la estructura del compósito. Por otra parte no se evidenció la presencia de otros precipitados.

- El estudio termodinámico del sistema AZ91E/TiC, mostró que existe gran competencia entre la formación de los productos de reacción. Primeramente indicó que la formación del MgO es evidente, dada la alta reactividad del Mg en presencia de O_2 y tomando en cuenta oxidación del TiC. Por otra parte, también indicó que a 950°C, la formación de Al_2O_3 y $MgAl_2O_4$ es posible, siendo esta ultima producto de reacción del MgO en presencia de Al_2O_3. Finalmente, la probabilidad de formación de Al_4C_3 y Al_3Ti resulto ser casi nula, mostrando los valores más pequeños de ΔG.

- Se identificó la presencia de nanopartículas de MgO, Al_2O_3 y $MgAl_2O_4$ como productos interfaciales homogéneamente dispersos en el compósito AZ91E/TiC después de la aplicación del tratamiento térmico T6, mediante microscopía electrónica de transmisión.

- La introducción de una fase dura como el TiC en la aleación monolítica incrementó las propiedades mecánicas de la superficie metálica, donde la dureza obtenida del compósito AZ91E/TiC fue 316 Hv, que es mayor a la dureza de la aleación monolítica. Por otra parte, un fenómeno similar se observo en el modulo de elasticidad del compósito obteniendo un valor de 162 GPa.

- Después de aplicar el tratamiento térmico T6 a 416°C de solubilización y 168°C de envejecido a 12 horas, al compósito AZ91E/TiC,, se obtuvo un incremento del 12.7% en la dureza, con un valor máximo de 326 Hv,, siendo estas condiciones la mejores del tratamiento térmico aplicado. Dicho incremento es atribuido a la formación de precipitados en la interface los cuales inhiben el movimiento de las dislocaciones en el compósito. Sin embargo, al aumentar el tiempo de envejecido por 4 horas más, la dureza disminuyo hasta 349 Hv, lo que puede deberse a un incremento de la fracción volumétrica de los precipitados, que ocasiona un debilitamiento de la unión matriz-refuerzo y por consecuencia el inicio de fracturas debido a tensiones múltiples que sufre la microestructura en esa región, dando pie a un sobreenvejecido.

- Por otra parte, el efecto del tratamiento térmico fue similar al evaluar el módulo elástico del compósito AZ91E/TiC, a 416°C de solubilización y 168°C de envejecido por 12 horas donde se obtuvo un incremento del 9% con un valor máximo de 178 GPa. Después se observó una disminución del 2.8% de este valor, a 16 horas de envejecido obteniendo un valor final de 173 GPa.

RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS

Es importante puntualizar que con los estudios realizados hasta ahora, se ha demostrado el potencial que tienen las aleaciones de magnesio como matriz metálica en los compósito, sobre todo empleando la técnica de infiltración espontánea, por tanto, existen muchas pruebas adicionales que se recomiendan para trabajos futuros:

- Realizar la fabricación del material compósito AZ91E/TiC, variando el tamaño de partícula, se recomienda utilizar tamaño de partícula entre 5 y 10 micras, a diferentes temperaturas y tiempo de sinterización, para determinar que efecto tiene en las propiedades mecánicas dicha variación.

- Adicionar una resina como ligante, en a etapa de sinterización, a la preforma cerámica, con el fin de obtener preformas con un porcentaje mayor de porosidad lo que tendrá permitirá obtener una contenido mayor de matriz al momento de infiltrar. La resina podría ser [polialcohol, fenoles] ya que estos tienen bajos puntos de ebullición y no son altamente reactivos.

- Debido a que la aleación AZ91E se distingue por su elevada resistencia a la corrosión, sería conveniente realizar pruebas de corrosión este compósito, o bien para otros con aleaciones similares e investigar su comportamiento para proyectos futuros.

- Realizar otros compósitos empleando la aleación AZ91E, mediante la técnica de infiltración espontánea debido a su practicidad, pero utilizando otros cerámicos como refuerzo como AlN o bien algún polímero.

- Debido a que existen un gran número de pruebas que pueden realizarse a los materiales compuestos, seria de utilidad realizar ensayos mecánicos complementarios como son: ensayos de tensión, flexión, tenacidad, desgaste, impacto, etc., para completar la evaluación como un material estructural. Estudiar las propiedades eléctricas de este compósito.

- Estudiar el efecto del tratamiento térmico a tiempos más prolongados.

APÉNDICE 1

Calculo del valor del módulo de elasticidad por el método de Halpin Tsai [84]:

$$E_C = \frac{E_M(1+2SqV_p)}{1-qV_p} \qquad (4.9)$$

$$q = \frac{(E_p/E_M)-1}{(E_p/E_M)+2S} \qquad (4.10)$$

$$S = 2 + 40{V_P}^{10} \qquad (4.11)$$

Donde:

Ec = Módulo de elasticidad del compuesto en
E_M = Módulo de elasticidad de la matriz
Ep = Módulo de elasticidad del refuerzo en forma de partícula
S = Factor de forma para partículas esféricas
q = Constante
Vp = Fracción en volumen del refuerzo en forma partícula

Datos obtenidos del compósito AZ91E/TiC

Propiedades	Valores
Vp	62%
Ep	410 GPa
E_M	44 GPa

Sustitución de valores en las fórmulas correspondientes:

$$S = 2 + 40(0.62)^{10} = 2.33$$

$$q = \frac{(410\ GPa/44\ GPa) - 1}{(410\ GPa/44\ GPa) + 2(2.33)} = 0.59$$

$$E_C = \frac{44\ GPa\big(1 + 2(2.33)(0.59)(0.62)\big)}{1 - [0.59x0.62]} = 189.7\ GPa$$

Por lo tanto el valor del módulo de elasticidad obtenido mediante este método para el compósito AZ91E/TiC es:

$$E_C = 189.7\ GPa$$

BIBLIOGRAFÍA

1. Z. Fan, G. Liu, Y. Wang, *"Microstructure and mechanical properties of rheo-diecast AZ91D magnesium alloy*", Journal of Materials Science, Vol. 41, (2006), p. 3631-3644.
2. http://positivelyminnesota.com/Data_Publications/Economic_Trends_Magazine/December_2009_Edition/Minnesotas_Composites_Cluster.aspx
3. Y. Kojima, S. Kamado, *"Fundamental Magnesium Researches in Japan*", Materials Science Forum, Vol. 488-489, (2005), p. 9-16.
4. K. Clark, *"Heat Treatings How's and Why's",* Magnesium electron service and innovation in magnesium, august (2007).
5. H. Jung, K. Shin, "*Processing and Characterization of Magnesium Alloys*", Materials Science Forum, Vols. 488-489, (2005), p. 401-404.
6. A. Kaw, "*Mechanics of Composite Materials*", CRC Press, (1997), p. 36-42.
7. F. Matthews, R. Rawlings, *"Composite Materials: Engineering and Science"*, Chapman and Hall, Edicion 1, (1994).
8. P. Fernández, V. Martínez, M. Valencia, J. Cruz, "*Aplicaciones De Los Materiales Compuestos De Matriz Metálica En El Sector Eléctrico Y Electrónico*", Dyna, Año 73, No. 149, (2006), p. 131-140.
9. M. Schwartz, "*Materials Composite, Properties, Nondestructive Testing, and Repair"*, Vol. 1, Edition (1996).
10. K. Chawla, *"Composite Materials Science and Engineering"*, Springer, Edicion 2, (1998), p. 93, 164.
11. K. Lee, H. Sim, H. Yang, H. Kwon, "*On Carbide Particle Reinforced Al Composites Fabricated by Pressureless Infiltration Technique*", Materials Science Forum, Vol. 475-479, (2005), p. 971-974.
12. D. Askeland, P. Phulé, "*Ciencia E Ingenieria De Los Materiales*", Thompson, Edición 4, (2004), p. 451.
13. Y. Shain, M. Acilar, "*Production and properties of SiCp reinforced aluminium alloy composites", Composites Part* A: Applied Science and Manufacturing, Vol 34, (2003), p.709-718.
14. D. Miracle, "*Aeronautical Applications of Metal-Matrix Composites*", Air Force Research Laboratory, p. 1043-1049.
15. D. Chung. *"Applied Materials Science Applications of Engineering Materials in Structural, Electronics, Thermal and Other Industries*", CRC. (2001).

16. F. Rehman, S. Fox, H. Flower, *"Mechanical Behavior of Composites based Magnesium*", Journal Material Science, Vol. 29, (1994).
17. J. Hack, R. Page, G. Leverant, *"Tensile and Fatigue Behaviour of Aluminum Oxide Fiber Reinforced Magnesium Composites: Part I. Fiber Fraction and Orientation",* Metallurgical Transactions, Vol. 15A, (1984), p. 1389-1396.
18. M. Huda, M. Hashmi, M. Baradie, *"MMC´s Material, Manufacturing and Mechanical Properties*", Engineering Materials, Vol. 104-107, (1995), p. 37-64.
19. L. Li, M. Lai, M. Gupta, B. Chua, A. Osman, *"Improvement Of Microstructure And Mechanical Properties Of AZ91/SiC Composite By Mechanical Alloying",* Journal Of Materials Science, Vol. 35, (2000), p. 5553 – 5561.
20. S. Kumar, B. Dhindaw, "*Magnesium Alloy – SiCp Reinforced Infiltrated Cast Composites",* Materials and Manufacturing Processes, Vol. 22, (2007), p. 429–432.
21. A. Contreras, C. Chávez, O. Flores, R. Perez, *"Structural, morphological and interfacial characterization of Al–Mg/TiC composites*", Materials Characterization Vol. 58, (2007), p. 685–693.
22. A. Contreras, A. Albiter, R. Perez, "*Microstructural properties of the Al–Mgx/TiC composites obtained by infiltration techniques*", Journals of Physics: Condensed Matter, Vol. 16 (2004), p. S2241.
23. X. Qiu, X. Wang, M. Zheng, K. Wu, "*Processing, Microstructure and Mechanical Properties of SiCp/AZ91 Mg Matrix Composites Fabricated by Squeeze Casting*", Materials Science Forum, Vol. 546-549, (2007), p. 499-502.
24. H. Ye, X. Liu, *"Review Of Recent Studies In Magnesium Matrix Composites*", Journal Of Materials Science, Vol. 39, (2004), p. 6153 – 6171.
25. S. Sinha, S. Reddy, M. Gupta, *"Scratch hardness and mechanical property correlation for Mg/SiC and Mg/SiC/Ti metal–matrix composites*", Tribology International, Vol. 39, (2006), p. 184–189.
26. Z. Trojanova, V. Gartnerova, A. Jager, A. Namešny, M. Chalupova, P. Palcek, P. Lukac, *"Mechanical and fracture properties of an AZ91 Magnesium alloy reinforced by Si and SiC particles",* Composites Science and Technology, Vol. 69, (2009), p. 2256–2264.
27. J. Wang, J. Guo, L. Chen, *"TiC/AZ91D composites fabricated by in situ reactive infiltration process and its tensile deformation*", Transactions of Nonferrous Metal, Vol. 16, (2006), p. 892-896.
28. Q. Jiang, X. Li, H. Wang, "*Fabrication of TiC particulate reinforced magnesium matrix composites*", Scripta Materialia, Vol. 48, (2003), p. 713–717.
29. B. Ma, H. Wang, Y. Wang, Q. Jiang, "*Fabrication Of (TiB_2 − TiC)P/AZ91 Magnesium Matrix Hybrid Composite*", Journal of Materials Science, Vol. 40, (2005), p. 4501-4504.

30. H. Wang, Q. Jiang, X. Li, J. Wang, *"In situ synthesis of TiC/Mg composites in molten magnesium*", Scripta Materialia, Vol. 48, (2003), p. 1349–1354.
31. K. Hiromitsu, C. Takao, *"Fabrication of particulate reinforced magnesium composites by applying a spontaneous infiltration phenomenon",* Journal of Materials Science, Vol. 32-1, (1997), p. 47.
32. R. Bollina, S. Knippscheer, *"Advanced Metal Diamond Composites – Love and Heat Relationship",* Categories: Materials, Compounds, Adhesives, Substrates, November 2008.
33. A. Contreras, C. León, R. Drew, E. Bedolla*, "Wettability and spreading kinetics of Al and Mg on TiC"*, Scripta Materialia, Vol. 48, (2003), p. 1625-1630.
34. L. Dong, M. Cheng, J. Zhao, *"Synthesis of TiC_p reinforced magnesium matrix composites by in-situ reactive infiltration process"*, Materials Letters, Vol. 58, (2004), p. 920-926.
35. A. Contreras, C.A. Leon, R.A.L. Drew, E. Bedolla "*Wettability and spreading kinetics of Al and Mg on TiC*", Scripta Materialia, Vol 48, (2003), p. 1625–1630.
36. A. Contreras, E. Bedolla, R. Perez, "*Interfacial phenomena in wettability of TiC by Al–Mg alloys*", Acta Materialia, Vol. 52, (2004), p. 985–994.
37. J. Shackelford, *"Introducción a la Ciencia de Materiales Para Ingenieros*", Pearson Prentice Hall, 6° Edición, (2005), p. 424-433.
38. Metals Handbook, "*Properties and Selection of Materials*", Edicion 9^{th}, Vol. 1, (1984).
39. B. Mordike, P. Lukac, "Physical Metallurgy", capítulo II, p. 84-90 .
40. B. Gwynne, P. Lyon *"Magnesium Alloys in Aerospace Applications, Past Concerns, Current Solutions*", Triennial International Aircraft Fire & Cabin Safety Research Conference, Magnesium Elektron, October 29 -November 1, 2007.
41. N. Wang, W. Yu, B. Tang, L. Peng, W. Ding, *"Structural And Mechanical Properties Of $Mg_{17}Al_{12}$ And $Mg_{24}Y_5$ From First-Principles Calculations"*, Journal of Physics: Applied Physics., Vol. 41, (2008), p. 195-408.
42. M. Pekguleryuz, *"Mg Industry – Hand-in-Hand with Technology",* Journal of the Minerals, Metal and Materials Society, Vol. 54, (2004), p. 281-287.
43. H. Furuya, S. Matunaga, N. Kogizo, *"Requirements and Feasibility of Magnesium Alloys for Aerospace Applications"*, Materials Science Forum, Vol. 419-422, (2003), p. 261-266.
44. A. Monsalve, *"Capitulo IX. Magnesio y Sus Aleaciones"*, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, p. 9-13.
45. F. Pan, J. Zhang, L. Wang, *"Recent Development of Materials Science and Engineering",* House of Metallurgy Industry, Beijing 2003.

46. Y. Chung, J. Park, N. Kim, K. Shin, *"Effects of Alloying Elements on Mechanical Properties of Mg-Al Alloys"*, Materials Science Forum, Vol. 488-489, (2005), p. 845-848.
47. I. Moreno, T. Nandy, J. Jones, J. Allison, T. Pollock, "Microstructural Stability And Creep Of Rare-Earth Containing Magnesium Alloys", Scripta Materalia, Vol. 48, (2003), p. 1029.
48. S. Zhang, W. Li, K. Yu, Foundary, Vol. 51, (2002), p. 767
49. Y. Chung, J. Park, N. Kim, K. Shin, *"Effects of Alloying Elements on Mechanical Properties of Mg-Al Alloys",* Materials Science Forum, Vol. 488-489, (2005), p 845-848.
50. H. Zhou, X. Zeng, W. Liu, W. Ding, *"Effect of La and Nd on microstructures and mechanical properties of AZ61 wrought magnesium alloy",* Nonferrous Metals, Vol.14, (2004), p. 99.
51. F. Pan, M. Yang, Y. Ma, "*Development of New Types of Magnesium Alloys Containing Sr or RE Elements*", Materials Science Forum, Vol. 561-565, (2007), p. 191-197.
52. Http://Asmcommunity.Asminternational.Org., Asm International, The International Materials Information Society.
53. Magnesium Elektron Service and innovation in magnesium data 456.
54. A. Singh, A. Tsai, *"On the Cubic W Phase and Its Relationship to the Icosahedral Phase in Mg-Zn-Y Alloys"*, Scripta Materials., Vol. 49-2, (2003), p.143-148.
55. M. Zhang, P. Kelly, *"Edge-to-edge matching and its applications: Part II. Application to Mg–Al, Mg–Y and Mg–Mn alloys"* Acta Materialia, Vol. 53, (2005), p. 1085.
56. Y. Zhong, L. Jianping, L. Gaohong, Y. Jueming, "*Effect of Antimony and Ce-rich Mischmetal Additions on As-cast Microstructure and Mechanical Properties of AZ91 Alloy",* Materials Science Forum, Vol. 488-489, (2005), p 219-222.
57. Y. Fan, G. Wu, H. Gao, C. Zhai, *"The effect of RE and Ca on corrosion resistance of AZ91*", Materials Science Forum, Vol. 488-489, (2005), p. 869-872.
58. J. Maa, M. Wua, Y. Duc, S. Chena, G. Li, J. Hua, *"Synthesis of nanocrystalline titanium carbide with a new convenient route at low temperature and its thermal stability*", Materials Science and Engineering B, Vol. 153, (2008), p. 96–99.
59. A. Contreras, *"Fabricación y Estudio Cinético de Materiales Compuestos de Matriz Metálica Al-Cu_x y Al-Mg_x reforzados con TiC: Mojabilidad e Infiltración*", Tesis Doctoral Facultad de Ciencias Quimicas, UNAM, Febrero (2002).
60. Y. Chen, H.M. Wang, "*Growth morphologies and mechanism of TiC in the laser surface alloyed coating on the substrate of TiAl intermetallics",* Journal of Alloys and Compounds, Vol. 351, (2003), p. 304–308.

61. S. Li, W. Xiang, H. Zhai, Y. Zhou, "*Formation of TiC hexagonal platelets and their growth mechanism*", Powder Technology , Vol. 185, (2008), p. 49–53.
62. E. Restrepo, P. Arango, S. Casanova, *"Some Concepts About Titanium Nitride And Titanium Carbide",* Dyna, Año 76, No. 157, (2009), p. 213-224.
63. G. Cliche, S. Dailaire, *"Synthesis of TiC and (Ti, W)C in solvent metals",* Materials Science and Engineering A, Vol. 148, (1991), p. 319-328.
64. D. Lee, S. Alexandrovskii, B. Kim, "Novel synthesis of substoichiometric ultrafine titanium carbide", Materials Letter Vol. 58, (2004), p. 1471–1474.
65. L. Shi, Y. Gu, L. Chen, Z. Yang, J. Ma, Y. Qian, *"Formation of Nanocrystalline TiC by a Low-temperature Route",* Chemistry Letters, Vol. 33, (2004), p. 56–57.
66. L. Shi, H. Zhao, Y. Yan, Z. Li, C. Tang, *"Porous titanium carbide ceramics fabricated by coat-mix process"*, Scripta Materialia, Vol. 55 , (2006), p. 763–765.
67. *R. M. Baralt,* Http://Apuntes.Rincondelvago.Com/Tratamientos-Termicos_3.Html.
68. Metals Handbook, "*Heat Treating of Magnesium Alloys*", Edition 9, Vol.4, p. 745.
69. Y. Li, Y. Chen, H. Cui, B. Xiong, J. Zhang, *"Microstructure And Mechanical Properties Of Spray-Formed AZ91 Magnesium Alloy*", Materials Characterization, Vol. 60, (2009), p. 240-245.
70. H. Nassini, C. Talauer, C. Gonzalez, *"Efecto de tratamientos térmicos post-síntesis sobre las propiedades mecánicas de materiales compuestos de matriz metálica*", Coloquio Latinoamericano de fractura y fatiga, Jornadas Sam IV (2000).
71. B. Mordike, K. Kainer,*"Magnesium Alloys and their applications",* Proceedings volume sponsored by Volkswagen Ag. ISBN: 3-527-30282-4.
72. K. Xiu, H. Wang, H. Sui, Y. Wang, *"The sliding wear behavior of TiCp/AZ91 magnesium matrix Composites*", Journal Materials Science, Vol. 41, (2006), p. 7052–7058.
73. B. Chua, L. Lu, M. Lai, "*Influence of SiC Particles On Properties of Mg Based Composite*" Composite Structures, Vol. 47, (1999), p. 595-601.
74. A. Contreras, M. Salazar, C. León, R. Drew, E. Bedolla, "*Kinetic Study of the Infiltration of Aluminum Alloys into TiC Preforms"*, Materials and Manufacturing Processes, Vol. 15, No.2, (2000), p.163-182.
75. K. Lee, J. Choi, H. Kwon, "*Characteristic Reaction Products in the AZ91/SiC Composite Fabricated by Pressureless Infiltration Technique*", Metal and Materials International, Vol. 15, No. 1, (2009), p. 33-36.
76. J. Smith, H. Van Ness, "Introduccion a la termodinamica en Ingenieria Quimica", Mc. Graw Hill, Sexta Edicion, 2003.
77. A. Contreras, V. Lopez, E. Bedolla, "*Mg/TiC Composites Manufactured by pressureless melt infiltration*", Scripta Materialia Vol. 51, (2004), p. 249-253.

78. A. Contreras, C. Chávez, O. Flores, R. Perez, "*Structural, morphological and interfacial characterization of Al Mg/TiC composites*", Materials Characterization Vol. 58, (2007), p. 685–693.
79. W. Zhong, G. L`esperance, M. Suery, "Interfacial Reactions in Al-Mg (5083)/Al_2O_3p Composites during Fabrication and Remelting", Metallurgical and Material Transactions A, Vol. 26A, (1995), p. 26-25.
80. P. Merle, P. Prader, "Thermal Treatments of Age-hardenable Metal Matrix Composites" Mmc-Assess Consortium (2000).
81. X. Gu, D. Sun, L. Liu, "*Transient liquid phase bonding of TiC reinforced magnesium metal matrix composites (TiCp/AZ91D) using aluminium interlayer*", Materials Science and Engineering, Vol. 487, (2008), p. 86-92.
82. A. McLeod, C. Gabryel, *"Kinetics of the Growth of Spinel, $MgAl_20_4$, on Alumina Particulate in Aluminum Alloys Containing Magnesium"*, Metallurgical Transactions A, Vol. 23A, (1992), p. 1279-1283.
83. H. Kaneda, T. Choh, *"Fabrication of particulate reinforced magnesium composites by applying a spontaneous infiltration phenomenon",* Journal of Materials Science, Volume 32, Number 1, (1997), p. 47-56.
84. J. Halpin, "*Premier on Composite Materials: Analysis*" Technomic Pub., Lancaster, USA, (1984) p. 130.
85. W. Wang, W. Li, K. Chang, K. Matsugi, G. Sasaki, *"Effects of Aging Treatment on the Bending Strength in AZ91D/$Al_{18}B_{4O33}$w Composite"*, Materials Transactions, Vol. 49, No. 4 (2008) p. 850- 853.
86. C. Huang, "*Effects of particle size on the fracture toughness of SiCp/Al alloy metal matrix composites*", Materials Science and Engineering A, Vol. 488, (2008), p. 601–607
87. J. Marulanda, A. Zapata, *"Tratamientos térmicos aplicables a las aleaciones hipereutectoides Zn-Al con un 22-27% de Al",* Scientia et technica, Vol. 34, (2007), p. 507-511.