



---

**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS  
DE HIDALGO**



**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN  
METALÚRGIA Y MATERIALES**

---

**Elaboración de materiales compuestos AlN/AZ91E con  
preformas hechas por medio de colada en gel**

**Tesis que para obtener el Grado de  
Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales presenta:**

**Rodrigo Alan Martínez Molina**

**Director de la tesis:**

**Dr. José Egberto Bedolla Becerril**

**Morelia Michoacán, México** □

Febrero 2018

## **Agradecimientos**

Quisiera agradecer a todas las personas que contribuyeron directa e indirectamente a la realización de este proyecto y especialmente a:

Mi familia por todo su apoyo incondicional durante el tiempo de mis estudios.

Mi asesor el Dr. José Egberto Bedolla Becerril por todo lo que me apoyo y la presión sobre mí.

A CONACYT por el apoyo a través del proyecto de ciencia básica 0220913.

Y a mis compañeros de laboratorio por todo lo que me ayudaron durante mi estancia.

## Índice

Resumen.....	1
Abstract.....	2
1. Capítulo 1. Introducción.....	3
1.1 Objetivo .....	4
1.1.1 Objetivo general.....	4
1.1.2 Objetivos específicos .....	4
1.2 Justificación .....	4
1.3 Hipótesis .....	5
2 Capítulo 2. Estado del Arte .....	6
2.1 Materiales compuestos con matriz metálica de magnesio.....	12
2.2 Esponjas Cerámicas .....	16
3 Capítulo 3. Desarrollo experimental .....	23
3.1 Materiales .....	23
3.2 Caracterización del polímero.....	24
3.2.1 Espectroscopía de infrarrojo.....	24
3.2.2 Calorimetría diferencial de barrido.....	24
3.3 FactSage.....	25
3.4 Fabricación de espumas de AlN .....	25
3.5 Procedimiento de infiltración de AZ91E/AlN .....	26
3.6 Caracterización microestructural del compuesto obtenido .....	27
3.6.1 Preparación metalográfica .....	27
3.6.2 Microscopía óptica.....	27
3.6.3 Difracción de rayos X.....	28
3.6.4 Microscopía electrónica de barrido.....	28
3.7 Caracterización mecánica.....	28
3.7.1 Microdureza Vickers.....	28
3.8 Conductividad térmica .....	29
4 Capítulo 4. Resultados y Discusión.....	32

4.1	Área superficial y distribución de tamaño de partículas del AlN .....	32
4.1	Caracterización por medio de espectroscopía de infrarrojo. ....	33
4.2	Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	38
4.3	FactSage .....	42
4.4	Difracción de rayos X .....	44
4.5	Microscopía electrónica de barrido .....	51
4.5.1	Materiales precursores .....	51
4.5.2	Geles de AlN .....	53
4.5.2	Esponjas de AlN .....	56
4.5.2.2	Esponjas de AlN obtenidas con PMA .....	59
4.5.3	Materiales compuestos.....	64
4.6	Dureza de los materiales compuestos. ....	73
4.7	Conductividad térmica.....	74
5	Conclusiones.....	79
	Referencias .....	80

## Índice de figuras

Figura 2.1 Esquema de un material compuesto [1].	6
Figura 2.2 Clasificación de los materiales compuestos.	7
Figura 2.3 Tipos de refuerzo de materiales compuestos [1].	7
Figura 2.4 Mojabilidad	9
Figura 2.5 Micrografías del MEB, de los poros interconectados de hidroxiapatita, con contenidos de: (a) 35 %; (b) 40 %; (c) 45 %; and (d) 50% en peso de hidroxiapatit [32].	17
Figura 2.6 (a) Efectos del contenido de sólido en la densidad y la porosidad, y microestructuras de muestras sinterizadas con contenidos de sólidos de (b) 39%, (c) 43% y (d) 47% en peso [31].	18
Figura 2.7 (a) y (b ) Micrografias de MEB de microesferas huecas multiporosas de $\text{Si}_3\text{N}_4$ sin sinterizar; (c) y (d) microesferas ya sinterizadas [33].	19
Figura 2.8 Micrografias de MEB de los cerámicos porosos de $\text{Si}_3\text{N}_4$ con diferentes contenidos de microesferas: (a) 0 %, (b) 10 %, (c) 35 %, (d) 35 % en peso, región local [33].	19
Figura 2.9 Sección transversal observada por MEB de una esponja cerámica de SiC [35].	20
Figura 2.10 Espuma antes y después del tratamiento para eliminar residuos [37].	21
Figura 2.11 Conductividad térmica y CET del material compuesto hecho con una preforma inteconectada y uno hecho por compactación a diferentes composiciones [39].	22
Figura 3.1 Esquema representativo de las distintas etapas desarrolladas en el presente estudio.	23
Figura 3.2 Diagrama esquemático del ensamble metal/cerámico para la infiltración.	26
Figura 3.3 Diagrama del funcionamiento del equipo de medición de conductividad térmica.	30
Figura 4.1 Distribución de tamaño de partícula de los polvos de AlN.	32
Figura 4.2 Análisis de la acrilamida y su comparación con la base de datos.	33
Figura 4.3 Metacrilamida y su espectro en la base de datos.	34
Figura 4.4 Análisis del PVP.	34
Figura 4.5 Análisis por infrarrojo del TEMED.	35
Figura 4.6 Espectro de infrarrojo del PAM.	36
Figura 4.7 Espectro de la PMA.	36
Figura 4.8 Termograma del PMA.	38
Figura 4.9 Termograma de PAM.	39
Figura 4.10 Termograma del TEMED.	40
Figura 4.11 Termograma del APS.	40
Figura 4.12 Termograma del PVP.	41
Figura 4.13 Difractograma de la acrilamida.	44
Figura 4.14 Difractograma de la metacrilamida.	44
Figura 4.15 Difractograma de la poliacrilamida.	45
Figura 4.16 Difractograma de la polimetacrilamida.	45
Figura 4.17 Difractograma de rayos X del AlN.	46
Figura 4.18 Difractograma de rayos X del AlN comparando con el AlN después de la gelación.	47

Figura 4.19 Difractograma de rayos X de una espuma hecha con acrilamida y AIN sinterizada a 1400° C durante una hora en argón.....	48
Figura 4.20 Patrones de DRX de las espumas generadas por Betke y col. [41]......	49
Figura 4.21 Difractograma de la aleación AZ91E. ....	50
Figura 4.22 Difractograma de una material compuesto de AZ91E/AIN hecho con una esponja de PAM.....	51
Figura 4.23 Mapeos de la aleación AZ91E. ....	52
Figura 4.24 Micrografía de los polvos de AIN. ....	53
Figura 4.25 Micrografías de geles de AIN con PAM. ....	54
Figura 4.26 Micrografías de geles de AIN con PMA.....	54
Figura 4.27 Poros dentro de los geles de PMA.....	55
Figura 4.28 Micrografía por MEB de esponja de AIN hecha con PAM.....	56
Figura 4.29 Micrografías por MEB de las esponjas de AIN usando PAM a 500 aumentos. ....	57
Figura 4.30 Esponjas de PAM a 2500 aumentos.....	58
Figura 4.31 Análisis puntuales por EDS a una esponja de AIN hecha con PAM.....	59
Figura 4.32 Micrografía por MEB de una esponja de AIN hecha con PMA. ....	59
Figura 4.33 Poros de las esponjas hechas con PMA.....	60
Figura 4.34 EDS de los puntos en la imagen de una esponja de AIN hecha con PMA.....	61
Figura 4.35 Espuma de AIN fabricada por Bertke y col. con 47x48x17 mm <sup>3</sup> [41]......	62
Figura 4.36 Imágenes de MEB en la parte del cerámico de AIN [41]. ....	62
Figura 4.37 Imagen del compósito SiBCN al 50% [49]. ....	63
Figura 4.38 Micrografía de MEB del compuesto de AZ91E/AIN elaborado con PAM sin remover el grafito residual. ....	64
Figura 4.39 Mapeos del compósito AIN/AZ91E con 40% de refuerzo.....	65
Figura 4.40 Imagen de AIN/AZ91E hecho con PMA con grafito residual.....	66
Figura 4.41 Mapeos del compósito AZ91E/AIN hecho con PAM con el grafito residual. ....	67
Figura 4.42 Mapeos elementales de un poro de un compósito AZ91E/AIN. ....	67
Figura 4.43 Compósito de AIN/AZ91E hecho con PAM sin grafito residual. ....	68
Figura 4.44 Mapeos del compósito AZ91E/AIN hecho con PAM sin grafito.....	69
Figura 4.45 Imagen de un compuesto de AZ91E/AIN hecho con PMA sin grafito residual. ....	70
Figura 4.46 Mapeos del compósito AIN/AZ91E en el área donde hay mayor presencia de refuerzo. ....	71
Figura 4.47 Mapeos del compósito en la parte donde hay gran cantidad de la aleación que compone la matriz. ....	71
Figura 4.48 Dureza de los compósitos en función del gel utilizado. ....	74
Figura 4.49 Difusividad térmica, CT y Cp de los compósitos hechos con gel de PAM con 15% de AIN. ....	75
Figura 4.50 Difusividad térmica, CT y Cp de los compósitos hechos con gel de PMA al 15% de AIN. ....	76
Figura 4.51 Comparación de las conductividades térmicas de los compósitos con la aleación de Mg-AZ91E.....	77

## Índice de tablas

Tabla 2.1 Métodos de fabricación de materiales compósitos [12].....	11
Tabla 2.2 Propiedades térmicas y mecánicas de los compósitos en función de su tamaño de partícula [19].....	21
Tabla 3.1 Composición química de la aleación AZ91E.....	24
Tabla 3.2 Mezcla de reactivos para la generación de geles. ....	26

## Resumen

En este trabajo, se fabricó un material compuesto de matriz metálica empleando como matriz la aleación de magnesio AZ91E. En principio, se desarrolló el proceso de manufactura de una esponja porosa interconectada de nitruro de aluminio con polvos de 8  $\mu\text{m}$  de tamaño promedio mediante colada en gel acuosa con la polimerización de acrilamida y metacrilamida como formadores de gel. Las pruebas por espectroscopía de infrarrojo determinaron que los polímeros obtenidos fueron poliacrilamida (PAM) y polimetacrilamida (PMA). Por medio de calorimetría diferencial de barrido se determinó la temperatura de pirólisis de los geles, de 207 °C y 231 °C, para la poliacrilamida y la polimetacrilamida respectivamente. Se sinterizó y eliminó el gel formado a una temperatura de 1400 °C durante 1 h en atmósfera inerte de argón alcanzando porosidades de hasta un 85% en volumen con un tamaño de poro que va desde 10  $\mu\text{m}$  hasta 1000  $\mu\text{m}$ . Posteriormente las espumas fueron infiltradas con la aleación a 900 °C durante 30 min en una atmósfera de argón. Se utilizó la técnica de difracción de rayos X para caracterizar las fases presentes en las espumas y en los materiales compuestos fabricados, donde se encontró la presencia de alúmina residual después de la pirólisis del gel, se caracterizó microestructuralmente realizando mapeos elementales mediante microscopía electrónica de barrido, se midió la dureza de los materiales compuestos obtenidos dando promedios de 225 HV con los hechos de PMA y 176 HV con los hechos de PAM. La conductividad térmica de los materiales compuestos fue de 50 W/(m\*K) para los hechos de PAM y 65 W/(m\*K) para los de PMA.

Palabras clave: magnesio, esponjas, nitruro de aluminio, compósito, conductividad térmica.

## Abstract

In this work, a metal matrix composite material was manufactured using the AZ91E magnesium alloy as a matrix. For this purpose, the process of manufacturing an interconnected porous sponge of aluminum nitride with powders of 8  $\mu\text{m}$  in average particle size was developed by gelcasting with the polymerization of acrylamide and methacrylamide as gel formers. The tests by infrared spectroscopy determined that the polymers obtained were polyacrylamide (PAM) and polymethacrylamide (PMA). By means of differential scanning calorimetry the pyrolysis temperature of the gels was determined, of 207 ° C and 231 ° C, for polyacrylamide and polymetracrilamide, respectively. The gel was sintered and eliminated at a temperature of 1400 ° C for 1 h in an inert argon atmosphere reaching porosities of up to 85% by volume with a pore size ranging from 10  $\mu\text{m}$  to 1000  $\mu\text{m}$ . Subsequently, the foams were infiltrated with the alloy at 900 ° C for 30 min in an argon atmosphere. The x-ray diffraction technique was used to characterize the phases present in the foams and in the composite materials manufactured, where the presence of residual alumina was found after the pyrolysis of the gel, it was characterized microstructurally by performing elementary mappings by scanning electron microscopy , the hardness of the composite materials obtained was measured giving averages of 225 HV for those made with PMA and 176 HV for those made with PAM. The thermal conductivities of the composite materials were 50 W/(m\*K) and 65 W/(m\*K) for those composite made with PAM and PMA, respectively.

## Capítulo 1. Introducción

Los materiales compuestos surgen por la necesidad de mejorar algunas propiedades de los materiales; este mejoramiento se logra mediante la adición de un segundo material (refuerzo) en forma dispersa sobre el material a mejorar (matriz). Los materiales compuestos de matriz metálica (MCMM) tienen importantes aplicaciones en la industria aeroespacial, automotriz, para empaquetamiento electrónico, aplicaciones estructurales, etc. Estos materiales se caracterizan por tener buena resistencia al desgaste, coeficientes de expansión térmica bajos, alta resistencia específica, etc. Por ejemplo: el coeficiente de expansión térmica se reduce con la adición de partículas de refuerzo cerámico.

Existe una gran variedad de procesos orientados a la manufactura de los MCMM. Algunas técnicas para la fabricación de compuestos incluyen dispersión en fase líquida, metalurgia de polvos e infiltración. La infiltración por capilaridad sin presión externa ofrece la ventaja de producir compuestos de formas complejas con baja porosidad residual, alto contenido de refuerzo y bajo costo. Un factor importante en la infiltración sin presión externa es la mojabilidad que existe entre el cerámico y el metal líquido. La mojabilidad produce fuerzas capilares que inducen la infiltración y cuando no se presentan es necesario la aplicación de una fuerza externa para que se lleve a cabo la infiltración.

Para llevar a cabo este proceso se requiere contar con preformas de porosidad abierta e interconectada, pero este método se ve limitado por la cantidad de refuerzo usado, ya que para hacer materiales compuestos de bajo contenido de material de refuerzo se necesita contar con las preformas de alta porosidad. En este trabajo para este fin hay muchos procesos, se seleccionó el de colada en gel por su capacidad de generar preformas con poros interconectados además de que se puede obtener una gran versatilidad en las formas de colada.

## **1.1 Objetivo**

### **1.1.1 Objetivo general**

Fabricar un material compuesto de matriz metálica por medio de infiltración espontánea de una preforma porosa con baja cantidad de refuerzo hecha por el método de colada en gel con propiedades mecánicas y conductividad térmica mejoradas, comparada con la matriz.

### **1.1.2 Objetivos específicos**

- Hacer una preforma de alta porosidad de nitruro de aluminio hecha por colada en gel para ser infiltrada.
- Fabricar un material compuesto con la matriz y el refuerzo interconectados.
- Analizar el compuesto microestructural y mecánicamente.
- Estudiar la conductividad térmica de los compuestos, comparándolos con otros hechos con contenidos de refuerzo similares.

## **1.2 Justificación**

La conductividad térmica de los materiales compuestos se efectúa por la conducción de electrones en la matriz metálica y por fonones en la fase cerámica, la dispersión de electrones se ve incrementada al chocar éstos con partículas ajenas al elemento metálico, lo que trae como consecuencia una conductividad térmica pobre. Por tanto, el diseño de la preforma para la infiltración es de fundamental importancia ya que una preforma con poros interconectados, mismos que se llenarán con la matriz, favorecerán la conducción térmica y eléctrica.

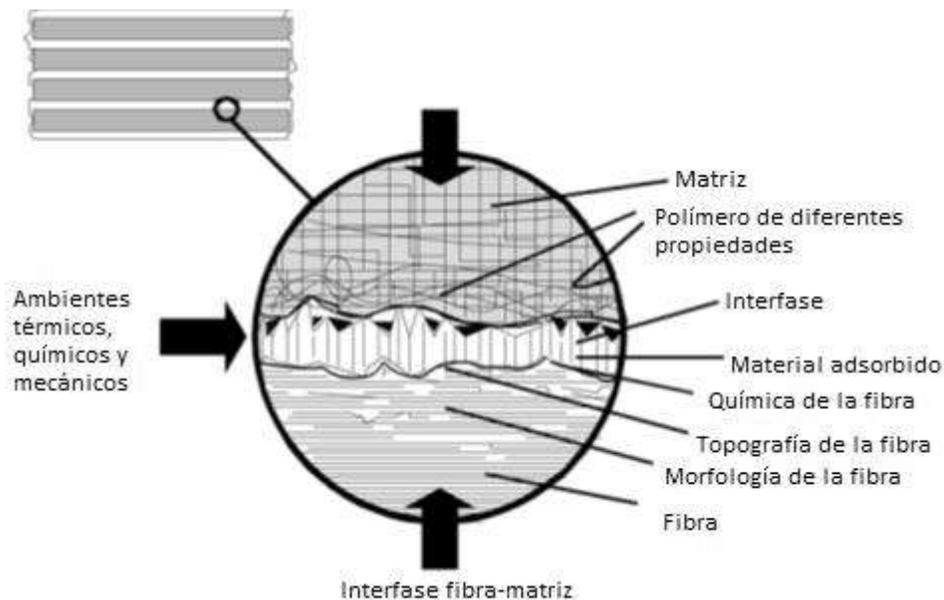
El método de colada en gel permite hacer preformas porosas de diversas geometrías y al utilizar estas para hacer materiales compuestos se podrá ampliar el rango de formas de los materiales compuestos, teniendo una amplia gama de concentraciones del refuerzo y asegurando la interconectividad de éste y de la matriz.

### **1.3 Hipótesis**

Se formará un material compuesto con un cerámico altamente interconectado por el método de colada en gel, que hará que mejoren las propiedades mecánicas como módulo de elasticidad y dureza con respecto a la matriz metálica, así como mejorar su conductividad térmica debido a la interconectividad tanto del refuerzo como de la matriz generada por este método.

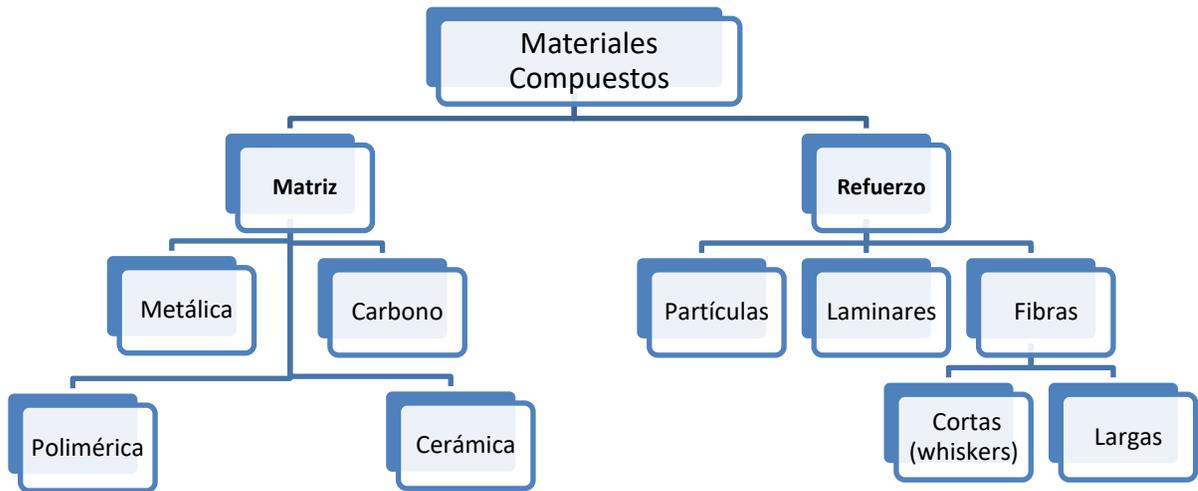
## Capítulo 2. Estado del Arte

Un material compuesto es un material formado por dos materiales normalmente disímiles que forman dos fases, una fase dispersa en el material llamada refuerzo que normalmente tiene más alto módulo de elasticidad y dureza, y una fase continua que aporta resistencia a la fractura y ductilidad [1,2]. En la Figura 2.1 se muestran las distintas fases que componen un material compuesto.

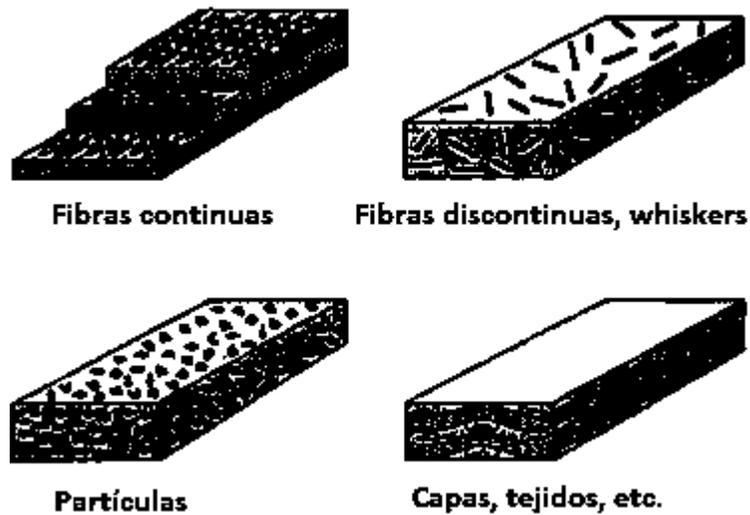


**Figura 2.1** Esquema de un material compuesto [1].

En la figura 2.2 se muestran las diversas clasificaciones de los materiales compuestos dependiendo del tipo y forma de refuerzo y la matriz [3] y en la figura 2.3 se ilustran los tipos de refuerzo que puede tener un material compuesto.



**Figura 2.2** Clasificación de los materiales compuestos.



**Figura 2.3** Tipos de refuerzo de materiales compuestos [1].

Los compuestos particulados ofrecen la ventaja de que las propiedades de los materiales obtenidos son isotrópicas a diferencia de los materiales hechos con fibras o whiskers, ya que los reforzados con fibras tienen las propiedades anisotrópicas [4].

Para un material compuesto la interconectividad de las partículas aumenta el aporte del refuerzo a las propiedades finales del compuesto [5], aunque esto no es siempre posible con materiales de baja cantidad de refuerzo, que son pocas las partículas y están dispersas en la matriz del compuesto.

Al generar una espuma con las partículas del cerámico que se utilizó como refuerzo no se pierde la isotropía del material en cuestión, y se aumenta el aporte de las propiedades del cerámico al material compuesto, reduciendo la cantidad de refuerzo hasta un 10% sin perder conectividad en las partículas.

La mojabilidad entre un metal y un cerámico es crucial para un MCMM en la fabricación a diferentes escalas. La mojabilidad se define como la capacidad que tiene un líquido de extenderse sobre la superficie de un sólido. Buena mojabilidad significa que el líquido (matriz) se extenderá sobre el refuerzo sólido mojando la superficie rugosa y desplazando todo el aire [6]. El mojado resulta de una disminución en la energía libre del sistema y es favorecida con la disminución de la viscosidad de la matriz líquida [7].

La mojabilidad de un sólido y un líquido es indicada por el ángulo de contacto,  $\theta$ , como se muestra en la figura 2.4. El mojado se define del arreglo de una gota líquida en reposo y en equilibrio sobre una superficie sólida plana en una atmósfera de gas. La forma adaptada de la gota resulta del balance entre las fuerzas interfaciales que tienden a minimizar la energía libre superficial del sistema [8]. De esta manera, el ángulo de contacto está relacionado con las tensiones superficiales  $\gamma_{SG}$ ,  $\gamma_{SL}$  y  $\gamma_{LG}$  de las interfases sólido/gas, sólido/líquido y líquido/gas, respectivamente, que convergen en el punto triple del arreglo sólido/líquido.

Termodinámicamente hablando el esparcimiento ocurrirá de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$\gamma_{SG} < \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \quad (2.1)$$

Cuando  $\theta < 90^\circ$  ( $\gamma_{SG} > \gamma_{SL}$ ) se dice que el líquido moja al sólido o que existe mojabilidad en el sistema. Se dice que no hay mojabilidad en el sistema cuando  $\theta > 90^\circ$ , entonces el

líquido no moja al sólido. El caso extremo se observa cuando  $\theta$  es próximo a cero, entonces el líquido se esparce sobre el sólido, el mojado es perfecto.

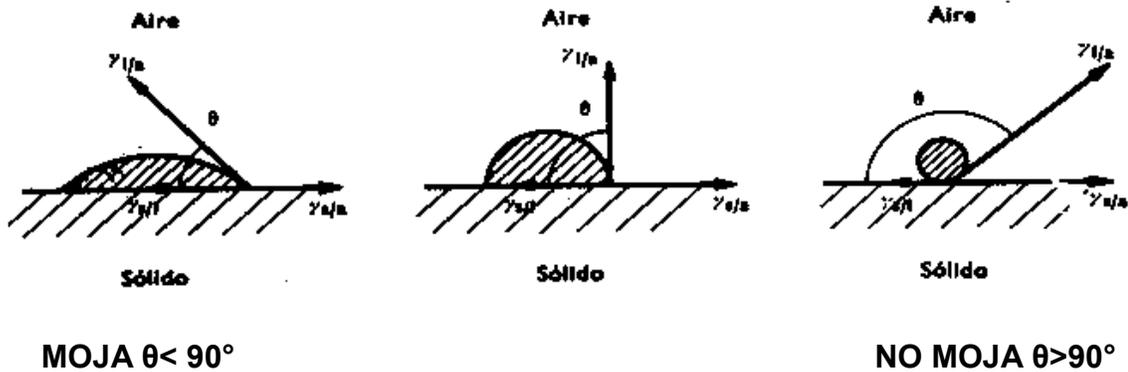


Figura 2.4 Mojabilidad

Cuando un líquido puro moja la superficie lisa de un sólido inerte, las fuerzas impulsadoras de mojado en función del tiempo están dadas por:

$$F_d(t) = \gamma_{SG}^0 - \gamma_{SL}^0 - \gamma_{LG}^0 \cos \theta(t) \quad (2.2)$$

En equilibrio,  $F_d = 0$ , lo cual conduce a la clásica ecuación de Thomas Young, donde se tienen que  $\gamma_{SG}^0$ ,  $\gamma_{SL}^0$  y  $\gamma_{LG}^0$  son condiciones iniciales [9,10].

$$\cos \theta(t) = \frac{\gamma_{SG}^0 - \gamma_{SL}^0}{\gamma_{LG}^0} \quad (2.3)$$

La energía interfacial entre el metal y el cerámico está influenciada por reacciones químicas y físicas.

La producción de fases puede alentar el mojado reduciendo la energía interfacial. En este caso el ángulo de mojado se describe con la siguiente relación [10]:

$$\cos \theta = \cos \theta^0 + \frac{\gamma_{SL} - \gamma_{SL}^0}{\gamma_{LG}} - \frac{\Delta G}{\gamma_{LG}} \quad (2.4)$$

Donde  $\gamma_{SL}$  y  $\gamma_{SL}^0$  son la tensión superficial entre el metal y el cerámico antes y después que se lleve la reacción,  $\theta^0$  es el ángulo de contacto antes de afecte la reacción y  $\Delta G$  es la energía de la reacción.

Para que se lleve a cabo al mojado entre un cerámico y un metal líquido un parámetro importante es el ángulo de contacto. Este fenómeno está relacionado con la capilaridad, ya que el sólido poroso es considerado como un conjunto de capilares donde la fuerza impulsora es la diferencia de presión a través de la superficie de la curva del menisco formado por el sólido en el líquido. La ecuación sería [11]:

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{LG} \cos \theta}{r} \quad (2.5)$$

Donde  $r$  es el radio (o radio equivalente) del capilar,  $\Delta P$  es la fuerza requerida para que entre o no el líquido en el sólido. Esto es de ayuda para escribir la ecuación – en dos formas diferentes. Si  $\theta$  es diferente de cero, se tendría:

$$\Delta P = \frac{2(\gamma_{SG} - \gamma_{SL})}{r} \quad (2.6)$$

Así que el principal requerimiento para que un  $\Delta P$  sea grande es que  $\gamma_{SL}$  debe de ser tan pequeño como sea posible, ya que por razones prácticas no es posible escoger  $\gamma_{SG}$ . Por otro lado, si  $\theta$  es cero la ecuación se reduce a

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{LG}}{r} \quad (2.7)$$

Hay diferentes tipos de métodos de fabricación de los materiales compuestos, los cuales se muestran en la Tabla 2.1. Los métodos de fabricación son dependientes del ángulo de contacto que tenga el metal sobre el cerámico.

**Tabla 2.1** Métodos de fabricación de materiales compósitos [12].

Método	Rango de trabajo	Fracción de refuerzo	Daño al refuerzo	Costo de fabricación
<b>Stir casting</b>	Amplio rango de forma y tamaño (hasta 500 Kg)	~ 30%	Sin daño	Bajo
<b>Squeeze casting</b>	Preformas limitadas y hasta 2 cm de espesor	~40%	Daño moderado	Moderado
<b>Metalurgia de polvos</b>	Amplio rango de forma y tamaños limitados	-	Fractura	Alto
<b>Aleado mecánico</b>	Polvos en cantidades moderadas	-	Fractura y posibles reacciones	Alto
<b>Infiltración espontánea</b>	Limitado a las preformas posibles	-	Daño mínimo	Moderado
<b>Síntesis in-situ</b>	Mediano rango de forma y cantidad	~ 30%	Sin daño	Alto

Para el métodos de infiltración espontánea que se abordó en este trabajo, el ángulo de contacto es crucial, ya que con una buena mojabilidad la preforma porosa se llenará en su totalidad.

## **2.1 Materiales compuestos con matriz metálica de magnesio.**

Actualmente la investigación de matrices base magnesio es considerablemente menor a las de aluminio, sin embargo, se han convertido en el sustituto principal de las aleaciones de aluminio como matriz en los MCMM [13].

En los últimos años los materiales compuestos de matriz de magnesio han atraído creciente atención como materiales de ingeniería ligeros, debido a que ofrecen una combinación única de propiedades mecánicas que son difíciles o imposibles de obtener a partir de las aleaciones monolíticas de magnesio. Convencionalmente, los compuestos de matriz de magnesio son reforzados con diversas partículas tales como SiC, TiC y AlN, puesto que estos materiales cerámicos presentan propiedades como baja densidad y altos niveles de dureza, alto módulo elástico y buena estabilidad térmica, lo cual los hace atractivos para aplicarlos como refuerzos a dichos compuestos y pueden ser usados como materiales de empaquetamiento electrónico [14]. Sin embargo, algunos refuerzos presentan limitaciones en cuanto a mojabilidad.

Los materiales compuestos de matriz metálica de magnesio pueden ser fabricados de 2 diferentes maneras: pueden ser procesados por infiltración o por metalurgia de polvos (MP).

La infiltración utiliza magnesio líquido y la metalurgia de polvos utiliza polvos de Mg. Una dificultad en la fabricación de materiales compuestos de matriz metálica de magnesio, es su alta reactividad, la cual puede causar efectos en las propiedades mecánicas, en muchas ocasiones es necesario adicionar diferentes elementos como es el caso de Al, Zn y Mn.

Los compuestos de matriz metálica de Mg y aleaciones de Mg reforzados con fibras cortas de alúmina fabricados por infiltración espontánea muestran alta resistencia mecánica, rigidez y resistencia al desgaste con respecto a los materiales monolíticos.

Falcón [15] llevó a cabo la fabricación del compósito AZ91E/TiC usando la técnica de infiltración espontánea a una temperatura de 950°C con buenos resultados, donde

reporta las reacciones interfaciales del compuesto, así como sus propiedades mecánicas. En otra investigación Luo [16] reporta la fabricación de un compuesto AZ91/SiCp por un proceso de colada, logrando la incorporación exitosa de las partículas de SiC dentro de la matriz de magnesio que presenta además buenas propiedades mecánicas. Otros estudios realizados utilizando como matriz el magnesio y sus aleaciones, muestran que existe una buena mojabilidad sobre el AlN a temperaturas de alrededor de los 900°C [17,18].

Los MCMM de Mg reforzados con diferentes tamaños de partículas de carburo de silicio se han fabricado utilizando la ruta de metalurgia de polvos. Ambos polvos son mezclados y compactados en frío, los compactados en verde son calentados seguidos por una extrusión. Por este método existe reacción química entre el Mg y SiO<sub>2</sub> que se forma en la superficie del carburo de silicio formando Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> y Mg<sub>2</sub>Si, las cuales pueden afectar las propiedades mecánicas del compuesto.

La interfase constituye una discontinuidad en propiedades respecto del material de refuerzo y la matriz, la cual es formada por difusión de elementos o por reacción química durante la fabricación del material.

En el desarrollo de MCMM, la estructura y composición de las interfaces metal/cerámico tiene mucha importancia en las propiedades finales del compuesto [19]. Las reacciones interfaciales en los compuestos de matriz de magnesio son predominantemente determinadas por la composición de la matriz y del material reforzante, estas interfaces son diferentes de las que se presentan en los compuestos base aluminio debido a la alta reactividad del magnesio.

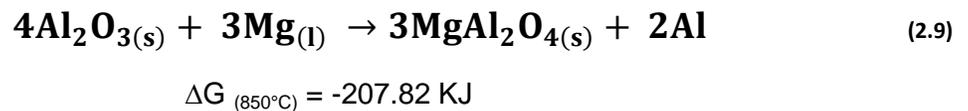
Zheng y col. [20] realizó un estudio de las reacciones interfaciales en los compuestos SiCw/AZ91 con fracción volumétrica de refuerzo de 20%, fabricados por la técnica de squeeze casting, donde se mostró la existencia del producto de reacción:



$$\Delta G_{(850^\circ\text{C})} = -479.05 \text{ KJ}$$

Esto se debe a la reacción entre el Mg y el oxígeno en forma atómica o molecular atrapado en la preforma cerámica antes de la infiltración. Lee y col. [21], encontraron una zona de reacción conteniendo partículas de  $MgAl_2O_4$  en la interfase refuerzo/matriz en la aleación comercial AZ91 reforzadas con partículas de SiC, estos compuestos fueron fabricados por infiltración espontánea, la cual se llevó a cabo a  $700^\circ C$ .

Por otro lado, Rodríguez [22] menciona que de existir óxidos en la superficie del cerámico, durante el proceso de infiltración espontánea de aleaciones de magnesio realizada a  $900^\circ C$ , es posible la formación de  $MgAl_2O_4$  la cual puede formarse mediante el mecanismo de reacción:



La porosidad también influye en las reacciones interfaciales, ya que podría aumentar el área de la superficie y por lo tanto promueve la reacción [23].

El nitruro de aluminio es un material refractario, el cual se considera por su uso como cerámico estructural de alta temperatura y contenedor refractario de materiales fundidos, también tiene excelentes propiedades eléctricas, mecánicas y químicas para uso en aplicaciones electrónicas, estructurales, crisoles y refractarios.

El nitruro de aluminio es el único compuesto estable en el sistema binario de Al-N y cristaliza en estructura tipo wurzita hexagonal, no existe naturalmente, por lo que su producción a nivel laboratorio ha sido posible utilizando procesos tales como depositación química de vapor, pirólisis de polímero y métodos de plasma de arco.

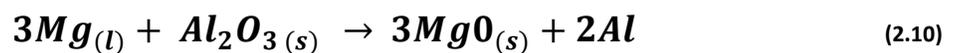
El AlN tiene un atractivo potencial como sustrato en diferentes aplicaciones electrónicas debido a sus propiedades térmicas, las cuales cumplen con los requerimientos importantes para los sustratos en circuitos integrales avanzados. Sus propiedades únicas de alta conductividad, alto módulo específico y baja expansión térmica lo hacen

potencialmente útil como un material monolítico y como refuerzo en compuestos, para aplicaciones en partes de calefacción de máquinas. El AlN puro es incoloro y traslúcido, pero es coloreado por dopantes o impurezas, por ejemplo cuando existen impurezas de carbono causan el típico color gris claro en el polvo.

El AlN se ha utilizado para mejorar las propiedades térmicas de una gran cantidad de materiales compósitos. Xu y col [24] lo usaron para la mejora de las propiedades térmicas de materiales compuestos de matriz polimérica donde lograron mejoras de hasta un 97% en la conductividad térmica por la adición de este cerámico a los polímeros.

También, el nitruro de aluminio se ha utilizado para mejorar las propiedades mecánicas y de desgaste de la matriz, en este caso con una matriz de AZ91E. En el trabajo de Falcón y col. [25] reportan un incremento en la resistencia al desgaste, módulo de elasticidad y dureza de una aleación de magnesio reforzada con 50% en volumen de AlN.

Bedolla y col. [26] reportan la generación óxidos de magnesio y aluminio durante la infiltración de los materiales compuestos de AlN con la aleación de magnesio AZ91E. Reportan que las reacciones más favorables que aparecen es la formación de  $MgAl_2O_4$  generada a partir de alúmina y magnesio de la aleación (Ec. 2.9), además de otros óxidos e incluso la sustitución de la alúmina por el óxido de magnesio debido a la mayor afinidad del magnesio por el oxígeno que el aluminio, de acuerdo a la reacción:



$$\Delta G_{900^\circ C} = -123 \text{ KJ}$$

## 2.2 Esponjas Cerámicas

La técnica de colada en gel es una tecnología versátil, que permite la fabricación de esponjas cerámicas. En este proceso una pequeña cantidad de formadores de gel orgánico o monómero y agentes ligantes se disuelven en agua para obtener una solución. Después, el polvo cerámico se dispersa dentro de la solución premezclada y luego colada dentro de un molde no poroso. El siguiente paso de este proceso es el desmolde de la preforma, la cual se seca en una estufa a 125°C, para continuar con la sinterización en donde el polímero se consume y la preforma adquiere una resistencia adecuada para el manejo [27].

Se ha reportado la producción de cuerpos porosos con niveles de porosidad sobre el 90% [28,29], con poros esféricos en el rango de 40-200  $\mu\text{m}$  [28]. Las propiedades pueden ser controladas por la producción de la fracción de poros y por la variación del tamaño de poro [28].

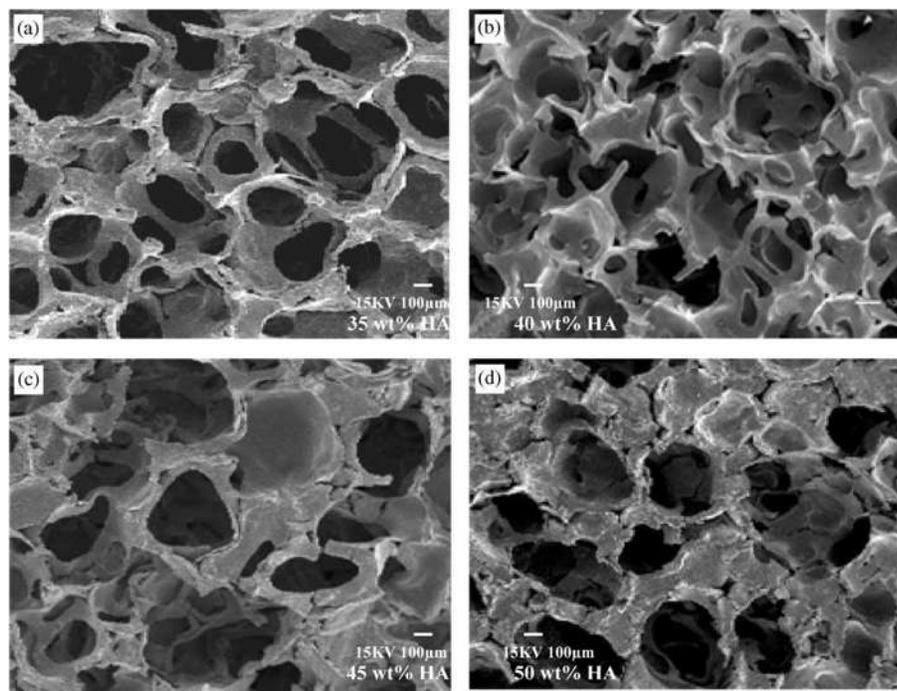
El principio general de este proceso se basa en la reacción de un monómero adicionado en la suspensión para formar un polímero, a partir de la polimerización in-situ del agua y un monómero orgánico dentro de una suspensión cerámica, a través del cual una red fuerte de macromoléculas es creada para mantener juntas las partículas cerámicas y obstaculizando de esta manera la formación de aglomerados, dando como resultado la formación de un cuerpo poroso resistente, con una red de alta interconectividad de poros [28,30].

El estudio en el sistema colada de geles, involucra la polimerización de monómeros de acrilamida, metilenobisacrilamida y metacrilamida como los principales formadores gelantes.

Sin embargo, uno de los factores más críticos en la producción exitosa de cuerpos porosos, involucra la elección adecuada de la sustancia gelante o monómero y el control de la reacción gelada [31]. Inicialmente, el gel precursor no debe afectar el estado de dispersión de los polvos y la estabilidad de la suspensión, con el fin de producir una microestructura homogénea y estructura altamente densa. También, el

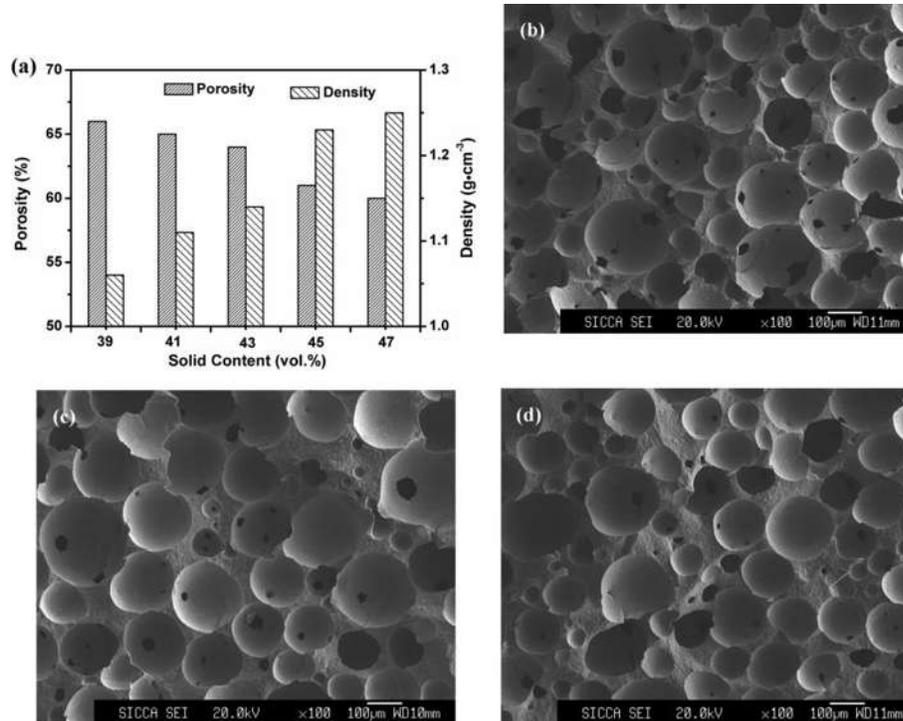
monómero adicionado no deberá causar un incremento significativo en la viscosidad de la suspensión, el cual limitaría la generación de espumas. Después de la generación de espumas, la gelación debe ser suficientemente rápida para prevenir daños o el colapso de los poros, lo cual ocurre debido a que el líquido drena por capilaridad y fuerzas gravitacionales, así como ser capaz de proporcionar una alta resistencia de la parte gelada.

Ramay y Zhang [32] hicieron una estructura muy porosa y completamente interconectada de hidroxiapatita con el método de colada en gel usando acrilamida como monómero para formarlos, lograron porosidades hasta de un 65%, presentado en la figura 2.5.



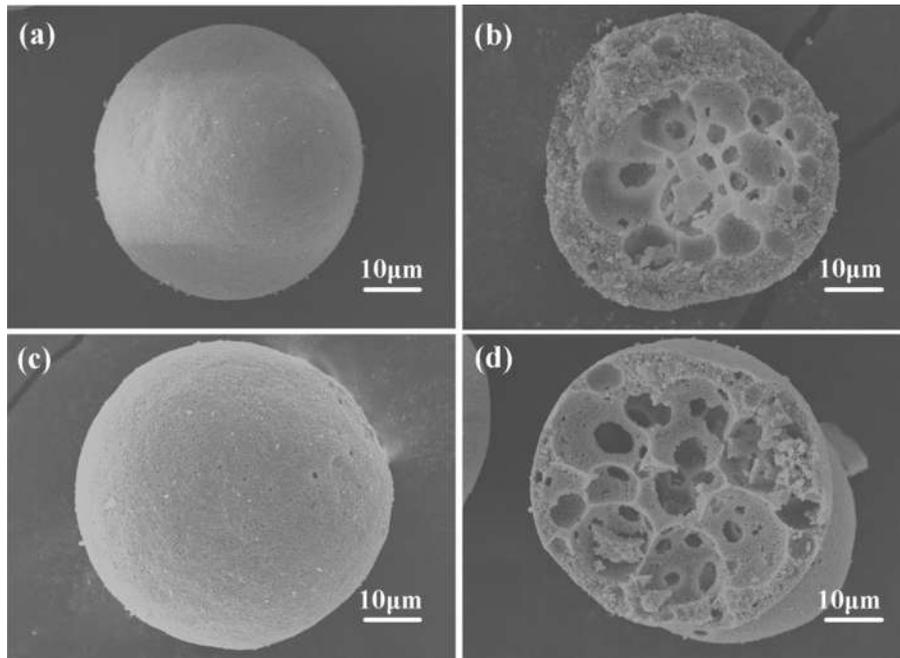
**Figura 2.5** Micrografías del MEB, de los poros interconectados de hidroxiapatita, con contenidos de: (a) 35 %; (b) 40 %; (c) 45 %; and (d) 50% en peso de hidroxiapatit [32].

Además, haciendo uso de este mismo método, utilizando acrilamida y añadiendo un espumante orgánico Wu y col. [31] generaron una espuma cerámica, de una porosidad esférica de hasta un 61% con tamaños de poro entre 40 y 200  $\mu\text{m}$ , figura 2.6.



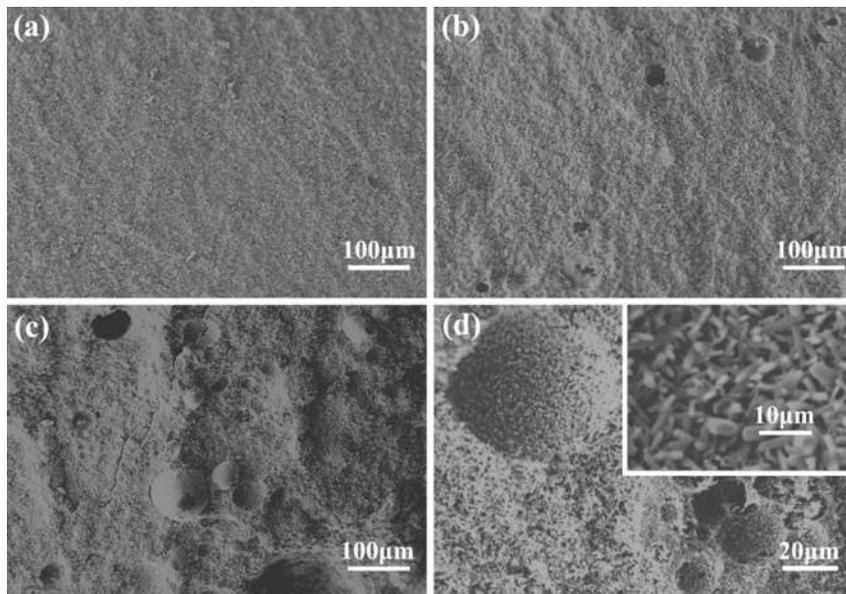
**Figura 2.6** (a) Efectos del contenido de sólido en la densidad y la porosidad, y microestructuras de muestras sinterizadas con contenidos de sólidos de (b) 39%, (c) 43% y (d) 47% en peso [31].

Wu y col. [33] fabricaron cerámicos porosos de nitruro de silicio con un sistema de acrilamida y micro esferas cerámicas multihuecas, en la figura 2.7 se muestran micrografías de las micro esferas que se usaron, y un corte transversal de éstas.



**Figura 2.7** (a) y (b) Micrografías de MEB de microesferas huecas multiporosas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sin sinterizar; (c) y (d) microesferas ya sinterizadas [33].

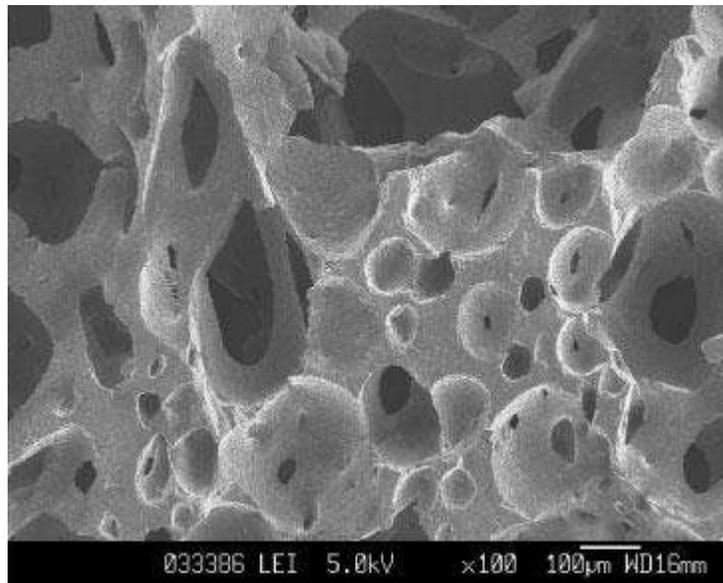
La adición de estas esferas dio como resultado la disminución de la contracción en las piezas finales, estas esferas están disponibles de manera comercial. En la figura 2.8 se muestra la estructura final variando el uso de las microesferas.



**Figura 2.8** Micrografías de MEB de los cerámicos porosos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con diferentes contenidos de microesferas: (a) 0 %, (b) 10 %, (c) 35 %, (d) 35 % en peso, región local [33].

Xue y col. [34] usaron un método de colada en gel no acuosa para hacer cerámicos de AlN, logrando hasta de un 99.6% de densificación del cerámico, usaron SPGE (sorbitol polyglycidyl ether) a un 15% en etanol, que es un tipo de resina epóxica, como agente gelante. Con este método se lograron cerámicos sin defectos grandes, las partículas del cerámico fueron distribuidas y acomodadas de manera homogénea.

Mouazer y col. [35] hicieron esponjas de carburo de silicio con porosidades de hasta un 85% con Agar como agente gelante que no requiere control de atmósfera, en la figura 2.9 se muestra la porosidad obtenida.



**Figura 2.9** Sección transversal observada por MEB de una esponja cerámica de SiC [35].

Algunas espumas cerámicas hechas con colada en gel, principalmente las hechas usando pirólisis para eliminar el polímero [36], usualmente conservan residuos de carbón o algún otro orgánico, y para la eliminación de estas capas residuales se hacen tratamientos térmicos en aire para que haga reacción todo el grafito dejando una espuma únicamente compuesta del cerámico deseado, como se muestra en la figura 2.10.



**Figura 2.10** Espuma antes y después del tratamiento para eliminar residuos [37].

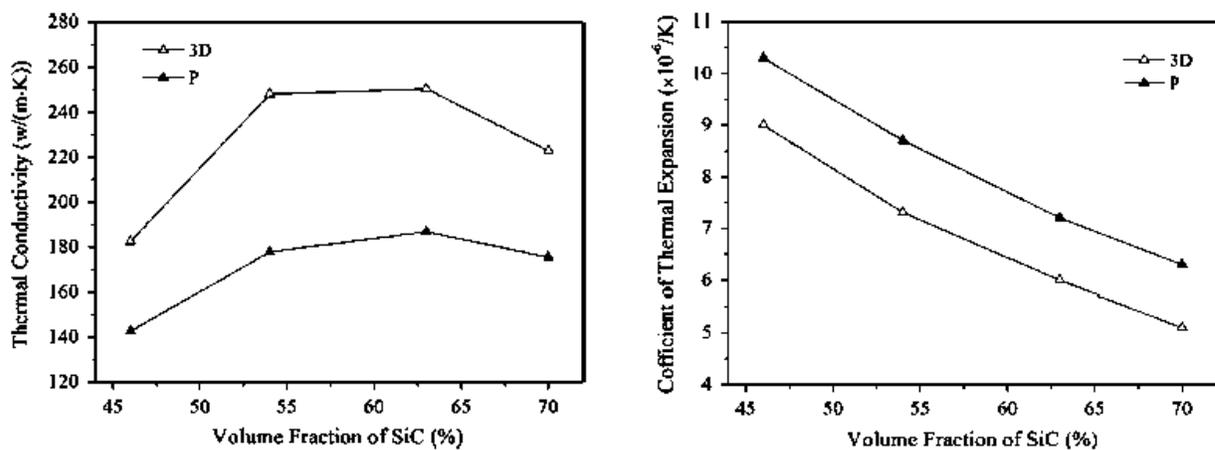
Bedolla y col. [38] han reportado conductividades térmicas de materiales compuestos de AlN con la aleación AZ91E hechos por infiltración espontánea usando varios tamaños de partículas, y sin sinterización de las preformas, con alrededor de 50% en peso de refuerzo, infiltradas a 850° C, los resultados de las propiedades obtenidas de estos compósitos se muestran en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.2** Propiedades térmicas y mecánicas de los compósitos en función de su tamaño de partícula [19].

Tamaño de partícula	Densidad [g/cm <sup>3</sup> ]	Módulo de elasticidad [GPa]	Dureza [HV]	Conductividad térmica [W/m.k]				Coeficiente de expansión térmica [x 10 <sup>6</sup> °C <sup>-1</sup> ]
				Temperatura (°C)				
				25	100	200	300	
1.3 μm	2.51	116	311	47	33	35	34	9.61
7 μm	2.61	122	334	53	37	38	36	9.21
17 μm	2.47	108	246	81	54	50	46	8.96

Estos materiales compuestos pueden ser usados para aplicaciones estructurales, pero también se podrían usar para empaquetamiento electrónico, aplicación que requiere bajos coeficientes de expansión térmica.

También se ha establecido en trabajos realizados por Li y col. [39] una mejora en las propiedades termofísicas de los compósitos hechos con SiC y aluminio (Figura 2.11), cuando elaboraron preformas del cerámico por sinterización, durante largos tiempos y altas temperaturas para alcanzar una alta unión de partículas.



**Figura 2.11** Conductividad térmica y CET del material compuesto hecho con una preforma inteconectada y uno hecho por compactación a diferentes composiciones [39].

La conductividad térmica aumenta debido a la conectividad que hay en las partículas cerámicas, ya que en este caso el carburo de silicio tiene una alta conductividad térmica, además reportan una disminución en el CET del material.

## Capítulo 3. Desarrollo experimental

En esta investigación, se fabricó un material compuesto interconectado de AZ91E/AlN, que posteriormente fue caracterizado microestructuralmente y mecánicamente, como se describe en la Figura 3.1.



**Figura 3.1** Esquema representativo de las distintas etapas desarrolladas en el presente estudio.

### 3.1 Materiales

Para la elaboración del compuesto AZ91E/AlN, se utilizaron polvos de AlN los cuales fueron adquiridos de la compañía American Elemental, EUA. A estos polvos se les midió la distribución de tamaño de partícula y su tamaño promedio en un equipo COULTER modelo LS 100 Q. El principio de funcionamiento de este equipo consiste en hacer incidir un rayo láser sobre los polvos suspendidos en aire y de acuerdo al ángulo del haz difractado, esta información se registra y procesa mediante software que proporciona la distribución del tamaño de partícula. Además, se caracterizaron

mediante difracción de rayos X (DRX) y por microscopía electrónica de barrido (MEB), para observar su morfología.

La composición química de la aleación que se utilizó en el presente trabajo, Mg- AZ91E se muestra en la tabla 3.1.

**Tabla 3.1** Composición química de la aleación AZ91E.

<b>Al</b>	<b>Mn</b>	<b>Zn</b>	<b>Si</b> <b>max.</b>	<b>Fe</b> <b>max.</b>	<b>Cu</b> <b>max.</b>	<b>Ni max.</b>	<b>otros</b>	<b>Mg</b>
<b>8.1–</b> <b>9.3 %</b>	0.17– 0.35 %	0.4– 1.0 %	0.20%	0.005%	0.015%	0.001%	0.30%	Balance

### **3.2 Caracterización del polímero**

#### **3.2.1 Espectroscopía de infrarrojo**

Para caracterizar los polímeros obtenidos se realizaron pruebas de infrarrojo, y también se les hicieron a los reactivos que no se consumen durante la polimerización en un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de fourier, marca Bruker, modelo Tensor 27, se usó la base de datos incluida en el equipo para caracterizar los polímeros y los compuestos orgánicos como fueron obtenidos. Para esto se hicieron pastillas mezclando 30 mg de muestra con 300 mg de bromuro de potasio y con esta mezcla se hicieron comprimidos de media pulgada de diámetro.

#### **3.2.2 Calorimetría diferencial de barrido**

Se hicieron estudios de calorimetría diferencial de barrido a los polímeros obtenidos sin el nitruro de aluminio con el fin de conocer las temperaturas de pirólisis, así como de los reactivos que se adicionaron que no se unieron a la reacción, tales como el persulfato de amonio (APS), N',N',N,N tetrametiletildiamida (TEMED) y polivinilpirrolidona (PVP). Estos se hicieron en un equipo DSC Q200 de TA Instruments en contenedores de aluminio sellados herméticamente usando entre 2 y 5 miligramos del reactivo a analizar. El análisis se realizó dentro de una cámara de acero, utilizando un flujo de argón de 40 mL/min para mantener una atmósfera inerte e inhibir una reacción de combustión.

### **3.3 FactSage**

Para predecir los productos de reacción de la pirólisis del polímero en una atmósfera de argón a 400° C con la mezcla del nitruro de aluminio, se realizó un análisis termodinámico utilizando el software FactSage 7.1.

### **3.4 Fabricación de espumas de AlN**

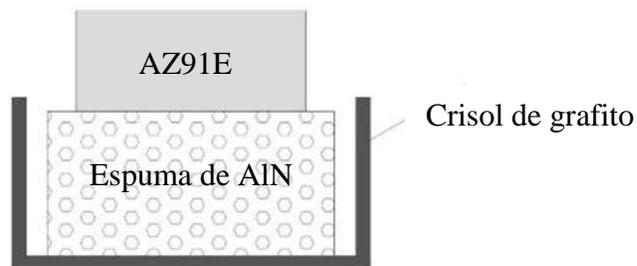
Para la fabricación de espumas de AlN, se utilizó acrilamida y metacrilamida como formadores de geles, los cuales fueron mezclados con MBAM (metilbisacrilamida) y TEMED (N',N',N,N tetrametiletildiamida), como formadores de enlaces cruzados y catalizador, respectivamente, como iniciador se utilizó persulfato de amonio (APS) y como dispersante se utilizó PVP (polivinilpirrolidona), los que fueron adicionados en un vaso de precipitados junto con los polvos de la AlN para después ser agitados en una parrilla de agitación magnética durante 2 h. Posteriormente el gel con las partículas de AlN fue colado en un molde de grafito no poroso, para eliminar los polímeros formados fueron colocados dentro de un horno de tubo vertical a 400° C bajo un flujo de argón por un tiempo de permanencia de 30 min. Una vez removido el polímero, las espumas fueron sinterizadas durante una hora a 1400 °C bajo una atmósfera de argón.

**Tabla 3.2** Mezcla de reactivos para la generación de geles.

<i>Reactivo</i>	<i>Cantidad</i>
<i>Monómero</i>	2 g
<i>Nitruro de aluminio</i>	5 g
<i>PVP</i>	7.5 g ( $10^{-3}$ M)
<i>MBAM</i>	0.5 g (15% en agua)
<i>APS</i>	0.06 g
<i>TEMED</i>	0.2 mL

### 3.5 Procedimiento de infiltración de AZ91E/AIN

Una vez obtenidas las espumas cerámicas, éstas fueron infiltradas por la aleación AZ91E. Primero, las piezas de AZ91E fueron colocadas sobre la espuma de AlN, luego se colocó dentro de un crisol de grafito como se muestra en la figura 3.2. La infiltración se llevó a cabo en un horno de tubo horizontal.



**Figura 3.2** Diagrama esquemático del ensamble metal/cerámico para la infiltración.

Para la infiltración, el crisol fue colocado dentro de la zona caliente a temperatura de 900°C durante 30 minutos bajo una atmósfera dinámica de Ar. Los materiales

compuestos producidos de esta manera tienen aproximadamente 15% en vol. de AlN. Las muestras de material compuesto fueron preparadas metalográficamente, siguiendo los procedimientos estándar para ser observadas en el microscopio electrónico de barrido.

### **3.6 Caracterización microestructural del compuesto obtenido**

#### **3.6.1 Preparación metalográfica**

Las muestras fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido. Para esto fueron pulidas a espejo, el procedimiento que se utilizó en la preparación de los substratos, inició con el proceso de desbaste con papel de SiC del grado 240, 400, 600, 1500 y 2000. Posteriormente, las muestras fueron pulidas mediante un paño con pastas de diamante de 6, 3 y 1  $\mu\text{m}$  en una pulidora marca Sigma Aldrich, empleando agua como medio lubricante.

#### **3.6.2 Microscopía óptica**

La caracterización microestructural por microscopía óptica (MO) de los materiales fabricados, se hizo seccionando transversalmente con la finalidad de observar la distribución de la fase de AlN y AZ91E, así como los posibles defectos. Para la preparación metalográfica se siguió el mismo procesamiento descrito en la sección 3.6.1.

### **3.6.3 Difracción de rayos X**

Con el propósito de identificar las fases presentes en los materiales fabricados, se utilizó la técnica de difracción de rayos X para complementar el análisis de la microestructura de las muestras de la aleación monolítica AZ91E, el compuesto AZ91E/AlN con 15% en vol. de AlN, así como a los polvos de AlN. Los análisis de difracción de rayos X, se realizaron en un difractómetro modelo D8 ADVANCE Bruker, los parámetros usados fueron los siguientes: radiación Cu  $K\alpha$  para  $2\theta$  de 20 a 90° con pasos de 0.02° por 0.6 s.

### **3.6.4 Microscopia electrónica de barrido.**

Las muestras pulidas tanto de la aleación de magnesio como de los materiales compuestos, fueron analizadas mediante el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL JSM-7600F, y para observar la distribución de las fases en las muestras de las esponjas después de la sinterización se usó el MEB JEOL JSM-6400, de igual forma con esta técnica se observó a mayores aumentos los materiales compuestos AZ91E/AlN, tratando de identificar la presencia de productos de reacción. La identificación de fases se llevó a cabo a través de análisis químicos puntuales por medio de espectroscopia de energía dispersiva (EDS) y mapeos elementales. También, el MEB fue usado para cuantificar la cantidad de fase AlN en el material compuesto AZ91E/AlN, obteniendo 8 imágenes por muestra.

## **3.7 Caracterización mecánica**

### **3.7.1 Microdureza Vickers**

Los ensayos de dureza de las aleaciones y materiales compuestos fueron realizados en muestras pulidas a espejo, para lo cual se utilizó el indentador Vickers Mitutoyo HM-200. Para las mediciones se usó una carga de 100 g durante 10 segundos. El procedimiento del ensayo consistió en colocar la probeta en el portamuestra, para después enfocar con la lente del microscopio el área donde se realizó la indentación, una vez hecho esto, se aplicó la carga. A cada muestra se le aplicaron 8 indentaciones distribuidas aleatoriamente.

### **3.8 Conductividad térmica**

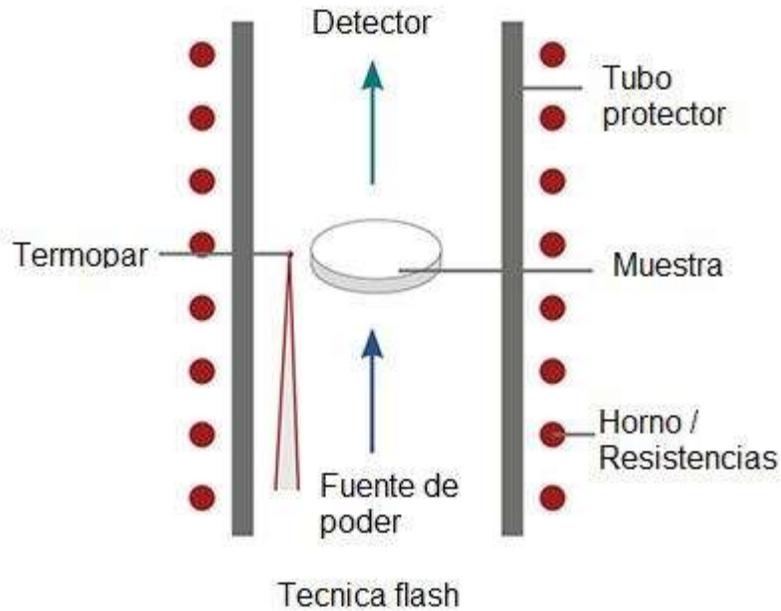
La conductividad térmica del compósito obtenido se midió en un equipo Netzsch LFA 467 HT HiperFlash, usando un flash de una lámpara de xenón, usando muestras cuadradas de 10x10 mm<sup>2</sup>, con un espesor de 2 mm pulidas a espejo por ambos lados y recubiertas con una capa homogénea de grafito para mejorar la absorbanza de luz. Se hicieron mediciones desde 30°C hasta 300°C cada 100°C en una atmósfera de argón y se conoció la difusividad térmica, usando una referencia de grafito puro para conocer el Cp de los compósitos.

Los valores de la conductividad térmica se calcularon con los datos del Cp y la difusividad térmica del material que se relacionan con la siguiente ecuación:

$$\lambda(T) = \alpha(T) * \rho(T) * C_p(T) \quad (3.1)$$

Donde  $\lambda$  es la conductividad térmica,  $\alpha$  es la difusividad térmica del material y Cp es el calor específico.

En la figura 3.3 se muestra un diagrama del equipo utilizado para la medición, en el cual se muestra el detector que es un detector de la radiación infrarroja que la muestra emite después de recibir el disparo de luz emitido por el la lámpara de xenón (fuente de poder).



**Figura 3.3** Diagrama del funcionamiento del equipo de medición de conductividad térmica.

Con la se calcula el  $C_p$  de los materiales compósitos usando una referencia (en este caso grafito) y valores del flash de luz.

$$C_p^{Sample} = \frac{T_{\infty}^{Ref.}}{T_{\infty}^{Sample}} * \frac{Q^{Sample}}{Q^{Ref.}} * \frac{V^{Sample}}{V^{Ref.}} * \frac{\rho^{Ref.} * D^{Ref.}}{\rho^{Sample} * D^{Sample}} * \frac{d_{Sample\ Orifice}^2}{d_{Ref.\ Orifice}^2} * C_p^{Ref.}(T) \quad (3.2)$$

Dónde:

$T_{\infty}^{Ref.}$  es el tiempo extrapolado de pérdida de calor de la referencia.

$T_{\infty}^{Sample}$  es el tiempo extrapolado de pérdida de calor de la muestra.

$Q^{sample}$  es la energía que se aplica a la muestra.

$Q^{Ref.}$  es la energía que se aplica a la referencia.

$V^{Sample}$  es el factor de amplificación de la muestra

$V^{Ref.}$  es el factor de amplificación de la referencia.

$D_{sample}$  es el espesor de la muestra.

$D_{Ref.}$  es el espesor de la referencia.

$d^{2, Ref. orifice}$  es el diámetro al cuadrado del orificio usado para la referencia .

$d^{2, Sample orifice}$  es el diámetro al cuadrado del orificio usado para la muestra.

$\rho^{Sample}$  es la densidad de la muestra.

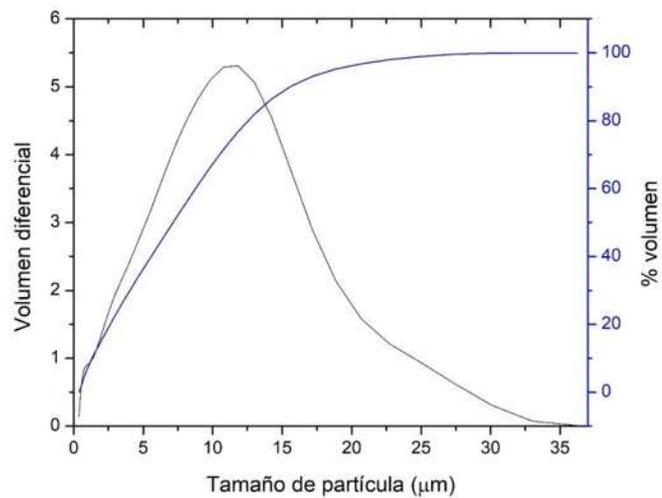
$\rho^{Ref.}$  es la densidad de la referencia.

$Cp^{Ref.}$  es el calor específico de la referencia.

## 4 Capítulo 4. Resultados y Discusión

### 4.1 Área superficial y distribución de tamaño de partículas del AlN

En la Figura 4.1 se muestra la distribución de tamaño de partícula del polvo de nitruro de aluminio utilizado en esta investigación, también se presenta el tamaño medio de partícula del polvo como fue proporcionado por el proveedor, que es de un aproximado de 8  $\mu\text{m}$ .

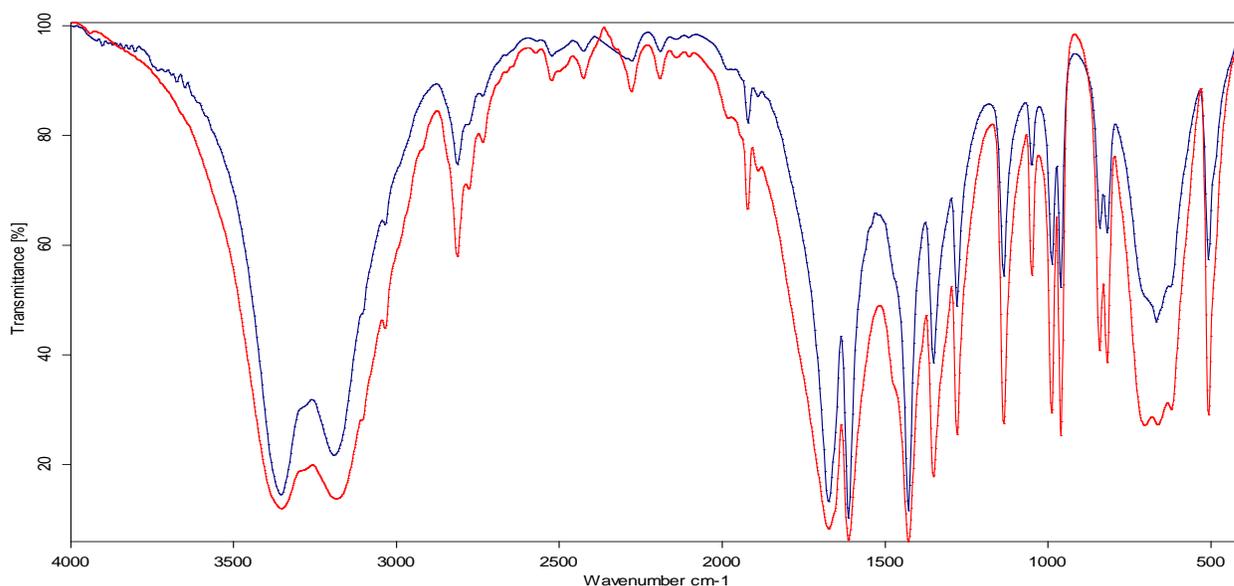


**Figura 4.1** Distribución de tamaño de partícula de los polvos de AlN.

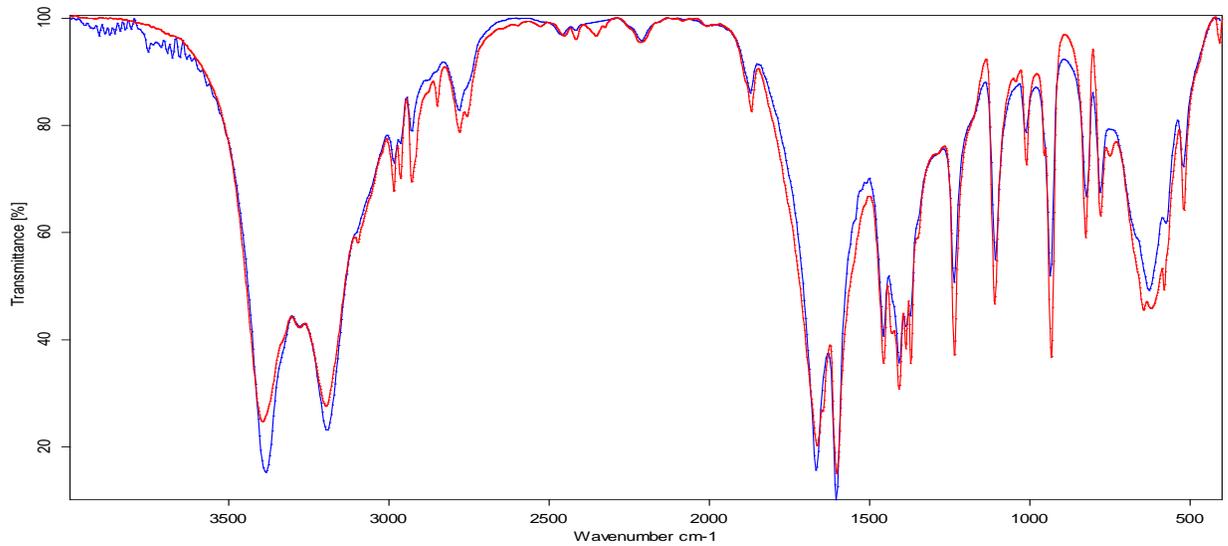
Esta es una gráfica monomodal, es decir., se observa que las partículas caen en un rango de 1 a 20  $\mu\text{m}$  en su mayoría, con el mayor volumen en el tamaño de 10  $\mu\text{m}$ . Además se midió el área superficial de las partículas de nitruro de aluminio con un equipo BET donde se observó que el área superficial es de 1.4952  $\text{m}^2/\text{g}$ .

## 4. 2 Caracterización por medio de espectroscopía de infrarrojo.

Se realizó un análisis por espectroscopía de infrarrojo tanto a los precursores antes de la polimerización así como al catalizador, iniciador y dispersante ya que no se consumen durante la reacción y están presentes en los polímeros. En las figuras 4.2 y 4.3 se presentan los resultados para la acrilamida y la metacrilamida donde se observa que no tienen impurezas, la línea azul es el patrón obtenido y el rojo es el que se encuentra en la base de datos.

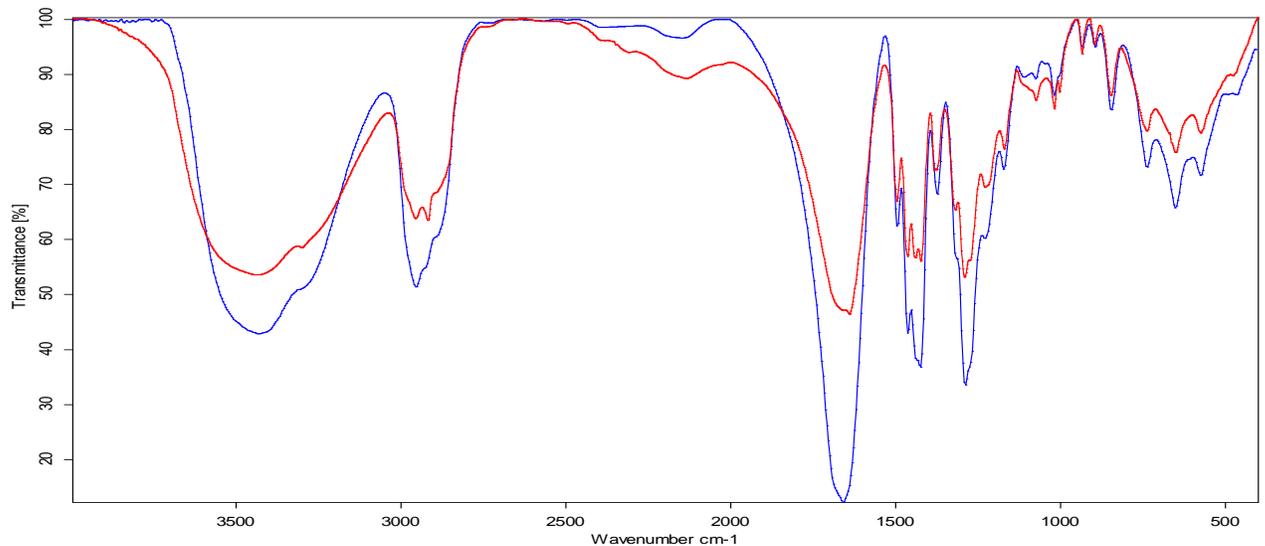


**Figura 4.2 Análisis de la acrilamida y su comparación con la base de datos.**

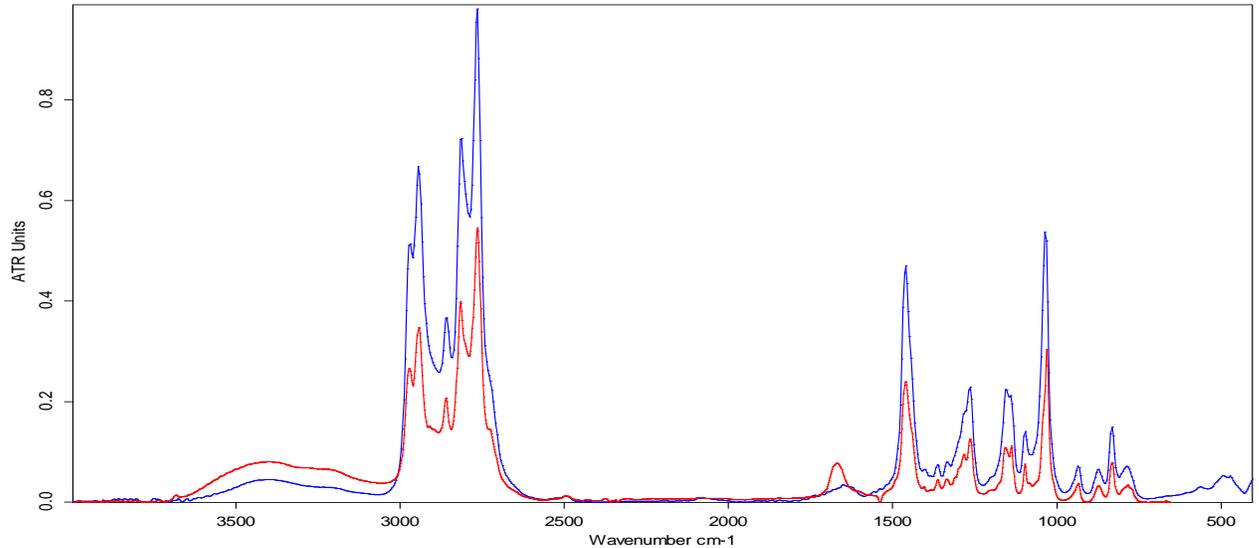


**Figura 4.3 Metacrilamida y su espectro en la base de datos.**

Los reactivos que se muestran en las figuras 4.4 y 4.5 se agregaron como partícipes, pero no son consumidos, ya que son el catalizador y el dispersante de las partículas para formar un gel homogéneo, donde se observa que sus bandas son congruentes con los registrados en la base de datos.



**Figura 4.4 Análisis del PVP.**



**Figura 4.5 Análisis por infrarrojo del TEMED.**

Los espectros de infrarrojo de los polímeros se realizaron con el AIN incluido, aquí se pueden observar la presencia de las bandas del refuerzo cerámico, así como sus grupos funcionales, los que comparten bandas con los reactivos que no son consumidos con la reacción de polimerización.

En las Figuras 4.6 y 4.7 se observa la banda que se encuentra alrededor de los 3500  $\text{cm}^{-1}$  (a) característico del grupo amida, además la banda cerca de los 1600  $\text{cm}^{-1}$  es la que proviene del PVP (b) , que no es consumido durante la reacción de polimerización.

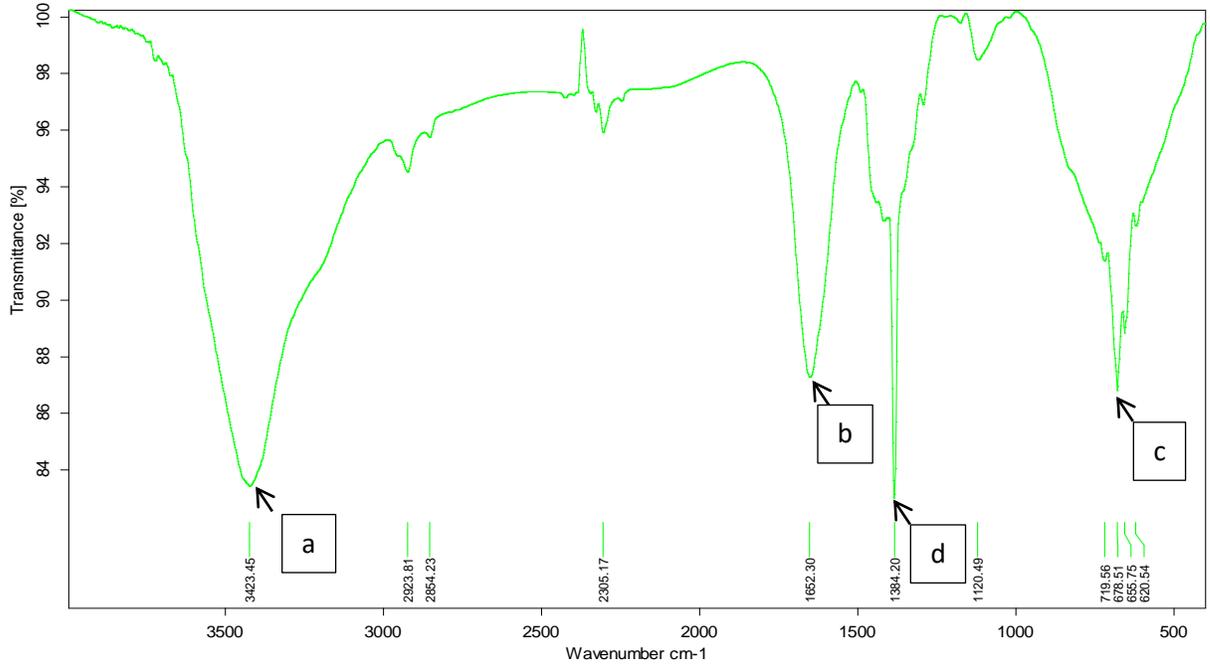


Figura 4.6 Espectro de infrarrojo del PAM.

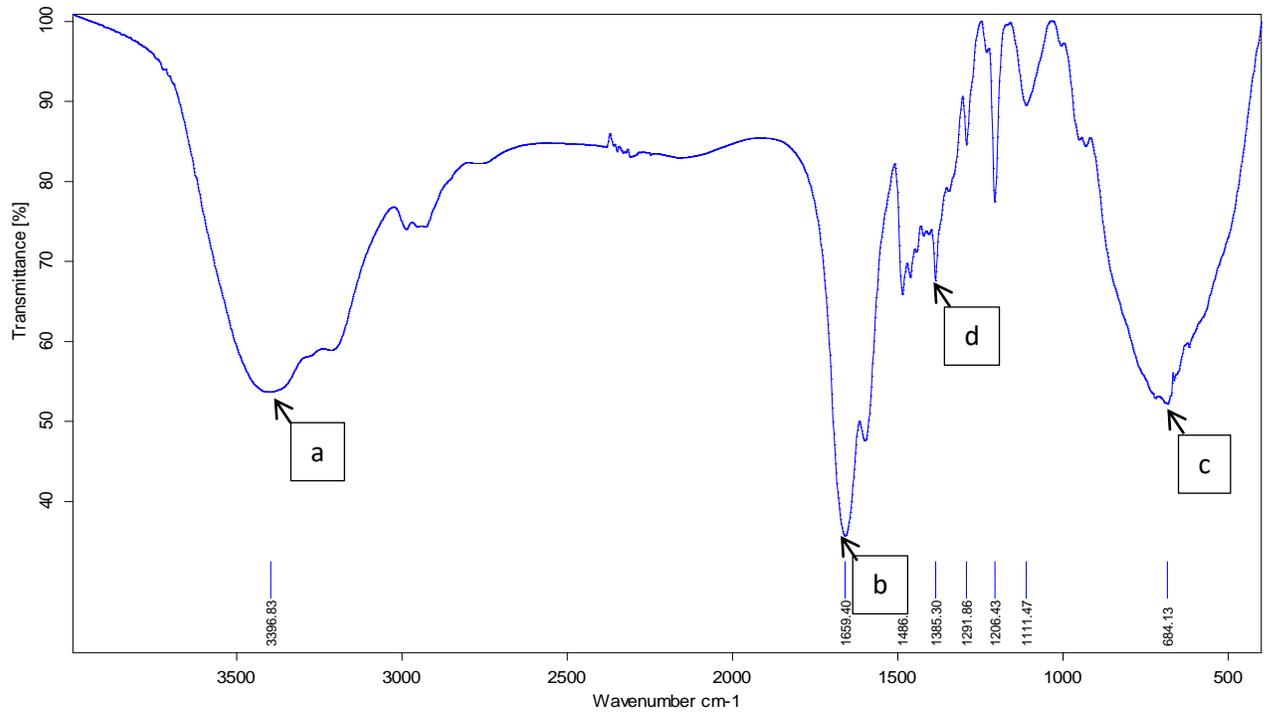


Figura 4.7 Espectro de la PMA.

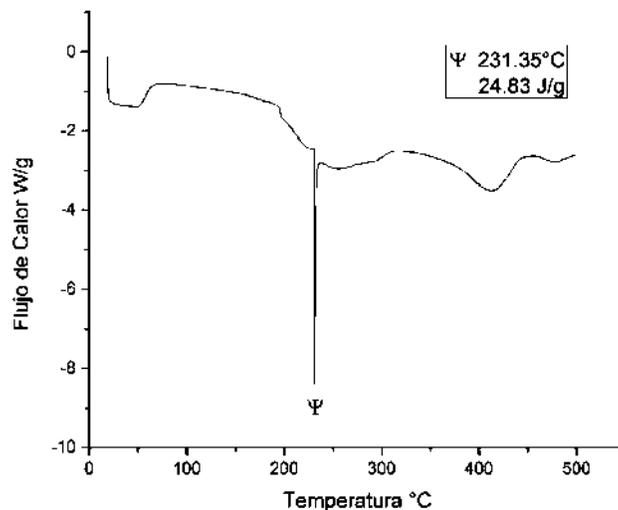
También en las Figuras 4.6 y 4.7 se observan señales cercanas a los  $600\text{ cm}^{-1}$  que pertenecen al catalizador que no fue consumido durante el proceso (c).

Es importante señalar que en ambos espectros aparece una banda cercana a los  $1390\text{ cm}^{-1}$  bien definida característica de los nitruros, se presume pertenece al compuesto cerámico nitruro de aluminio (d).

### 4.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

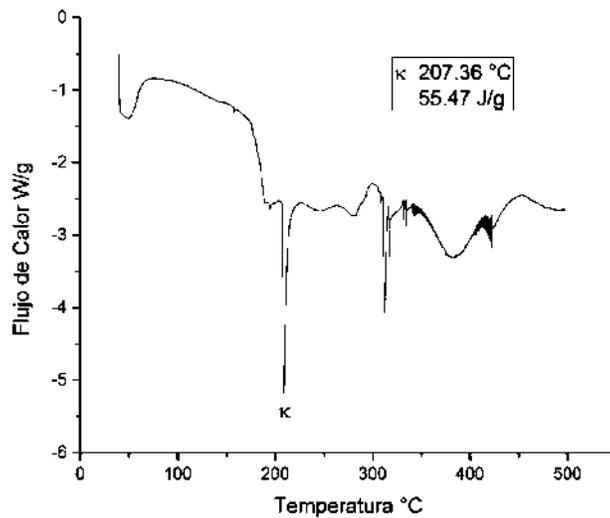
Al igual que las pruebas de infrarrojo a los polímeros, catalizador y al iniciador que no se consumen durante la reacción de polimerización se les realizaron pruebas utilizando el calorímetro, mediante esta técnica se estimaron las temperaturas de pirólisis de cada uno de los polímeros, así como el calor necesario para llevar a cabo la reacción.

En la Figura 4.8 se aprecian la temperatura de pirólisis del PMA de 231.35 °C y es un pico hacia abajo, lo que indica que es una reacción endotérmica para la descomposición del PMA.



**Figura 4.8** Termograma del PMA.

En la Figura 4.9 se aprecia que la pirólisis del PAM es a los 207.36 °C y es endotérmica, se observa además en ambas gráficas más picos después de la temperatura de pirólisis del polímero que es el principal constituyente, se presume que estos picos corresponden a la descomposición de reactivos que no se consumieron en la reacción de polimerización, como el catalizador, el iniciador y el dispersante de las partículas.



**Figura 4.9** Termograma de PAM.

En los termogramas de los reactivos que no se consumen en la polimerización (Figs. 4.10 – 4.12) está el ruido que se puede observar en las gráficas de los polímeros, ya que estos reactivos permanecen encapsulados en el gel.

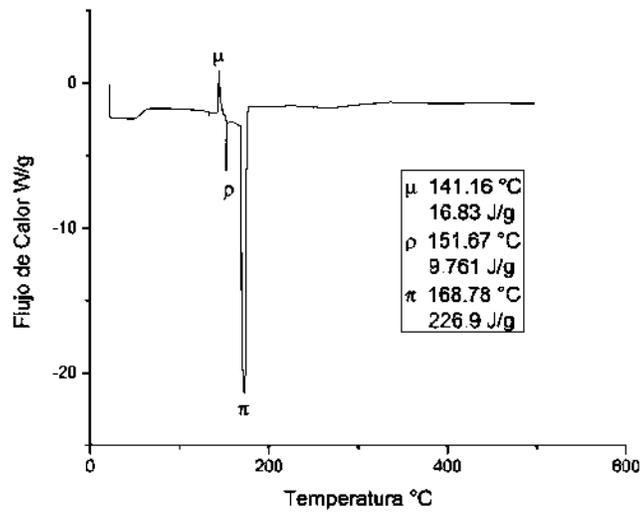


Figura 4.10 Termograma del TEMED.

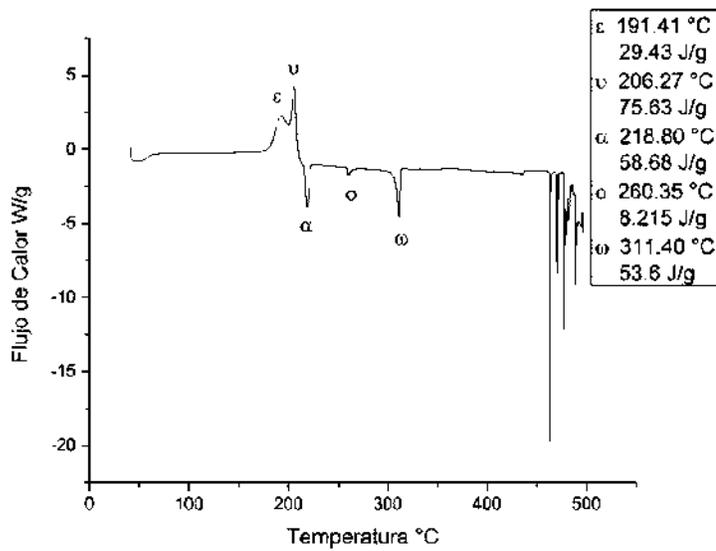
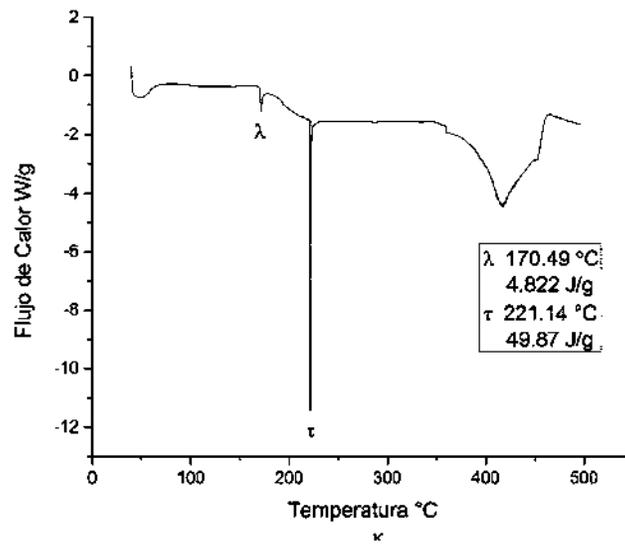


Figura 4.11 Termograma del APS.

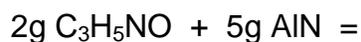


**Figura 4.12** Termograma del PVP.

#### 4.4 FactSage

Se hicieron cálculos termodinámicos para poder predecir los productos de reacción después de la pirólisis de los polímeros ya en contacto con el nitruro de aluminio en una atmósfera inerte de argón a 400 °C.

En el caso de la poliacrilamida con el nitruro de aluminio se pueden dar los siguientes productos de reacción:



1.0965 g de gas ideal

$$\Delta G_{400\text{ °C}} = -10805.4 \text{ J (a=1.0000)}$$

$$+ 0.35957 \quad \text{CH}_4$$

$$+ 0.33982 \quad \text{N}_2$$

$$+ 0.3003 \quad \text{H}_2$$

$$+ 3.2565\text{E-}04 \quad \text{NH}_3$$

+ Otros gases

$$+ 4.2311 \quad \text{g AlN}$$

$$\Delta G_{400\text{ °C}} = -34877.4 \text{ J (a=1.0000)}$$

$$+ 0.95633 \quad \text{g Al}_2\text{O}_3 \text{ corindón}$$

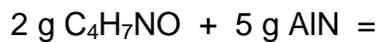
$$\Delta G_{400\text{ °C}} = -16191.7 \text{ J (a=1.0000)}$$

$$+ 0.71601 \quad \text{g C grafito}$$

$$\Delta G_{400\text{ °C}} = -352.46 \text{ J (a=1.0000)}$$

De acuerdo con los cálculos se predice que durante la pirólisis del polímero se formarán alúmina en forma de corindón de acuerdo a la reacción y quedará grafito residual en las espumas.

También se hizo la predicción termodinámica de lo que se formaría en la pirólisis del gel polimetacrilamida (PMA) y los productos que son factibles encontrar de acuerdo al cálculo son:



1.0692 g de gas ideal

$$\Delta G_{400\text{ }^\circ\text{C}} = -11505.6 \text{ J (a=1.0000)}$$

$$+ 0.40871 \quad \text{CH}_4$$

$$+ 0.32016 \quad \text{H}_2$$

$$+ 0.27080 \quad \text{N}_2$$

$$+ 3.2003\text{E-}04 \quad \text{NH}_3$$

+ Otros gases

$$+ 4.3578 \quad \text{g AlN}$$

$$\Delta G_{400\text{ }^\circ\text{C}} = -35922 \text{ J (a=1.0000)}$$

$$+ 0.79871 \quad \text{g Al}_2\text{O}_3 \text{ corindón}$$

$$\Delta G_{400\text{ }^\circ\text{C}} = -13523 \text{ J (a=1.0000)}$$

$$+ 0.77424 \quad \text{g C grafito}$$

$$\Delta G_{400\text{ }^\circ\text{C}} = -381.13 \text{ J (a=1.0000)}$$

## 4.5 Difracción de rayos X

Mediante la técnica de DRX se caracterizaron los monómeros que se utilizaron para la polimerización. Los difractogramas se muestran en las figuras 4.13 y 4.14 para la acrilamida y metacrilamida, respectivamente. De los difractogramas se puede observar la naturaleza cristalina de los monómeros sin fases secundarias o impurezas.

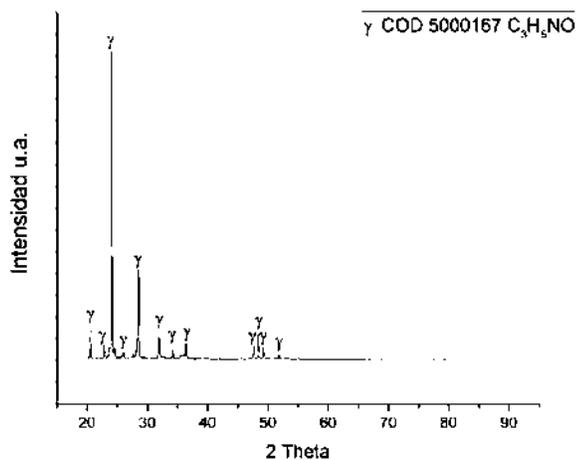


Figura 4.13 Difractograma de la acrilamida.

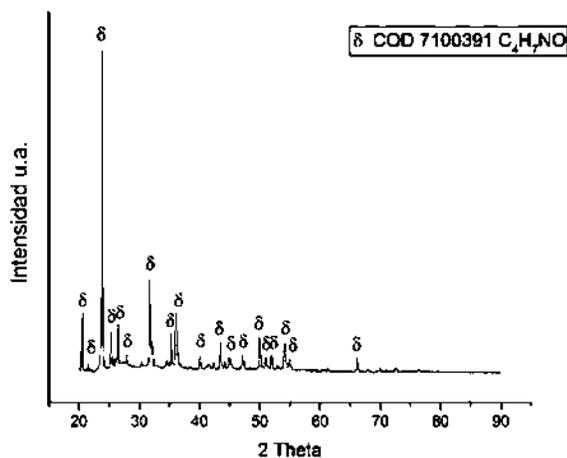
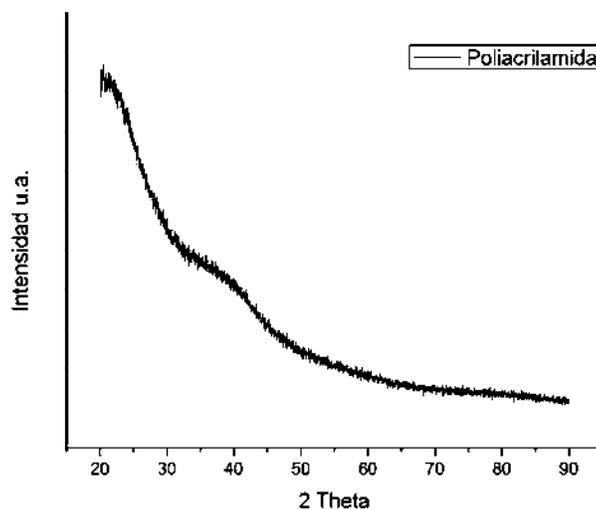
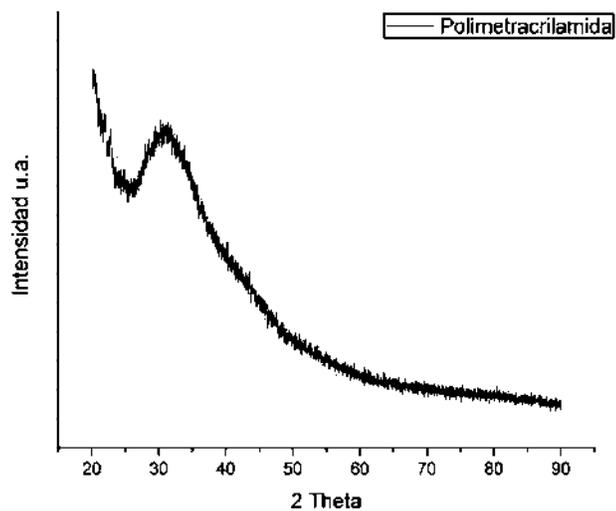


Figura 4.14 Difractograma de la metacrilamida.

También después de la polimerización se estudiaron los polímeros para ver si tenían alguna parte cristalina. Los resultados se presentan en las Figuras 4.15 y 4.16 para la poliacrilamida y polimetacrilamida, respectivamente. De ambos difractogramas solo se aprecia la naturaleza amorfa después de la polimerización.

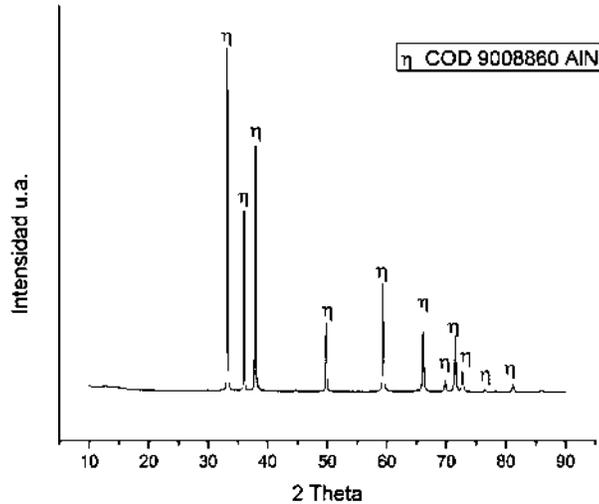


**Figura 4.15** Difractograma de la poliacrilamida.



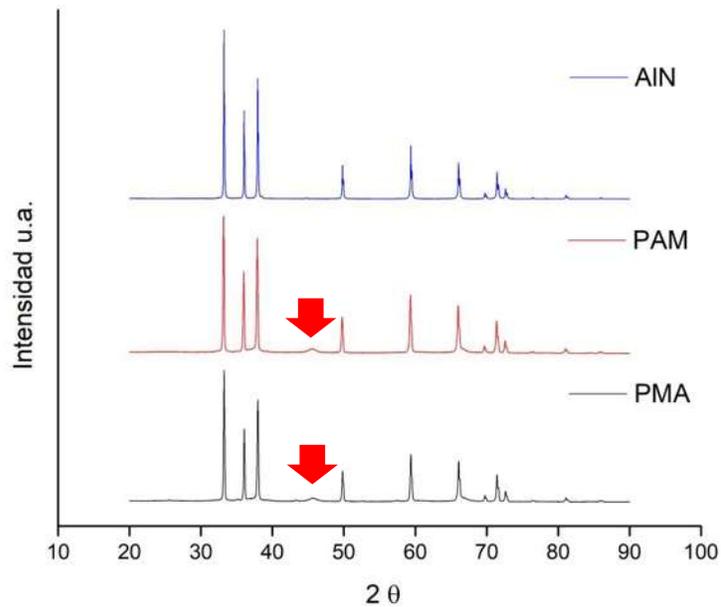
**Figura 4.16** Difractograma de la polimetacrilamida.

Se realizó un estudio de DRX al nitruro de aluminio para determinar fases presentes y pureza que se muestra en la Figura 4.17.



**Figura 4.17** Difractograma de rayos X del AlN.

Los resultados por medio de DRX (Figura 4.17) muestran que el AlN posee una fase hexagonal sin fases secundarias, además se hicieron análisis por DRX a los geles de nitruro de aluminio después de dos horas de agitación y 24 horas de secado en una estufa a 125° C para observar los cambios estructurales del AlN que se pudieron dar durante la polimerización (Fig. 4.18), ya que el nitruro de aluminio en contacto con agua comienza a descomponerse en bayerita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), liberando amoníaco a la solución y elevando el pH. Xue y col. [40] prescindieron del uso de suspensión acuosa de la colada en gel de AlN para evitar la hidrólisis mientras que Betke y col. [41] aún después de la pasivación del nitruro de aluminio reportaron alúmina en su producto final después de la sinterización.

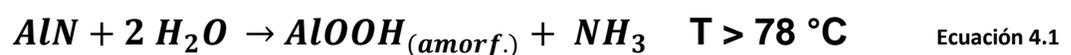


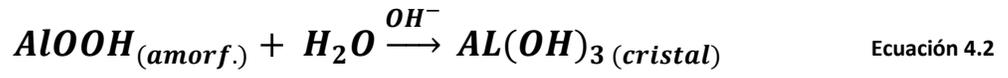
**Figura 4.18** Difractograma de rayos X del AlN comparando con el AlN después de la gelación.

Los difractogramas de rayos X en la Figura 4.18 no mostraron cambios significativos en el nitruro de aluminio durante el proceso de reacción, los únicos cambios observables son los que se encuentran señalados en las flechas rojas, de los inicios de formación de alúmina, aunque igual se estimó que hay una formación de hasta 4% de alúmina en los geles, esto se debió a que la suspensión fue realizada a temperatura ambiente, dado que la reacción de hidrólisis aumenta con la temperatura a la que se realiza la agitación del cerámico [42].

Novak y Kosmac [43] reportaron el inicio de la hidrólisis desde los 40°C y 50°C a la hora de agitación de los polvos de AlN, y reportan la conversión de la totalidad del cerámico usado a 70°C en 30 min. Enhui y col. [44] también reportan el inicio de hidrólisis del AlN a 60°C desde los 30 min de que el cerámico está en contacto con el agua.

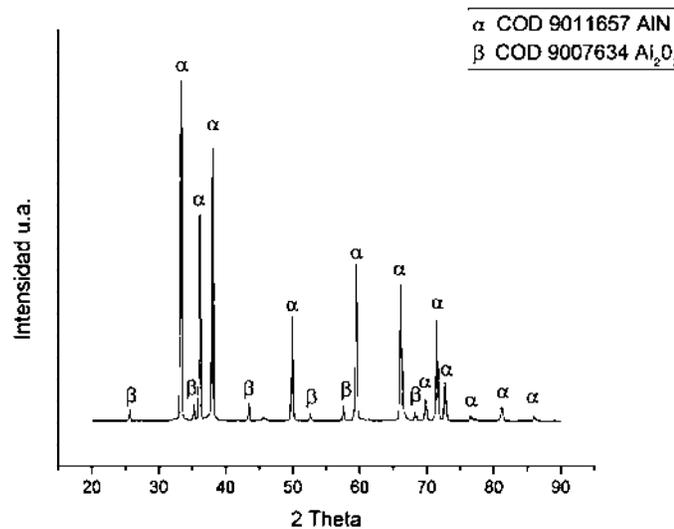
Las ecuaciones reportadas de la formación de Bayerita son [42,45,46,47]:





Esta bien documentado que la generación de este compuesto genera una elevación del pH de la solución preparada [44,48,43], sin embargo, en el presente se monitoreó el pH y éste se mantuvo sin cambios desde el inicio de la agitación y durante el proceso de preparación de los geles de PMA y PAM con las partículas de AlN.

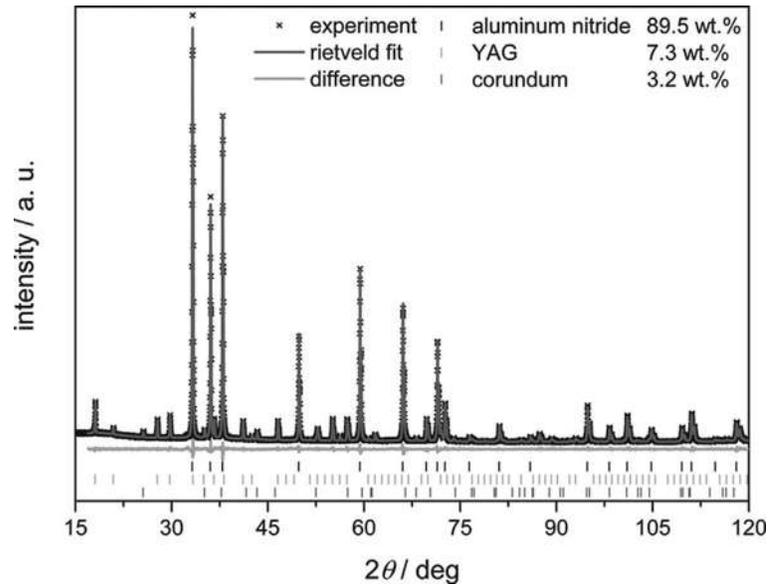
Después de la sinterización, las espumas fueron analizadas para conocer los cambios que sucedieron durante este proceso. Los resultados se muestran en la Figura 4.19.



**Figura 4.19** Difractograma de rayos X de una espuma hecha con acrilamida y AlN sinterizada a 1400° C durante una hora en argón.

Después de la sinterización de los geles se observa un aumento en la cantidad de alúmina formada y además deja una capa de grafito que no alcanza a ser identificada por la técnica de difracción de rayos X. Las fases de esta esponja fueron cuantificadas usando Xpert dando un aproximado de 89% de AlN y 11% de alúmina.

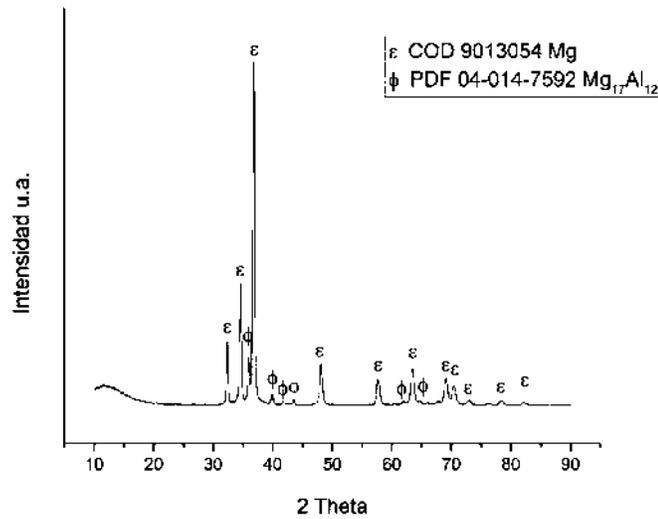
Betke y col. [41] para reducir los efectos que puede generar el agua en el nitruro de aluminio en suspensiones hicieron la pasivación de la superficie de las partículas con  $\text{Al}(\text{H}_3\text{PO}_4)_3$ , a temperaturas de  $70^\circ\text{C}$ , sin embargo, como se muestra en la figura 4.20 se observa la presencia de la alúmina a pesar de la pasivación.



**Figura 4.20** Patrones de DRX de las espumas generadas por Betke y col. [41].

Estos investigadores hicieron la sinterización de sus espumas a  $1650^\circ\text{C}$  por 3 h en una atmósfera de nitrógeno, y reportan la formación del 3.2% de alúmina y 7.2% de YAG debido a la adición de itria como auxiliar para la sinterización. Durante la pirólisis del polímero usado en esta investigación también hubo productos de reacción indeseados como la alúmina mostrada en los patrones de DRX, pero no hubo grafito residual ya que el polímero se eliminó en una atmósfera de aire a  $600^\circ\text{C}$  antes de la sinterización.

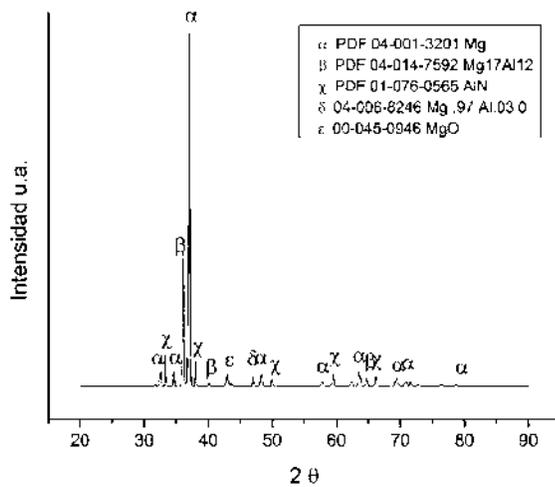
En el presente trabajo se realizará análisis por DRX a la aleación AZ91E para conocer las fases que están presentes y su cuantificación (Figura 4.21).



**Figura 4.21** Difractograma de la aleación AZ91E.

La aleación presenta un intermetálico de  $Mg_{17}Al_{12}$  y fue cuantificado por el programa Xpert arrojando un valor de 17% de dicha fase, de igual forma a los materiales compuestos hechos por estos dos métodos se les hicieron estudios de DRX para comprobar las fases presentes en estos materiales, además de que se hicieron cuantificaciones de las fases para conocer las cantidades de cada una.

En la Figura 4.22 se muestra el patrón de DRX de un material compuesto elaborado al infiltrar por capilaridad las esponjas hechas con el gel de PAM, donde se aprecian los picos de todas las fases presentes, tanto las que están en la aleación como aquellas que se formaron en las espumas durante la pirólisis del gel.



**Figura 4.22** Difractograma de una material compuesto de AZ91E/AlN hecho con una esponja de PAM.

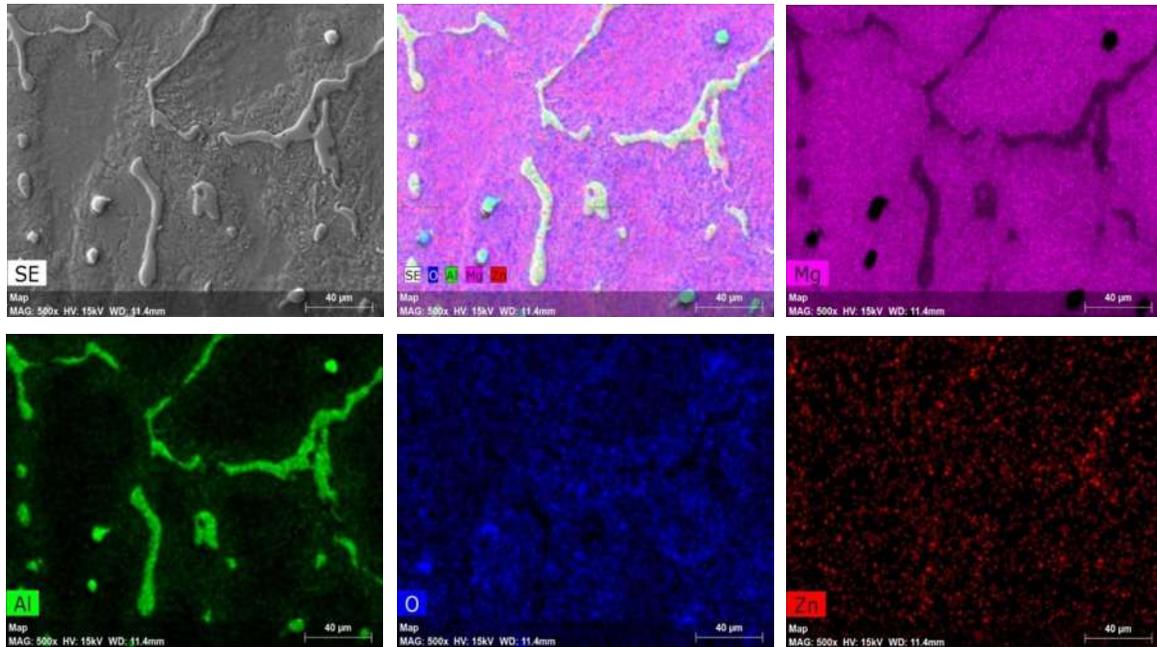
#### 4. Microscopía electrónica de barrido

##### 4. .1 Materiales precursores

Se realizaron estudios por MEB de las esponjas de AlN fabricadas con los dos polímeros para observar su porosidad así como la conexión entre las partículas, se realizaron mediciones de tamaño de poro y se determinó el rango de tamaño de poro que se genera con este proceso. Además, se hicieron análisis por EDS y mapeos para conocer la distribución del cerámico en el material compuesto, también se analizó la aleación base magnesio para observar las fases presentes para comprobar los resultados obtenidos por difracción de rayos X, como fue la fase  $Mg_{17}Al_{12}$  donde se encuentra la mayor concentración de aluminio de la aleación.

En las imágenes de la figura 4.23 se muestran los resultados del mapeo realizado a la aleación base magnesio utilizada como matriz de los materiales compuestos. En los mapeos de la aleación se observa que el intermetálico encontrado mediante la técnica

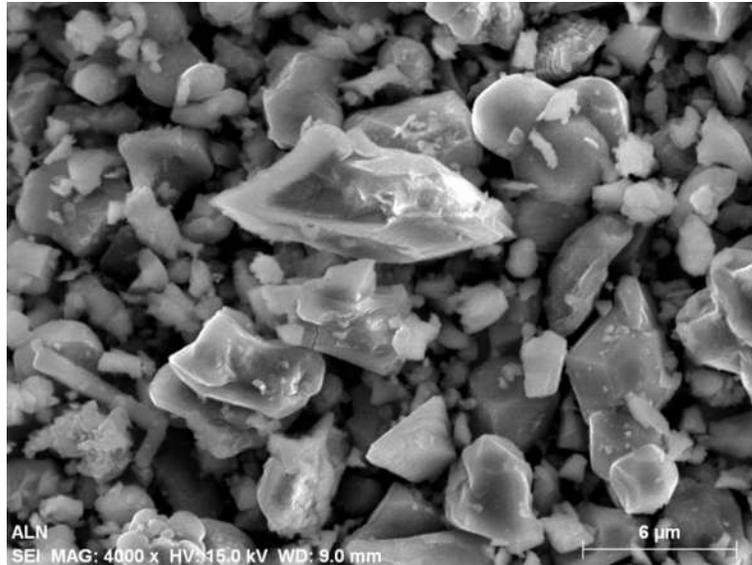
de DRX no está disperso de manera homogénea a través de la misma, eso puede encaminar hacia la obtención de propiedades heterogéneas.



**Figura 4.23** Mapeos de la aleación AZ91E.

Los polvos de nitruro de aluminio también fueron analizados mediante MEB para conocer su morfología.

En la Figura 4.24 se puede observar que los polvos de AlN poseen formas irregulares y facetadas, con una distribución amplia de tamaño de partículas.



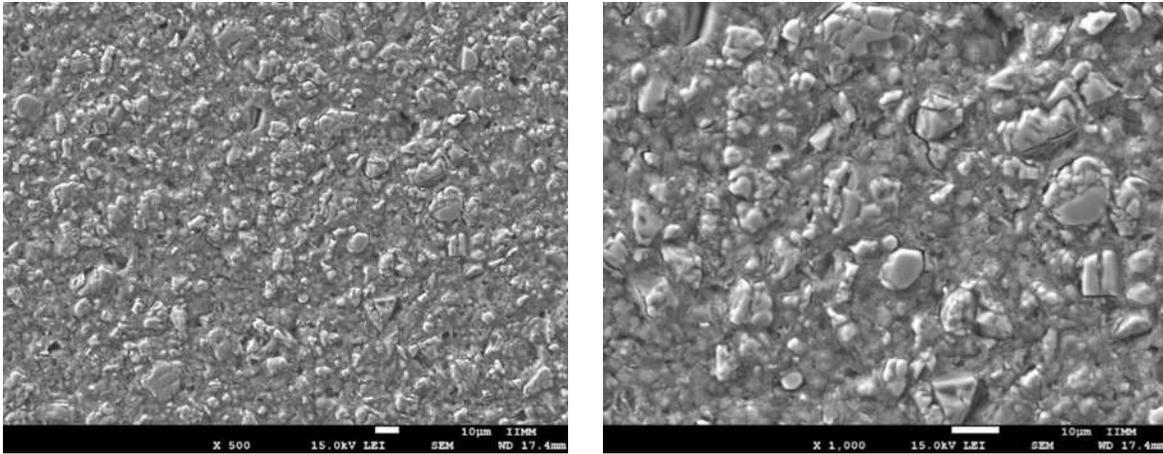
**Figura 4.24** Micrografía de los polvos de AlN.

#### **4. 6.2 Geles de AlN**

Los geles preparados con poliacrilamida y polimetacrilamida, con la incorporación de partículas de nitruro de aluminio se prepararon montados en resina y metalizados con cobre, fueron observados mediante el microscopio electrónico de barrido para conocer la morfología y forma en la que sostienen a las partículas del refuerzo cerámico.

##### **4. 6.2.1 Geles de PAM y AlN**

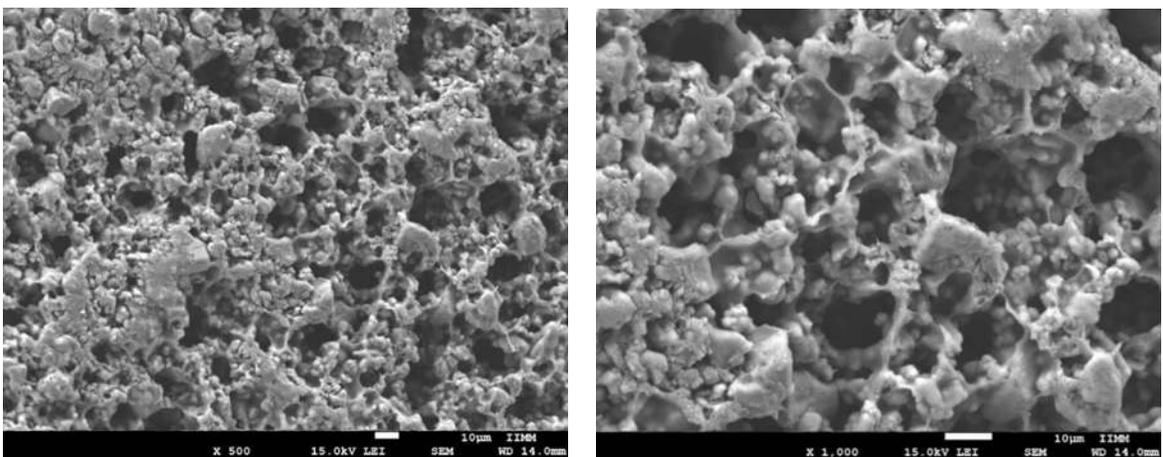
En la figura 4.25 se muestra una micrografía de un gel hecho por PAM y se observa que este gel envuelve totalmente las partículas de AlN y genera poros más pequeños después de la sinterización.



**Figura 4.25** Micrográficas de geles de AlN con PAM.

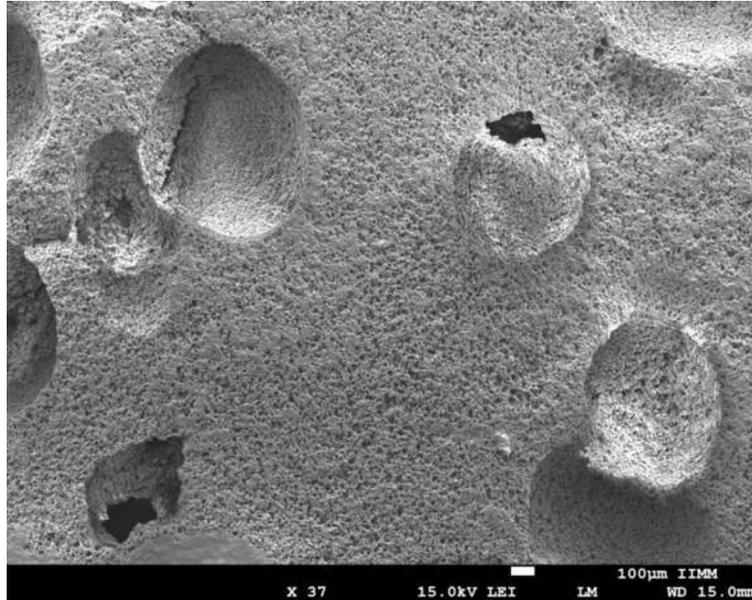
#### 4. <sup>6</sup>.2.2 Geles de PMA y AlN

En la figura 4.26 se muestran imágenes logradas por MEB de un gel hecho con PMA, donde observa la presencia de poros macro- y micrométricos a diferencia de los geles elaborados con PAM, se observa que las partículas están unidas por pequeñas secciones del polímero y no rodeadas completamente.



**Figura 4.26** Micrográficas de geles de AlN con PMA.

En estos geles también se presentaron poros grandes de hasta 1100  $\mu\text{m}$ . En la figura 4.27 se puede observar que las porosidades son regulares, usualmente circulares que se generan en la parte interna de la espuma.



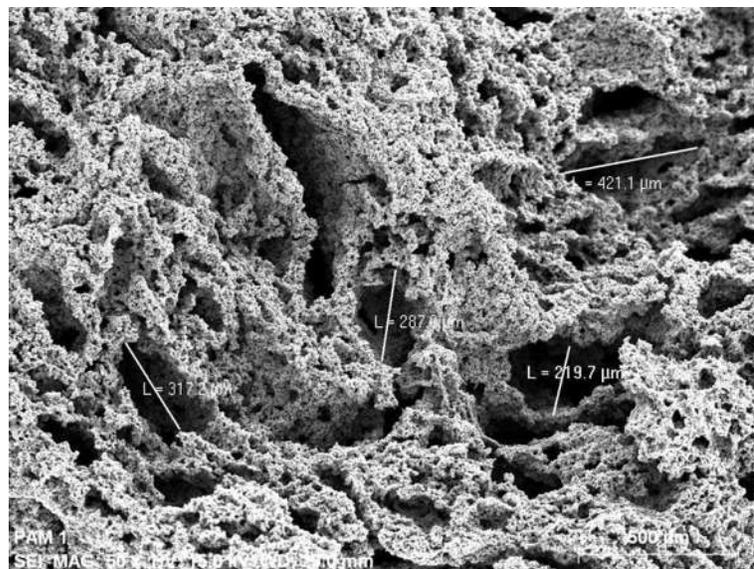
**Figura 4.27** Poros dentro de los geles de PMA.

## 4.6.2 Esponjas de AlN

Las esponjas obtenidas a partir de los polímeros después de la etapa de sinterización, fueron analizadas mediante la técnica de análisis puntuales por EDS para determinar los elementos presentes, tales como aluminio, nitrógeno y oxígeno y carbono de residuos de los geles, en donde se observaron poros grandes hasta de 500  $\mu\text{m}$  y poros muy pequeños del orden de 10  $\mu\text{m}$ .

### 4.6.2.1 Esponja de AlN obtenidas con PAM

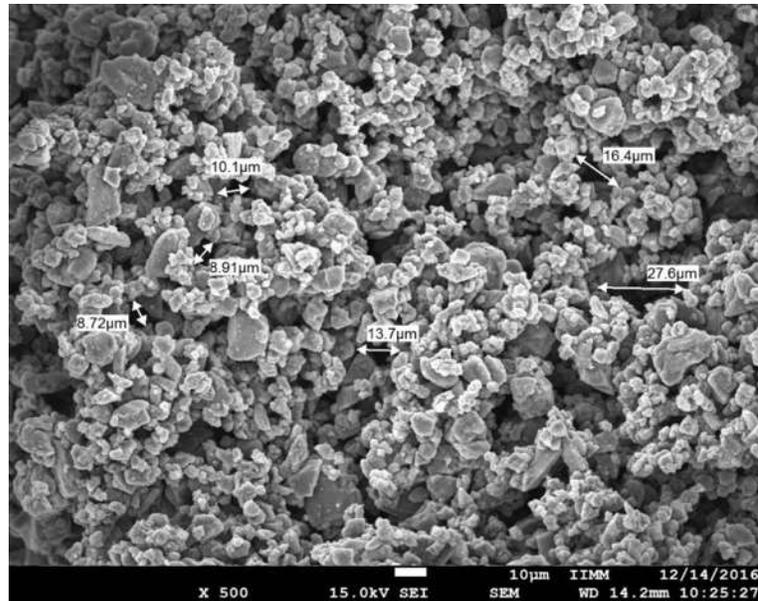
La figura 4.28 presenta una micrografía por MEB de la esponja de AlN que se obtuvo utilizando el gel de poliacrilamida.



**Figura 4.28** Micrografía por MEB de esponja de AlN hecha con PAM.

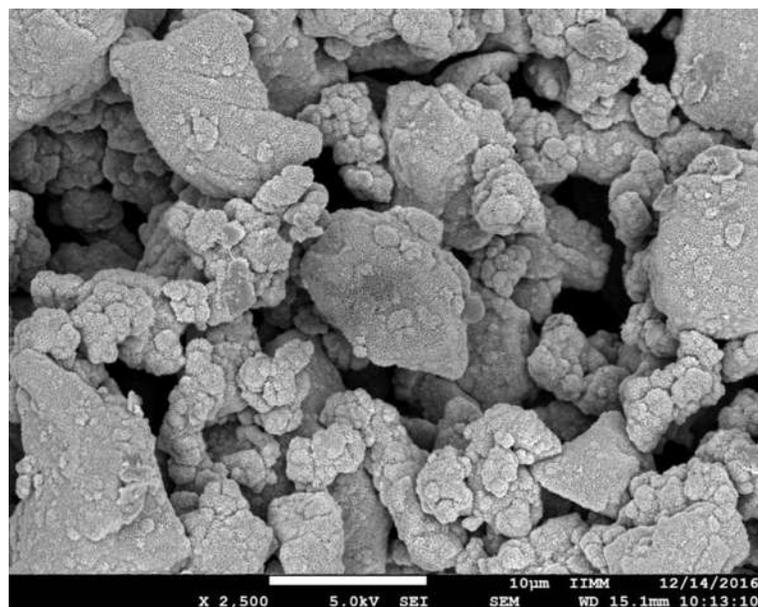
Las esponjas de AlN elaboradas con PAM presentan porosidades irregulares de tamaños de hasta 500  $\mu\text{m}$  de longitud en el lado más largo, así mismo, se puede

apreciar la profundidad de los poros, aunque la distribución de éstos es adecuada para el propósito de infiltración. En la Figura 4.29 se aprecian también poros pequeños de 6  $\mu\text{m}$ , que ayudan a la infiltración por capilaridad.



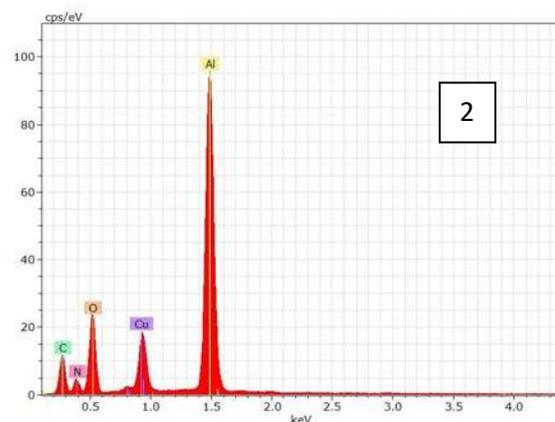
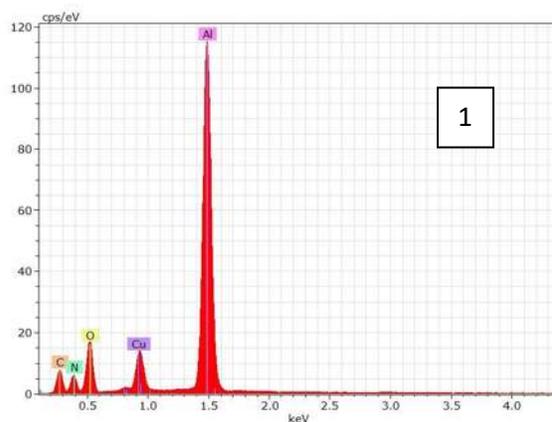
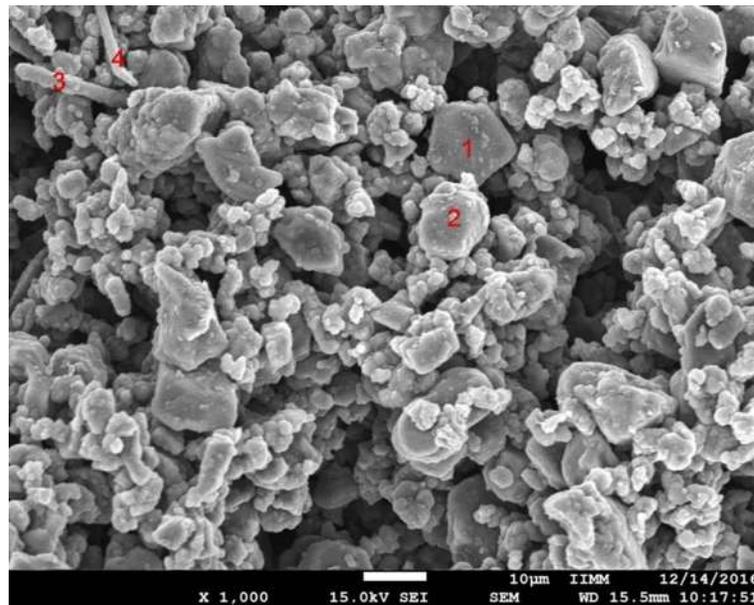
**Figura 4.29** Micrografías por MEB de las esponjas de AlN usando PAM a 500 aumentos.

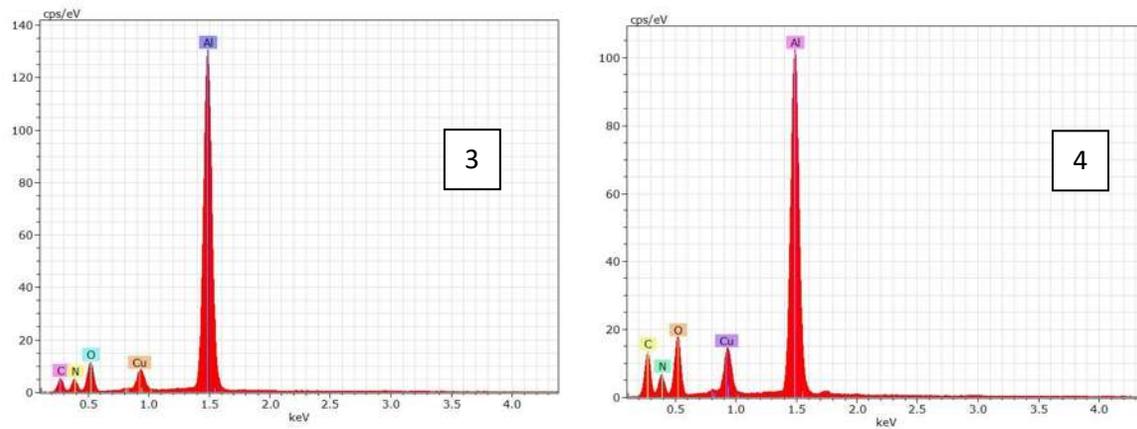
En la Figura 4.30 a mayores aumentos se puede apreciar con claridad la existencia de poros pequeños (menores a 10  $\mu\text{m}$ ) que hay en las esponjas.



**Figura 4.30** Esponjas de PAM a 2500 aumentos.

Los EDS realizados en diferentes puntos de las partículas (Figura 4.31) que conforman la espuma, muestran que hay presencia de oxígeno y carbono. El oxígeno fue apreciable en cierta medida en los análisis de difracción de rayos X en forma de alúmina, el cobre que aparece en este análisis es debido a la metalización que se realizó a las espumas y el carbono fue el residuo de la pirólisis. En los cuatro puntos que se seleccionaron se observa que tienen los mismos componentes (a pesar de las morfologías).

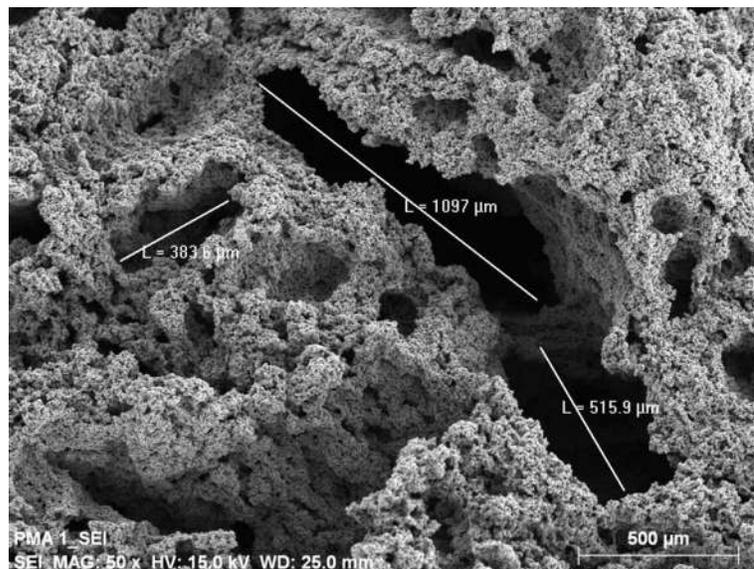




**Figura 4.31** Análisis puntuales por EDS a una esponja de AlN hecha con PAM.

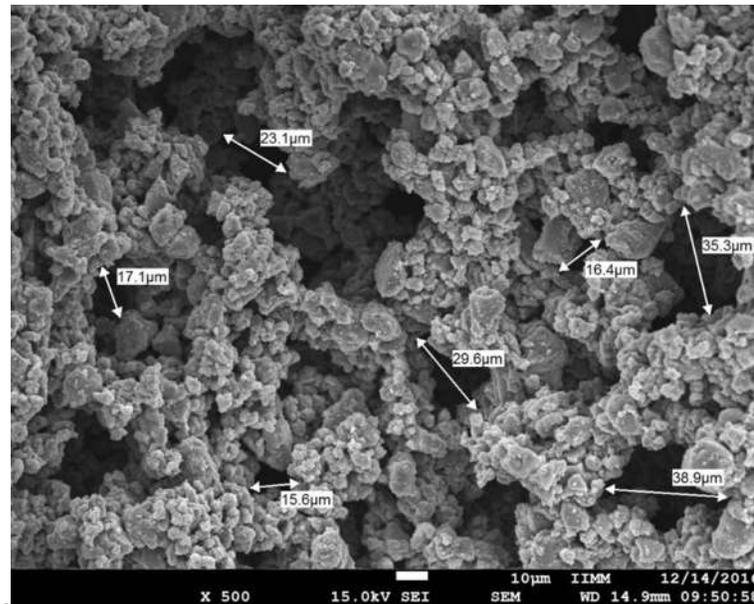
#### 4.5.2.2 Esponjas de AlN obtenidas con PMA

Como se aprecia en la figura 4.32, las esponjas de AlN realizadas con PMA presentan porosidades más grandes que las generadas con PAM, ya que los poros llegan hasta las 1000  $\mu\text{m}$  del lado más grande, y de formas muy irregulares, pero igualmente hay presencia de poros que pueden ir desde las 8  $\mu\text{m}$  como se aprecia en la figura 4.33.



**Figura 4.32** Micrografía por MEB de una esponja de AlN hecha con PMA.

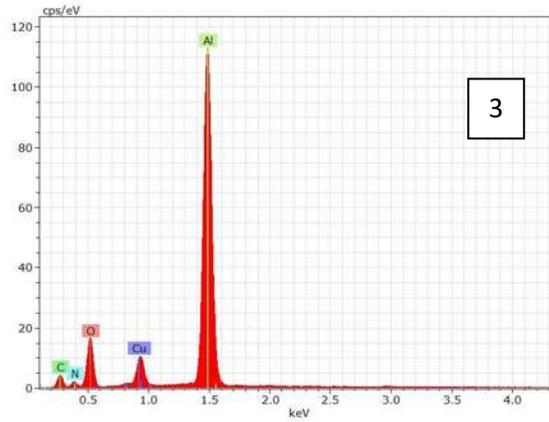
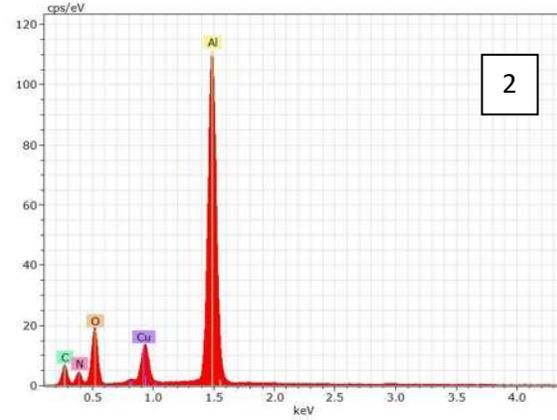
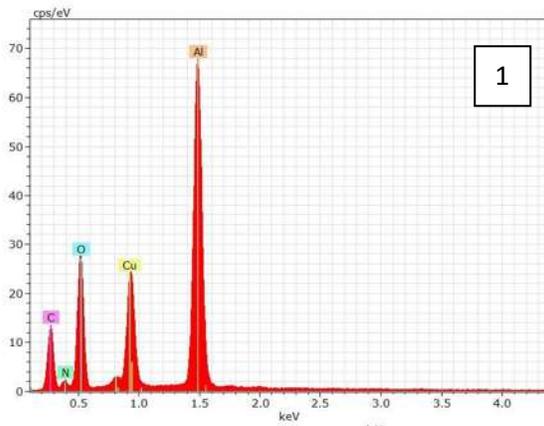
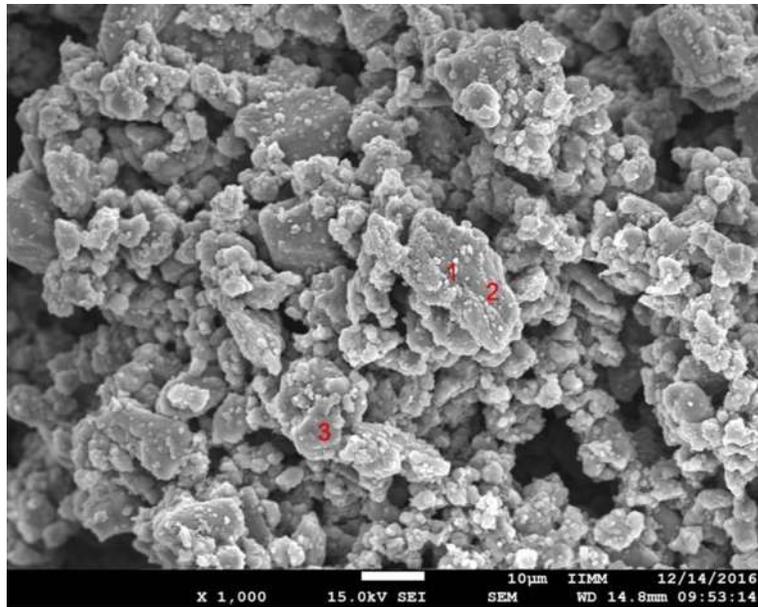
Las esponjas hechas con el gel PMA son más resistentes y manejables que las hechas con PAM.



**Figura 4.33 Poros de las esponjas hechas con PMA.**

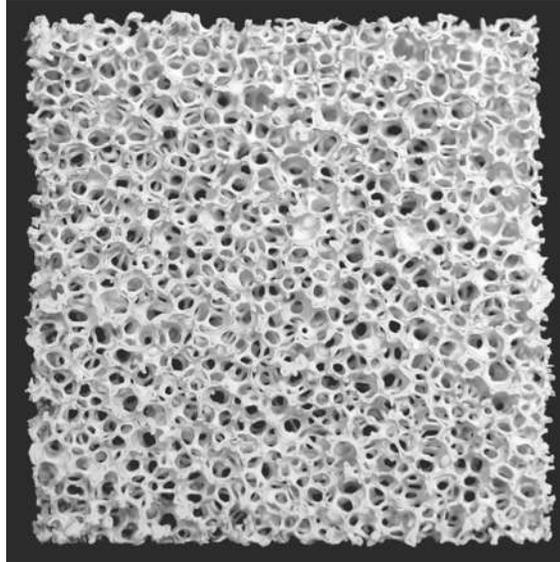
Aunque se obtuvo buena interconectividad mediante el método de colada en gel es complicado controlar la distribución y tamaño de poros, en especial cuando se requiere obtener una alta porosidad, por lo que se requiere hacer más investigaciones al respecto incluyendo otros métodos.

En la Figura 4.34 se muestran los análisis hechos por medio de EDS que permiten detectar los elementos presentes en estas partículas como el aluminio, nitrógeno, oxígeno y carbono.

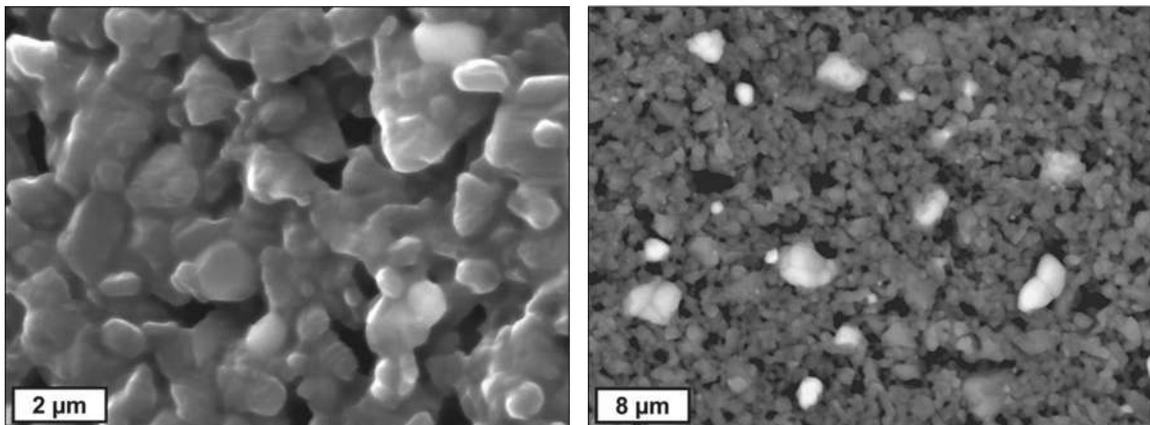


**Figura 4.34** EDS de los puntos en la imagen de una esponja de AlN hecha con PMA.

Betke y col. [41] obtuvieron esponjas que se elaboraron con AlN mediante el método de colada de una suspensión en espumas de poliuretano como preformas de sacrificio, obtuvieron porosidades de hasta 92% como se muestra en la Figura 4.35 y 4.36.



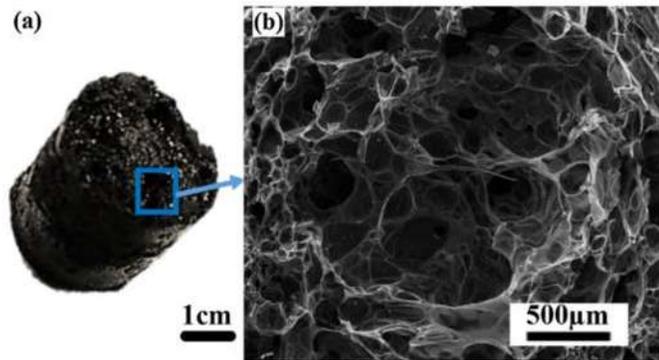
**Figura 4.35** Espuma de AlN fabricada por Bertke y col. con 47x48x17 mm<sup>3</sup> [41].



**Figura 4.36** Imágenes de MEB en la parte del cerámico de AlN [41].

Estas espumas tienen una gran distribución de poros, formaron poros más grandes que los presentados en este trabajo, sin embargo, también se formó alúmina y YAG como producto de reacción (las partículas blancas de la figura 4.36), En este caso particular el polímero se calcinó a 600°C antes de la sinterización sin dejar residuos de grafito en la esponja.

Por otro lado Koussaalya y col. [49] fabricaron espumas con poros de entre 50 y 150  $\mu\text{m}$  de SiBCN con *Metroxylon Sagu* como preforma de sacrificio, se puede observar en la figura 4.37.



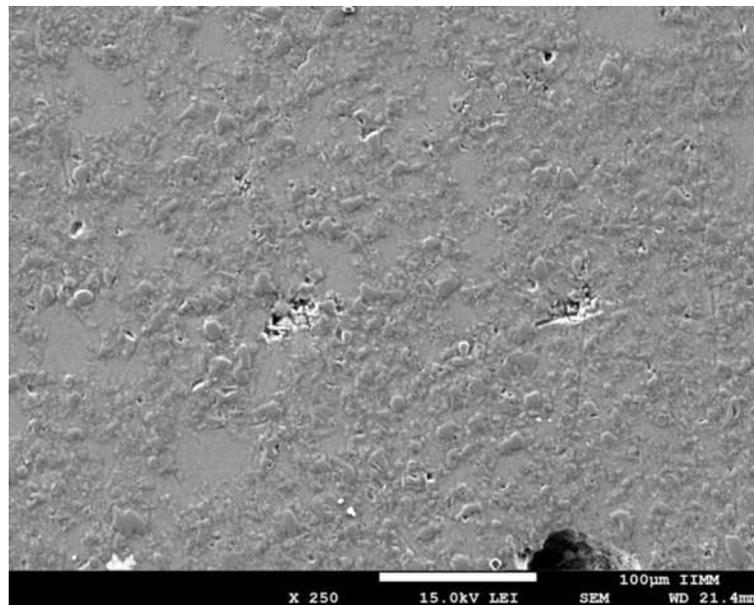
**Figura 4.37 Imagen del compuesto SiBCN al 50% [49].**

Estas esponjas se formaron al eliminar el polímero natural con el que se hizo la dispersión, este polímero fue disuelto en tolueno y en ese mismo fluido fue hecha la suspensión del cerámico, y sinterizado a  $1400^{\circ}\text{C}$ .

A diferencia de las esponjas fabricadas en el presente trabajo, están hechas de SiC,  $\text{SiO}_2$ , y  $\text{Si}_3\text{N}_4$  como productos de reacción debido a la pirólisis que se hace al eliminar el orgánico con el que se sostiene.

### 4.5.3 Materiales compuestos

En la figura 4.38 se muestra el compuesto elaborado con espumas de PAM y partículas de AlN, infiltrado por la aleación de magnesio AZ91E. En este experimento las espumas presentaban remanentes de carbono, el cual inhibía o retardaba la infiltración espontánea del metal, ya que el magnesio a temperaturas bajas, como las experimentadas en esta investigación, no registra buena mojabilidad con el carbono y además puede formar con el aluminio productos de reacción no deseados, tales como el carburo de aluminio, el cual es un compuesto altamente degradable con la humedad. De igual forma la porosidad puede ser un impedimento cuando los poros son demasiado grandes, ya que existe un tamaño de poro crítico para que se lleve a cabo el proceso de infiltración, mediante el fenómeno de capilaridad que ayuda a mantener el magnesio dentro de la preforma y disminuye cuando el tamaño de poro aumenta. Si los poros son demasiado grandes se presume que no se infiltra el metal líquido quedando porosidades residuales internas.

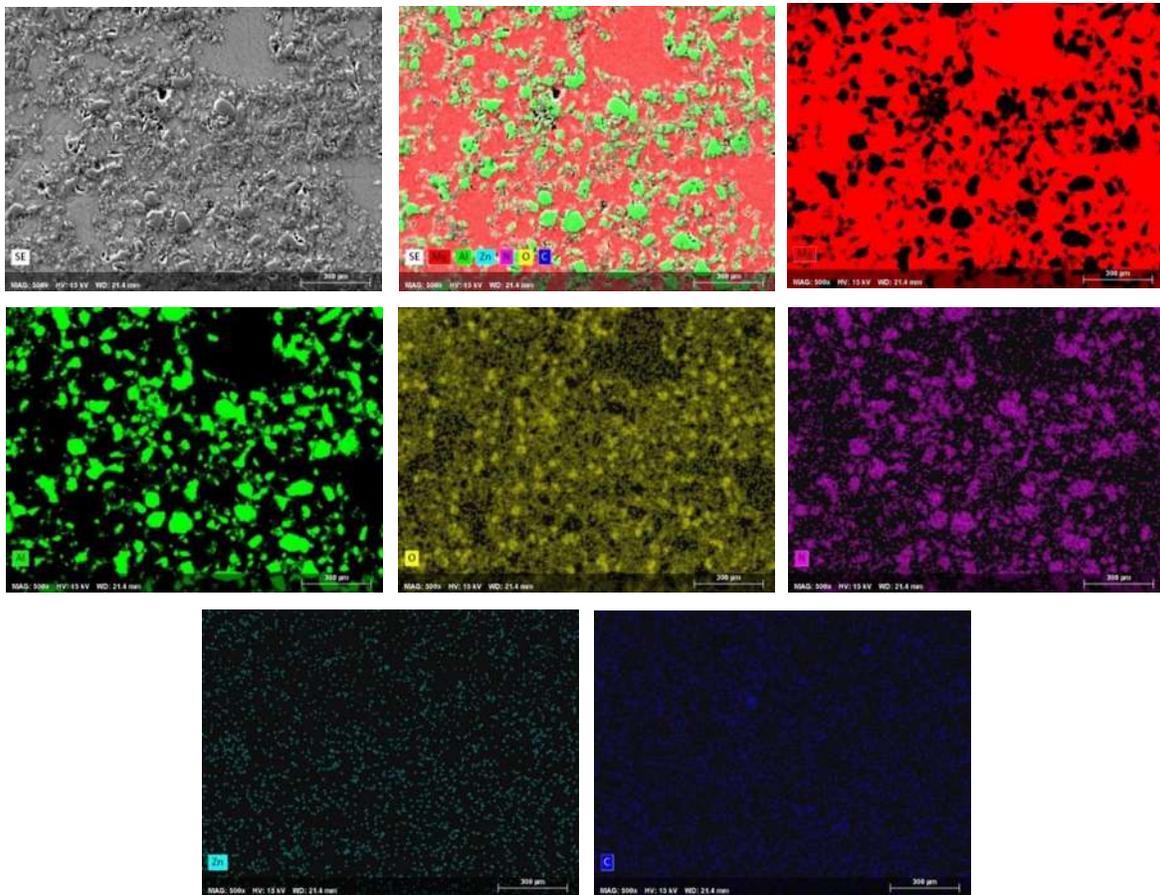


**Figura 4.38** Micrografía de MEB del compuesto de AZ91E/AlN elaborado con PAM sin remover el grafito residual.

La micrografía de la figura 4.39 es de un compuesto hecho con un 40% de refuerzo, utilizando PAM como formador de poros y sin haber removido el grafito residual, el

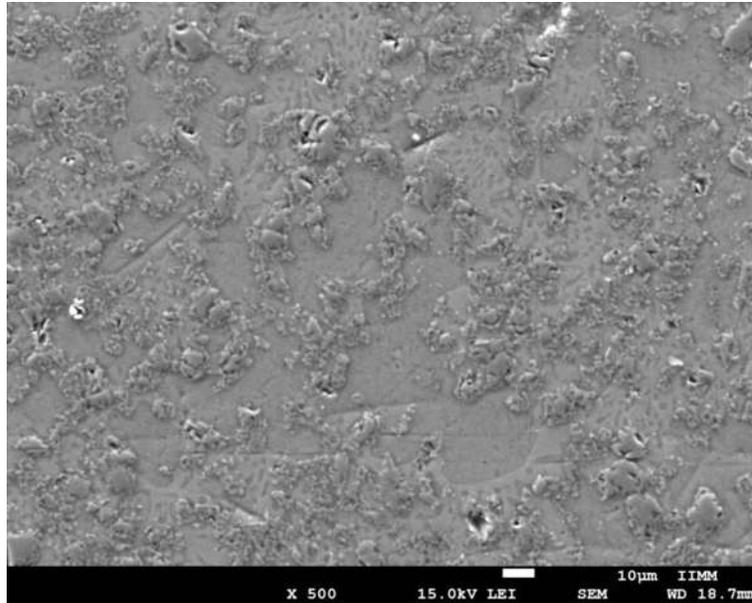
compuesto posee porosidad residual a causa de la escasa mojabilidad que se presenta entre el magnesio y el grafito presente en la superficie del cerámico, en la misma figura se muestran mapeos elementales del compósito.

En los mapeos de la Figura 4.39 se muestra el grafito residual que hay en la preformas de AlN después de la pirólisis del gel y la sinterización, las infiltraciones dejan una gran cantidad de porosidad dentro del compósito.



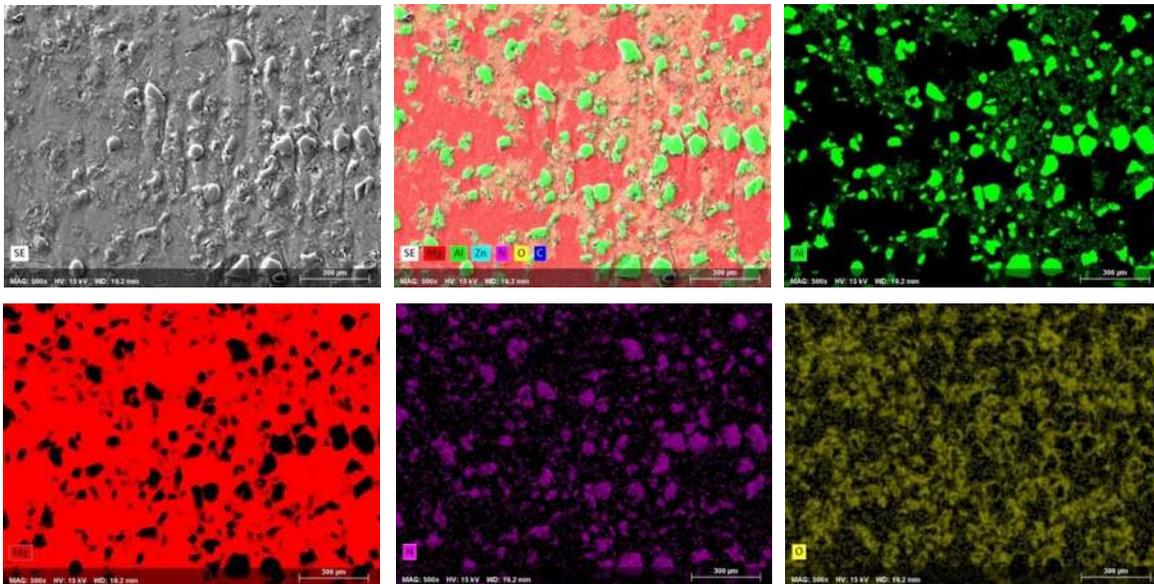
**Figura 4.39** Mapeos del compósito AlN/AZ91E con 40% de refuerzo.

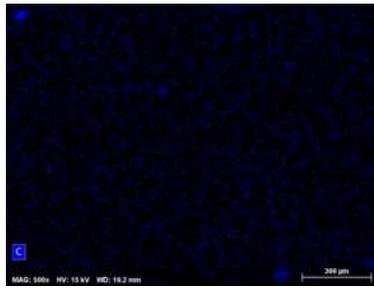
En la figura 4.40 se presenta la micrografía donde se observan poros grandes y en mayor cantidad que los compuestos fabricados con PAM ya que en este caso las espumas presentan poros de gran tamaño y por otra parte el carbono residual influye inhibiendo la mojabilidad del AlN.



**Figura 4.40** Imagen de AlN/AZ91E hecho con PMA con grafito residual.

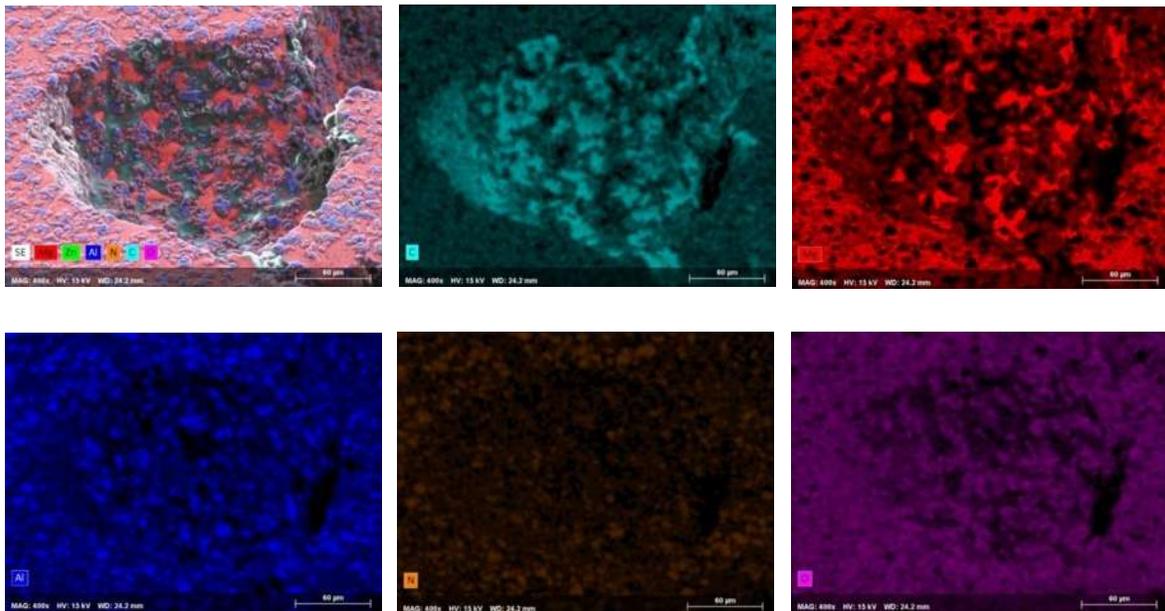
Al compuesto de AZ91E/AlN con 15% en volumen de refuerzo, elaborado con gel de poliacrilamida se le realizó mapeos elementales para conocer la distribución de elementos presentes (figura 4.41), donde se observa el cerámico bien distribuido en la matriz.





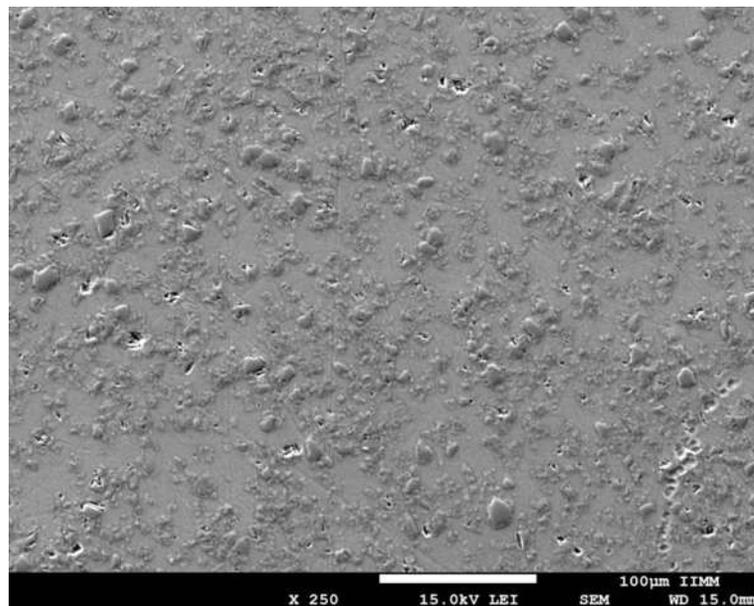
**Figura 4.41** Mapeos del compuesto AZ91E/AlN hecho con PAM con el grafito residual.

En la figura 4.42 se muestra un poro no infiltrado de un compuesto y el mapeo elemental donde se aprecia que en los poros que no se llenaron durante la infiltración hay mayor cantidad de residuos de carbono.



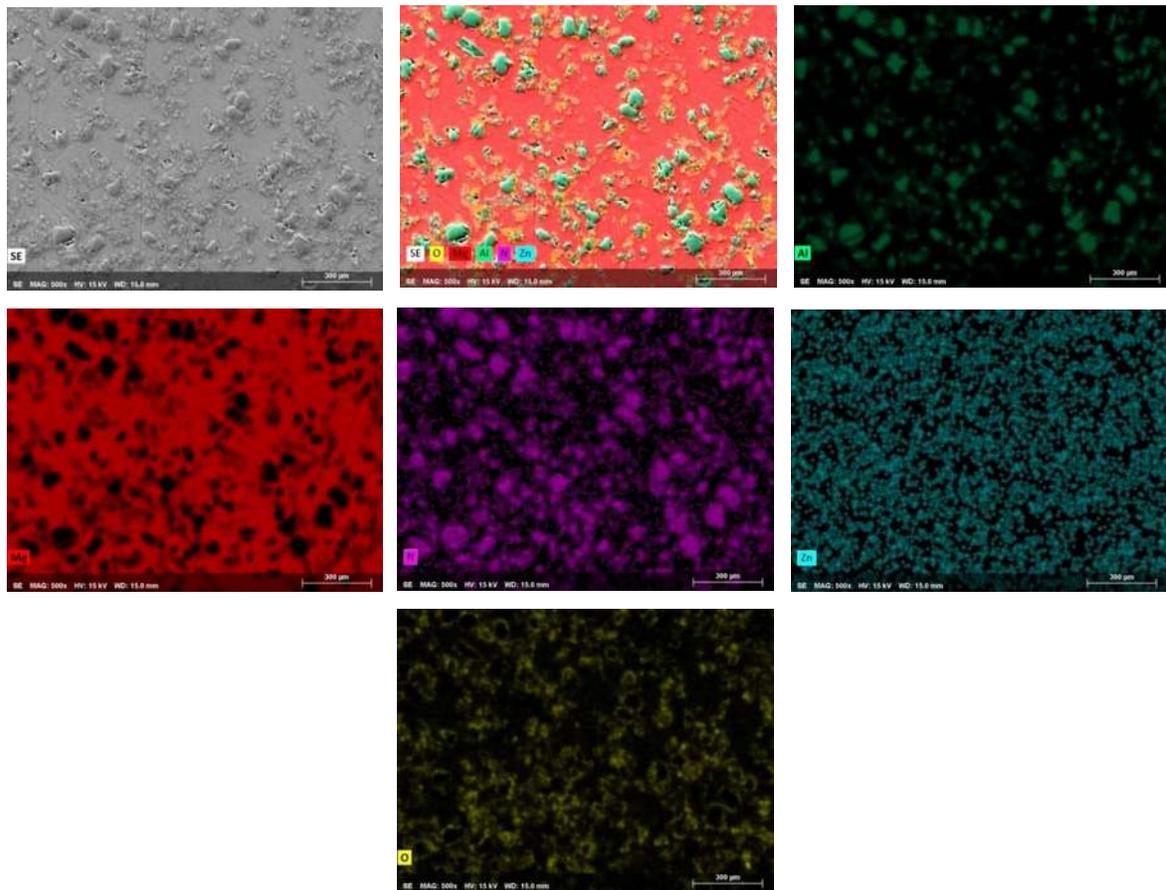
**Figura 4.42** Mapeos elementales de un poro de un compuesto AZ91E/AlN.

Debido a las dificultades de infiltración de las espumas, por la presencia del grafito, éstas fueron tratadas a 600 °C durante una hora en una atmósfera de aire, intentando eliminar el grafito residual para promover la infiltración, así como reducir las porosidades residuales y los productos secundarios de reacción, los que termodinámicamente en presencia de carbono se pueden presentar durante la infiltración. Las esponjas libres de grafito fueron infiltradas a las mismas condiciones que las que tenían grafito. En la Figura 4.43 se presenta una micrografía de un compuesto AZ91E/AlN elaborado utilizando una espuma elaborada con PAM, la que previamente fue tratada para eliminar el grafito presente, en la que se observa una disminución importante de poros residuales grandes.



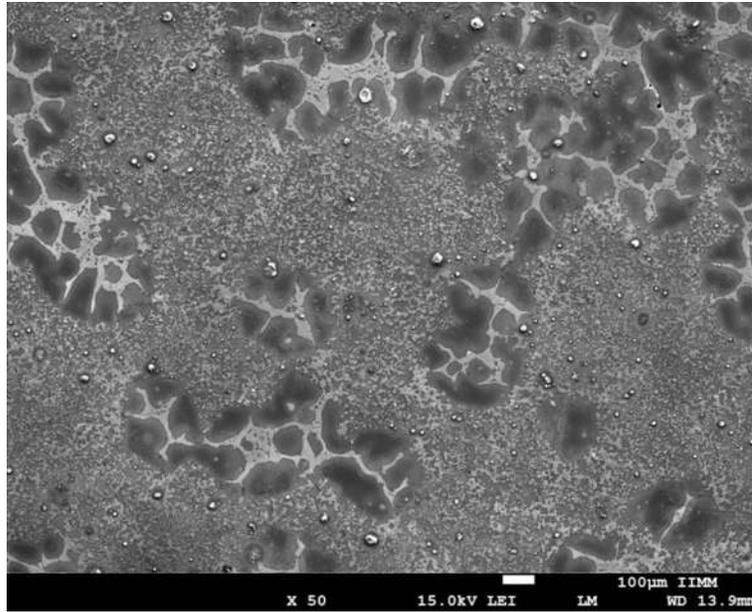
**Figura 4.43** Compósito de AlN/AZ91E hecho con PAM sin grafito residual.

Estos compósitos presentaron una disminución considerable del tamaño de poros residuales con respecto a los que aun poseían grafito. Este comportamiento se atribuye al contacto directo entre el cerámico y la matriz, los que registran una buena mojabilidad a la temperatura de infiltración implementada en el presente trabajo, aunque a mayores aumentos se observan poros mucho más pequeños dentro del compuesto.



**Figura 4.44** Mapeos del compuesto AZ91E/AlN hecho con PAM sin grafito.

En la Figura 4.45 se puede observar un material compuesto de AZ91E/AlN usando el gel de PMA, los hechos con estas esponjas tienen una distribución muy particular, donde se observa por una parte la aleación base con la fase de  $Mg_{17}Al_{12}$  que esta posee y otra parte donde se observa el compuesto con partículas muy pequeñas alrededor de la matriz, esto se debió a que la espuma presentaba poros muy grandes los que fueron llenados por la matriz.

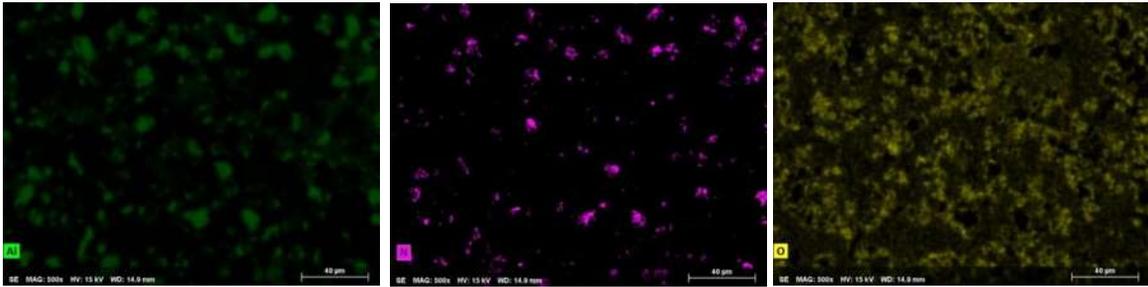


**Figura 4.45** Imagen de un compuesto de AZ91E/AlN hecho con PMA sin grafito residual.

En la misma figura se pueden ver partes claras de gran tamaño y otras como pequeñas partículas, las grandes corresponden a la fase intermetálica de la aleación AZ91E que se observó por DRX y los pequeños corresponden al refuerzo cerámico, nitruro de aluminio.

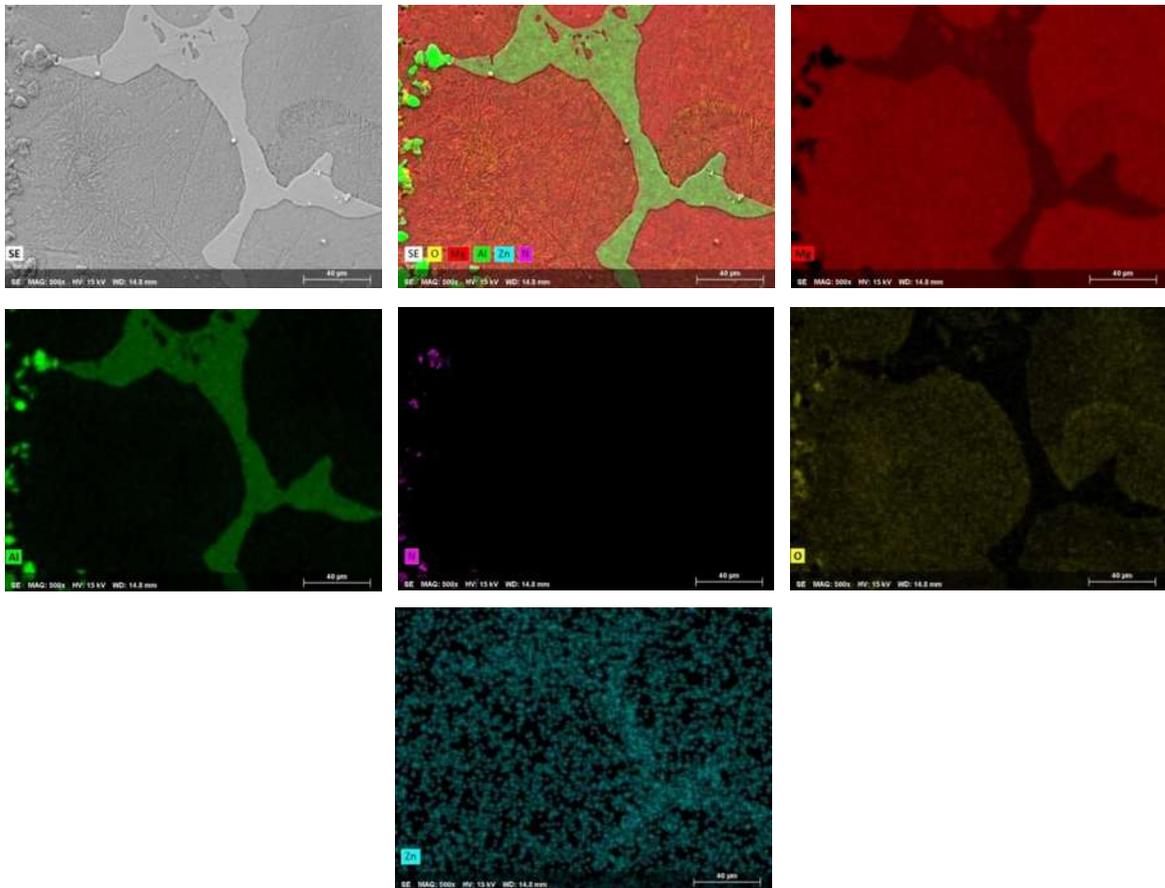
En la figura 4.46 se presenta el mapeo elemental realizado al compuesto AlN/AZ91E en la parte de mayor concentración de las partículas de refuerzo, donde se observa una buena distribución de éstas, se observa también la presencia del oxígeno el cual proviene de la oxidación del magnesio, aluminio o a la alúmina que se formó durante la elaboración de las espumas.





**Figura 4.46** Mapeos del compuesto AIN/AZ91E en el área donde hay mayor presencia de refuerzo.

En la figura 4.47 se presenta un mapeo elemental de la matriz (fase de mayor volumen en el compuesto), este análisis es coincidente con los reportados por la técnica de rayos X que revela la presencia de la fase intermetálica de magnesio y aluminio  $Mg_{17}Al_{12}$ , donde se acumula la mayor cantidad de aluminio.



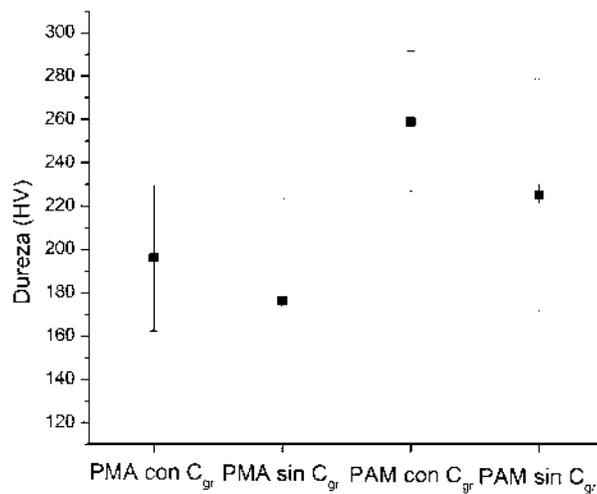
**Figura 4.47** Mapeos del compuesto en la parte donde hay gran cantidad de la aleación que compone la matriz.

Durante la síntesis del material compuesto AZ91E/AlN, se observó que la eliminación del grafito proveniente de los residuos de la pirolisis de los geles, facilitó la infiltración de la aleación de magnesio, incluso en poros de tamaño grande, los cuales se llenan por completo, también se reduce considerablemente la porosidad del compuesto

#### **4.6 Dureza de los materiales compuestos.**

Los resultados de la dureza de los compósitos se muestran en la figura 4.48, se observa una amplia desviación estándar en los resultados de dureza debido a que la porosidad que se obtuvo es heterogénea atribuida a la cantidad reducida de refuerzo,

No obstante la presencia de espacios con gran cantidad de la aleación la dureza en general aumentó sustancialmente siendo que la dureza del AZ91E es de 77 HV y fue mejorada un 60% comparándolo con el valor más bajo obtenido de los compósitos sin grafito residual, un 228% con el promedio obtenido de los elaborados con PMA, un 292% con PAM, agregando solamente un 15% en volumen de refuerzo. En la figura 4.48 se grafican los valores de dureza de los compuestos fabricados con geles PMA y PAM, con y sin grafito residual. Se aprecia que la dureza de los compuestos es mayor cuando hay presencia de grafito, en virtud de que este actúa como un refuerzo adicional, sin embargo, propicia el incremento de porosidad debido a la reducción de mojabilidad de la matriz en el refuerzo cerámico. También se observa que los compuestos fabricados con PAM presentan mayor dureza que los elaborados con PMA, lo cual se atribuye a que el tamaño de poros era menor presentando una mejor distribución de cerámico en la matriz.



**Figura 4.48** Dureza de los compósitos en función del gel utilizado.

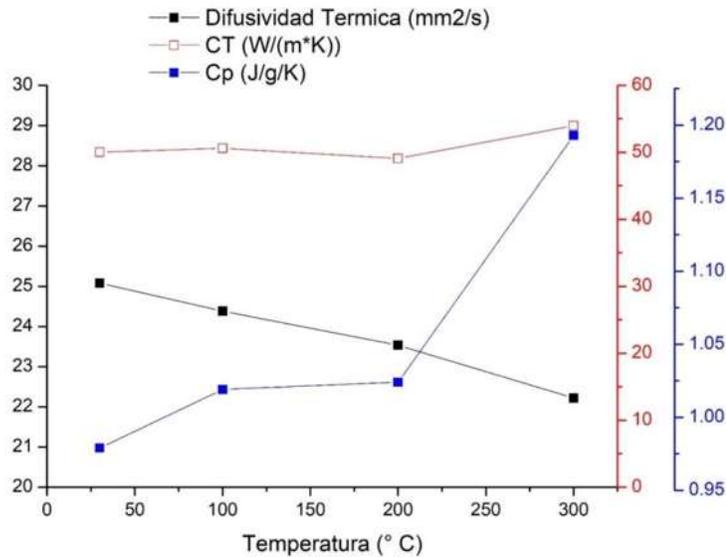
#### 4.7 Conductividad térmica.

Los resultados de las pruebas de conductividad térmica que fueron realizadas a los compósitos hechos con ambos geles, PMA y PAM, se muestran en las figura 4.49 y 4.50 como se mencionó, en el equipo se midió la difusividad térmica de los compósitos y usando una referencia de grafito se calculó el Cp de cada compósito para poder estimar la conductividad térmica de éstos.

El Cp de cada compósito fue determinado usando la difusividad térmica que se midió de cada compósito y la Ec. (3.3) mostrada anteriormente que se basa en los datos del flash utilizado y la referencia utilizada. Después empleando la Ec. (3.2) se calculó la conductividad térmica de cada compósito a las temperaturas programadas.

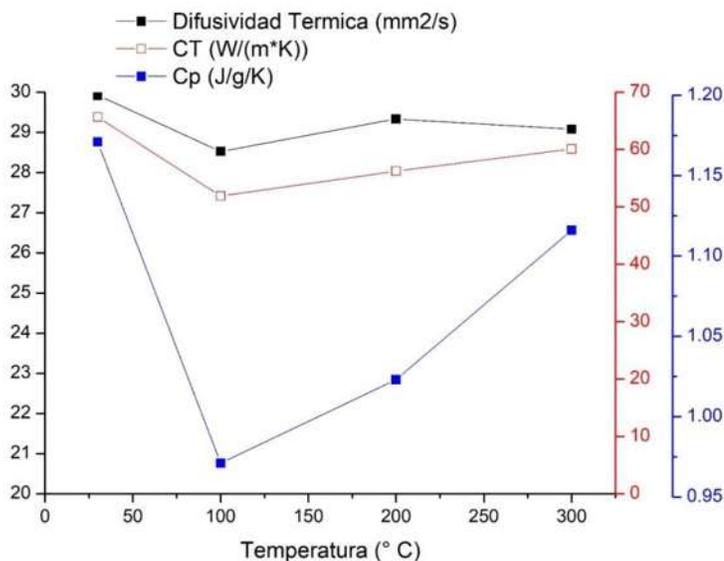
En la figura 4.49 se muestra la difusividad térmica, conductividad térmica y el calor específico de los compósitos hechos con el gel PAM, donde se hicieron 3 mediciones a cada temperatura, usando 30, 100, 200 y 300 °C para las mediciones, con una desviación estándar máxima de 0.064 mm<sup>2</sup>/s.

La difusividad térmica del material disminuyó en función del aumento de la temperatura, este efecto se debe a la disminución de la trayectoria libre media de los electrones.



**Figura 4.49** Difusividad térmica, CT y Cp de los compósitos hechos con gel de PAM con 15% de AlN.

El compósito elaborado con esponjas de gel PAM y AlN mostró una conductividad de 50 W/ (m\*K) a 30° C. En la figura 4.50 se muestran los valores obtenidos del compósito hecho con el gel de PMA donde se ve un aumento en la conductividad térmica del material con respecto al elaborado con geles de PAM, aunque en éste se mostró una menor homogeneidad en la distribución de partículas cerámicas, formando grandes poros en las esponjas los que fueron llenados por la aleación, este compósito presentó una desviación estándar de 0.046 mm<sup>2</sup>/s en sus mediciones de difusividad térmica, usando la misma cantidad de mediciones que en el caso anterior en cada temperatura.

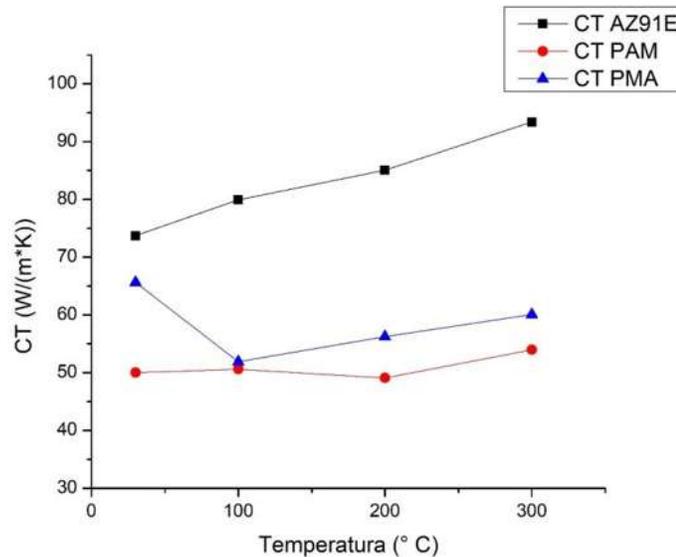


**Figura 4.50** Difusividad térmica, CT y Cp de los compósitos hechos con gel de PMA al 15% de AlN.

La conductividad térmica de este compósito a 30°C fue de 65 W/ (m\*K), se observa que resultó ser 30% más alta que con el hecho con el gel de PAM aunque ambos tienen la misma cantidad de refuerzo. Esto se debe a que el compósito hecho con PMA tiene mayor interconectividad de la aleación que el hecho con el de PAM, debido a que posee poros más grandes e interconectados en este compósito.

En la gráfica 4.51 se puede apreciar que la conductividad térmica del compuesto hecho con esponjas del gel de PMA a temperatura ambiente, se acerca a la conductividad de la aleación, AZ91, lo que significa que la interconectividad de las partículas de AlN propició una interconectividad de los poros, los que fueron ocupados por la aleación, la que condujo por medio de los electrones el calor. Por otro lado en los compósitos elaborados con PAM, la distribución es más homogénea y los poros más pequeños, lo que propicia un aumento en la dispersión de los electrones al momento de atravesar la muestra, ya que éstos chocan con más frecuencia con las partículas cerámicas, y en los hechos con PMA al haber poros de mayor tamaño llenos de metal los electrones tienen menor interferencia durante su trayectoria y aumenta la conductividad térmica de los compósitos. La reducción de la conductividad del

compuesto se presume que se debe a las partículas libres del refuerzo que causaron la dispersión de electrones. Por otra parte, aunque el AlN registra una buena conductividad térmica, no contribuyó en el incremento de la conductividad, ya que las partículas no fueron sinterizadas. Li y col.[39] mencionan un aumento en la conductividad térmica de preformas cerámicas con temperaturas de sinterización de 2400° C.



**Figura 4.51** Comparación de las conductividades térmicas de los compósitos con la aleación de Mg-AZ91E.

Zweben [14] reportó que el aumento de partículas de cerámico en un compuesto de matriz metálica es detrimental para la conductividad térmica de éste, y mientras más aumente la cantidad de partículas es mayor el efecto en las propiedades térmicas del material compuesto.

En el presente trabajo se obtuvo una buena interconectividad, las esponjas con las que se hicieron los materiales compuestos presentaron cierta cantidad de alúmina, lo que influyó en la disminución la conductividad térmica real de los materiales compuestos finales, ya que la alúmina es un aislante que posee una conductividad térmica muy baja, de 25 W/ (m\*K), que es baja comparada con los 75 W/ (m\*K) de la aleación y los 180 que podría tener el refuerzo de nitruro de aluminio policristalino y hasta 320 W/ (m\*K) monocristalino. Es decir, que la contribución del nitruro de aluminio en la

conductividad térmica por medio de los fonones no fue efectiva debido a la falta de sinterización de este refuerzo, sin embargo no obstaculizó el aporte de la conductividad térmica a las propiedades finales del compuesto hecho por la conducción de los electrones por la matriz.

## 5 Conclusiones

Con el método de colada en gel acuoso, se logró fabricar preformas de nitruro de aluminio sin la presencia de productos nocivos de reacción y con este mismo método se pueden fabricar diferentes formas geométricas.

Durante la sinterización a 1400°C de las preformas con los geles hechos por este método, se presentó la fase alúmina, al igual que una capa de grafito residual.

Con 40% de nitruro de aluminio fue posible infiltrar las preformas con grafito residual, aunque se observan muchos defectos internos.

En los compuestos hechos con el soporte de ambos geles se obtuvo una mayor dureza cuando no se retiró el grafito residual.

Aunque en el presente trabajo la pirólisis se realizó a 400° C a partir de los resultados de calorimetría diferencial de barrido se determinó que ésta puede realizarse a temperaturas menores, de 231°C y 208°C para los geles de PMA y PAM respectivamente.

La conductividad térmica de ambos materiales compuestos hechos con 15% de refuerzo cerámico fue de 50 W/(m\*K) para los hechos con PAM como gel y de 65 W/(m\*K) para los hechos con PMA.

## Referencias

1. ASM INTERNATIONAL. HANDBOOK COMMITTEE. ASM handbook: Composites, 2001.
2. HOOKER JA, DOORBAR PJ. Metal matrix composites for aeroengines. *Metal and ceramic matrix composites* 1, 3–17, 2004;
3. CHAWLA KK. Composite Materials: Science and Engineering, 2012.
4. MIRACLE DB. Metal matrix composites - From science to technological significance. *Composites Science and Technology* 65(15–16 SPEC. ISS.), 2526–40, 2005;
5. CHEN J, HAO C, ZHANG J. Fabrication of 3D-SiC network reinforced aluminum-matrix composites by pressureless infiltration. *Materials Letters* 60(20), 2489–92, 2006;
6. CASSIE ABD, BAXTER S. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society*, The Royal Society of Chemistry; 40(0), 546, 1944
7. MITTAL KL. Contact angle, wettability and adhesion. VSP; 2006.
8. MATTHEWS FL, RAWLINGS RD, REES D. Composite materials: engineering and science. Chapman & Hall; 1994.
9. LANDRY K, RADO C, EUSTATHOPOULOS N. Influence of interfacial reaction rates on the wetting driving force in metal/ceramic systems. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Springer-Verlag; 27(10), 3181–6, 1996.
10. CASSIE ABD. Contact angles. *Discussions of the Faraday Society*, The Royal Society of Chemistry; 3(0), 11, 1948.
11. ADAMSON AW, GAST AP, ALICE P. Physical chemistry of surfaces. Wiley; 1997.
12. YE HZ, LIU XY. Review of recent studies in magnesium matrix composites. *Journal of Materials Science* 9, 6153–71, 2004;

13. KARL U. K. Metal Matrix Composites custom-made materials for automobile and aerospace engineering. *Wiley-VCH* 2003;
14. ZWEBEN C. Metal-matrix composites for electronic packaging. *JOM*, Springer-Verlag; 44(7), 15–23, 1992
15. FALCON-FRANCO L. Comportamiento a la corrosión y al desgaste por deslizamiento del material compuesto MgAZ91E/56% TiC, Tesis de Doctorado UMSNH-IIMM; 2011.
16. LUO A. Processing, microstructure and mechanical behavior of cast magnesium metal matrix composites. *Metallurgical and Materials Transactions A* 26(9), 2445–55, 1995;
17. ARROYO R. Y. Fabricación y cinética de infiltración de materiales compuestos Mg/AlN, Tesis de Maestría, UMSNH-IIMM; 2003.
18. RODRIGUEZ G. Fabricación y caracterización de materiales compuestos de matrices de magnesio (Mg) reforzados con partículas de nitruro de aluminio (AlN), Tesis de Maestría UMSNH-IIMM; 2003.
19. YE HZ, LIU XY. Review of recent studies in magnesium matrix composites. *Journal of Materials Science* 39, 6153–71, 2004;
20. ZHENG M, WU K, YAO C. Characterization of interfacial reaction in squeeze cast SiCw r Mg composites. *Materials Letters* 47(January), 118–24, 2001;
21. LEE KB, CHOI JH, KWON H. Characteristic reaction products in the AZ91/SiC composite fabricated by pressureless infiltration technique. *Metals and Materials International* 15(1), 33–6, 2009;
22. RODRIGUEZ G. Síntesis de compósitos de magnesio con alto contenido de nitruro de aluminio, Tesis de Doctorado, UMSNH-IIMM; 2006.
23. SKLENIČKA V, SVOBODA M, PAHUTOVÁ M, KUCHARŮVÁ K, LANGDON TG. Microstructural processes in creep of an AZ 91 magnesium-based composite and

- its matrix alloy. *Materials Science and Engineering A* 319–321, 741–5, 2001;
24. XU Y, CHUNG DDL, MROZ C. Thermally conducting aluminum nitride polymer-matrix composites. *Composites - Part A: Applied Science and Manufacturing* 32(12), 1749–57, 2001.
  25. FALCON-FRANCO L, ROSALES I, GARCÍA-VILLARREAL S, CURIEL FFF, ARIZMENDI-MORQUECHO A. Synthesis of magnesium metallic matrix composites and the evaluation of aluminum nitride addition effect. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier B.V; 663, 407–12, 2016.
  26. BEDOLLA E, LEMUS-RUIZ J, CONTRERAS A. Synthesis and characterization of Mg-AZ91/AIN composites. *Materials and Design*, Elsevier Ltd; 38, 91–8, 2012.
  27. TULLIANI JM, LOMBARDI M, PALMERO P, FORNABAIO M, GIBSON LJ. Development and mechanical characterization of novel ceramic foams fabricated by gel-casting. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier Ltd; 33(9), 1567–76, 2013.
  28. ORTEGA FS, SEPULVEDA P, PANDOLFELLI VC. Monomer systems for the gelcasting of foams. *Journal of the European Ceramic Society* 22(9–10), 1395–401, 2002.
  29. MAO X, SHIMAI S, DONG M, WANG S. Gelcasting of Alumina Using Epoxy Resin as a Gelling Agent. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(3), 986–8, 2007.
  30. OMATETE OO, JANNEY MA, STREHLOW RA. Gelcasting: a new ceramic forming process, *Am. Ceram. Soc. Bull.* American Ceramic Society; 1991.
  31. WU H, LI Y, YAN Y, YIN J, LIU X, HUANG Z, ET AL. Processing, microstructures and mechanical properties of aqueous gelcasted and solid-state-sintered porous SiC ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 34(15), 3469–78, 2014;
  32. RAMAY HR, ZHANG M. Preparation of porous hydroxyapatite scaffolds by combination of the gel-casting and polymer sponge methods. *Biomaterials* 24(19), 3293–302, 2003;
  33. WU JM, ZHANG XY, YANG JL. Novel porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics prepared by aqueous

- gelcasting using Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> poly-hollow microspheres as pore-forming agent. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier Ltd; 34(5), 1089–96, 2014.
34. XUE J, DONG M, LI J, ZHOU G, WANG S. Gelcasting of aluminum nitride ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* 93(4), 928–30, 2010;
  35. MOUAZER R, THUIS I, MULLENS S, LUYTEN J. SiC foams produced by gel casting: Synthesis and characterization. *Advanced Engineering Materials* 6(5), 340–3, 2004;
  36. COLOMBO P, MERA G, RIEDEL R, SORARÙ GD. Polymer-derived ceramics: 40 Years of research and innovation in advanced ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* 93(7), 1805–37, 2010;
  37. SONG Y, LI B, YANG S, DING G, ZHANG C, XIE X. Ultralight boron nitride aerogels via template-assisted chemical vapor deposition. *Scientific Reports*, Nature Publishing Group; 5, 10337, 2015.
  38. BEDOLLA E, AYALA A, LEMUS-RUIZ J, CONTRERAS. Synthesis and thermomechanical characterization of Mg-AZ91E/AlN composites. *Mg 2015*, 2015.
  39. LI S, XIONG D, LIU M, BAI S, ZHAO X. Thermophysical properties of SiC/Al composites with three dimensional interpenetrating network structure. *Ceramics International*, Elsevier; 40(5), 7539–44, 2014.
  40. SHEN L, XU X, LU W, SHI B. Aluminum nitride shaping by non-aqueous gelcasting of low-viscosity and high solid-loading slurry. *Ceramics International*, Elsevier; 42(4), 5569–74, 2016.
  41. BETKE U, LIEB A, SCHEFFLER F, SCHEFFLER M. Manufacturing of Reticulated Open-Cellular Aluminum Nitride Ceramic Foams from Aqueous AlN Suspensions. *Advanced Engineering Materials* 19(3), 1–8, 2017;
  42. FUKUMOTO S, HOOKABE T, TSUBAKINO H. Hydrolysis behavior of aluminum nitride in various solutions. *Journal of Materials Science* 35(11), 2743–8, 2000;

43. NOVAK S, KOSMAC T. Preparation of alumina ceramics from aqueous suspensions employing the hydrolysis of aluminum nitride. *Journal of Materials Research*, 17(2), 445–50, 2011.
44. WANG E, CHEN J, HU X, CHOU KC, HOU X. Evolution of aluminum hydroxides at the initial stage of aluminum nitride powder hydrolysis. *Ceramics International* , Elsevier; 42(9), 11429–34, 2016.
45. BOWEN P, HIGHFIELD JG, MOCELLIN A, RING TA. Degradation of Aluminum Nitride Powder in an Aqueous Environmet. *Journal of the American Ceramic Society* 73(3), 724–8, 1990;
46. BAIK Y, DREW RAL. Aluminum Nitride: Processing and Applications. *Key Engineering Materials*, 122–124, 553–0, 1996.
47. DITTS AA, REVVA IB, GRISHKO NY, TARNOVSKIY R V. Influence of dispersion state of initial AlN powder on the hydrolysis process in air environment. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 156, 12040, 2016.
48. KOSMAC T, NOVAK S, SAJKO M. Hydrolysis-assisted solidification (HAS): A new setting concept for ceramic net-shaping. *Journal of the European Ceramic Society*, 17(2–3), 427–32, 1997.
49. KOUSAALYA AB, KUMAR R, SRIDHAR BTN. Thermal conductivity of precursor derived Si-B-C-N ceramic foams using Metroxylon sagu as sacrificial template. *Ceramics International*, Elsevier; 41(1), 1163–70, 2015.