



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS

**COMPORTAMIENTO A LA CORROSIÓN Y AL DESGASTE POR
DESLIZAMIENTO DEL MATERIAL COMPUESTO MgAZ91E/56%TiC.**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**DOCTOR EN CIENCIAS EN METALURGIA Y CIENCIA DE LOS
MATERIALES**

PRESENTA:

M.C. LÁZARO ABDIEL FALCÓN FRANCO

ASESOR:

DR. EGBERTO BEDOLLA BECERRIL

Morelia, Michoacán, Mex. Mayo del 2011.

Dedicatoria.

Con el agradecimiento eterno a mis padres Lázaro y Leticia les dedico este trabajo...

Pero también, les pido perdón, pues he de compartir esta dedicatoria con alguien importante en mi vida.

A quien se fue y quien estoy seguro que lograrían grandes cosas. Para quien Dios, decidió algo mejor.

Este trabajo lo dedico también a Leo Ancira, mi mejor amigo.

Sin ser el tiempo en que te fueras, te fuiste.

Leo, tú sabes lo que daría porque estuvieras aquí. Te dedico este trabajo con todo el cariño que siempre sentí, y sentiré por ti.

Te extraño cada día, y te recuerdo en todos los amigos y la otra parte de la familia que me dejaste para recordarte siempre. No me queda más que seguir trabajando y decirte: ya lo hice Polito, a lo que sigue!!!

AGRADECIMIENTOS.

- A Dios, por sobre todas las cosas!!!!
- Al Dr. Egberto Bedolla, por su apoyo y su absoluta confianza a mi persona y a mi trabajo...
- A los Maestros, María Gloria Rosales, Joel Jiménez, Juan Ramos Cano, Griselda Berenice, Alberto Ramírez Baesa. Por su apoyo desde la administración de la Facultad de Metalurgia.
- A los Doctores José Lemus por su apoyo desde la administración del IIM.
- A Carlos León, Víctor Hugo López, Arnoldo Bedolla, Jorge Verduzco y Rafael García, por su amistad.
- A la mesa de sinodales por sus críticas constructivas y su apoyo para la mejora del trabajo presentado en este documento.
- A mis ex-alumnos, Alan Omar Guevara y Fátima, por su apoyo en la etapa de presentación del trabajo.
- A todos mis compañeros del IIM.
Miguel, Román, Cristóbal, Ulises, Ere, Tony, Alejandra y Josefina, de quienes llevo un grato recuerdo de aprecio y amistad

Índice General.

	Pag
Índice de figuras.....	v
Índice de tablas.....	xiii
RESUMEN.....	xiv
HIPÓTESIS.....	xv
OBJETIVOS.....	xvii
I INTRODUCCION.....	1
II ANTECEDENTES.....	3
2.1 Materiales compuestos.....	3
2.1.1 Aplicaciones de los materiales compuestos.....	3
2.1.2 Procesamiento de CMM.....	4
2.1.2.1 Infiltración.....	4
2.1.2.2 Mojabilidad.....	5
2.1.2.3 Interfases.....	7
2.1.3 Matrices metálicas.....	9
2.1.4 Magnesio y sus aleaciones.....	10
2.1.5 Clasificación de las aleaciones de magnesio.....	11
2.1.6 Compuestos de matriz de aleaciones de magnesio.....	12
2.1.7 Refuerzos.....	14
2.2 Corrosión.....	15
2.2.1 Formas de corrosión.....	16
2.2.2 Tipos de corrosión.....	16
2.2.3 Corrosión electroquímica.....	17
2.2.3.1 Reacciones anódicas.....	19
2.2.3.2 Reacciones catódicas.....	19
2.2.3.3 Conceptos básicos de electricidad.....	20
2.2.4 Termodinámica de la corrosión.....	20
2.2.4.1 Potencial de electrodo.....	20
2.2.4.2 Cambios de energía libre en una reacción electroquímica.....	21
2.2.4.3 Ecuación de Nernst.....	21

2.2.5 Cinética de la corrosión.....	23
2.2.5.1 Expresiones de velocidad de corrosión.....	23
2.2.5.2 Leyes de Faraday.....	23
2.2.5.3 Potencial de corrosión.....	24
2.2.5.4 Polarización y sobrepotencial.....	26
2.2.5.5 Ecuación de Tafel.....	26
2.2.5.6 Curvas de polarización.....	27
2.2.6 Técnicas electroquímicas para la determinación de la velocidad de corrosión.....	28
2.2.6.1 Extrapolación de Tafel.....	29
2.2.6.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	30
2.2.6.3 Ruido electroquímico.....	31
2.2.7 Método de pérdida de peso.....	32
2.2.8 Análisis de productos de corrosión.....	33
2.2.9 Corrosión de materiales compuestos de matriz metálica.....	34
2.3 Desgaste.....	38
2.3.1 Contacto mecánico.....	39
2.3.2 Clasificación de los procesos de desgaste.....	40
2.3.3 Tribosistemas.....	41
2.3.4 Mecanismos de desgaste.....	41
2.3.4.1 Desgaste adhesivo.....	42
2.3.4.2 Desgaste abrasivo.....	43
2.3.4.3. Desgaste por fatiga superficial.....	43
2.3.4.4 Reacción triboquímica.....	43
2.3.5 Técnicas de evaluación del desgaste por deslizamiento.....	44
2.3.6 Desgaste de compuestos de matriz metálica.....	45
III PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	
3.1 Materias primas.....	48
3.1.1 Matriz.....	48
3.1.2 Refuerzo.....	48
3.2 Procesamiento de los compuestos.....	49

3.2.1 Compactación de preformados en verde.....	49
3.2.2 Sinterización de las preformas en verde.....	49
3.2.3 Proceso de infiltración.....	50
3.2.4 Densidad y porosidad.....	50
3.3 Caracterización microestructural.....	51
3.3.1 Análisis por MEB y EDS.....	51
3.3.2 Microscopia electrónica de barrido- sistema de haz de iones focalizado (FIB) y espectroscopia de energía dispersiva.....	52
3.3.3 Microscopía electrónica de transmisión.....	53
3.3.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X.....	54
3.3.5 Difracción de rayos-X.....	54
3.4 Caracterización mecánica.....	54
3.5 Pruebas electroquímicas.....	55
3.6 Pruebas de pérdida de peso (inmersión).....	56
3.7 Pruebas de desgaste.....	56
IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	
4.1 Caracterización microestructural.....	56
4.1.1 Polvos de TiC.....	56
4.1.2 Características de las preformas sinterizadas.....	59
4.1.3 Densidad de las preformas sinterizadas.....	62
4.1.4 Microestructura de la matriz.....	62
4.1.5 Microestructura del material compuesto.....	66
4.1.5.1 Análisis en MEB- EDAX.....	68
4.1.5.2 Microscopía electrónica de barrido-sistema de haz de iones focalizado (FIB) y espectroscopia de energía dispersiva, (EDAX).....	71
4.1.6 Análisis mediante el programa FactSage.....	79
4.1.7 Análisis de interfases en MET-AR.....	82
4.2 Propiedades mecánicas.....	90
4.2.1 Dureza.....	90

4.2.2 Módulo elástico.....	91
4.3 Comportamiento a la corrosión. (Pruebas electroquímicas).....	94
4.3.1 Curvas potenciodinámicas.....	94
4.3.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	101
4.3.3 Ruido electroquímico.....	105
4.3.4 Mecanismos de corrosión.....	112
4.3.5 Pérdidas de peso. Pruebas de inmersión total.....	121
4.3.6 Análisis de localización de picaduras.....	121
4.3.7 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X. análisis químico superficial.....	124
4.4 Desgaste por deslizamiento.....	130
4.4.1 Análisis de las curvas de desgaste para la aleación MgAZ91E y el compuesto Mg AZ91E/TiC.....	130
4.4.2 Huellas de desgaste.....	136
4.4.3 Análisis de los productos de desgaste.....	141
4.4.4 Cálculos de desgaste.....	142
V CONCLUSIONES.....	145
Referencias.....	147

Índice de Figuras

Figura 2.1. Clasificación de los materiales compuestos de acuerdo con el tipo de matriz y el tipo de refuerzo	4
Figura 2.2. Compuesto fabricado por infiltración de una preforma de TiC.	5
Figura 2.3. Diferentes métodos de infiltración.....	6
Figura 2.4. Diferentes tipos de Corrosión.....	17
Figura 2.5 Dirección del flujo de corriente entre un ánodo y un cátodo en una celda de corrosión.....	18
Figura 2.6. Proceso de corrosión del magnesio en medio ácido.....	26
Figura 2.7. Representación gráfica de la ecuación de Tafel para una reacción anódica y para una reacción catódica.....	28
Figura 2.8. Variaciones aleatorias del potencial de electrodo (E) y la corriente (I) con el tiempo (t), obtenidas en un ensayo de ruido electroquímico. Magnesio MgAZ91D durante 2.56×10^5 segundos en una solución de cloruro de sodio.....	32
Figura 2.9. Ajuste de curvas de la energía de enlace del oxígeno de la aleación de magnesio AE55RB en una solución acuosa 3% en peso de NaCl. a) sin ataque, b) después de 15 min de inmersión, c) después de 20 min, d) después de 30 min.....	35
Figura 2.10. Velocidades de corrosión promedio en la aleación ZC71 y ZC71/12vol%SiC _p	36
Figura 2.11. Esquema del proceso de corrosión de la aleación Mg ZC71 y el compuesto MgZC71/12%SiC _p . a) en la aleación monolítica muestra regiones anódicas y catódicas relativamente estables y una cubierta de precipitado de Mg(OH) ₂ formado sobre las regiones anódicas, b) sobre el CMM, la corrosión sigue la vía de ánodos y cátodo.....	37
Figura 2.12. Presenta las curvas de polarización de un compuesto	

de matriz metálica y la aleación monolítica.....	38
Figura 2.13. Dibujo esquemático de dos superficies con asperezas.....	39
Figura 2.14. Formación de grietas hertzianas en un campo de esfuerzo elástico.....	40
Figura 2.15. Descripción esquemática de los cuatro principales mecanismos de desgaste.....	42
Figura 2.16 Descripción esquemática de algunos dispositivos para ensayos al desgaste.....	44

Capítulo 3

Figura 3.1. Diagrama del procedimiento experimental.....	47
Figura. 3.2. a) Dado empleado en el prensado uniaxial de los polvos de TiC para obtener las preformas porosas, b) dimensiones finales de las preformas.....	49
Figura. 3.3. Tipos de porosidad presente en las muestras sinterizadas.....	51
Figura 3.4. a) Imagen digital del equipo empleado para la prueba al desgaste del material compuesto MgAZ91E/TiC por medio de la técnica Pin-on-Disc; b) esquema del arreglo experimental para la prueba al desgaste.....	56

Capítulo 4

Figura 4.1. Distribución de tamaño de partícula del carburo de titanio.....	58
Figura 4.2. Micrografía de los polvos utilizados en la fabricación de los compósitos.....	59
Figura 4.3. Micrografía de la preforma sinterizada de TiC.....	61
Figura 4.4. Patrón de difracción de rayos-X de la preforma de TiC sinterizada.....	61
Figura 4.5. Tamaño de grano de la aleación MgAZ91E.....	64
Figura 4.6. Fases principales en la aleación Mg AZ91E.....	65

Figura 4.7. Fases encontradas mediante difracción de rayos-X en la aleación AZ91E.....	66
Figura 4.8. Micrografía del compuesto en donde se aprecia una porosidad residual.	67
Figura 4.9. Difractograma del compuesto Mg AZ91E/TiC.....	68
Figura 4.10. Micrografía mediante MEB del compuesto MgAZ91E/TiC.....	69
Figura 4.11. Imagen de: a) compuesto MgAZ91E/TiC, b)mapeo de Ti y c)mapeo del Mg.....	70
Figura 4.12. Corte del compuesto MgAZ91/TiC usando las técnicas MEB-FIB.	71
Figura 4.13. Imagen de la sección transversal de la nueva superficie obtenida en el MEB-FIB.....	72
Figura 4.14. Analizador de imágenes para detectar el porcentaje de interfases en el material compuesto MgAZ91E/TiC.....	74
Figura 4.15. Análisis elemental en línea (linescan) de una sección partícula-matriz-partícula del compuesto MgAZ91E/TiC.....	75
Figura 4.16. a) Residuos de los óxidos interfaciales del compuesto adheridos a la matriz, obtenidos a diferentes aumentos en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo, b) la zona rugosa en el refuerzo muestra el efecto de la reacción entre la aleación y este; c) residuos observados a mayor aumento.....	77
Figura 4.17. Difractograma del compuesto diluido en agua regia.....	79
Figura 4.18. Cálculo de especies existentes a varias temperaturas y contenidos de refuerzo en el compuesto MgAZ91E/TiC.....	80
Figura 4.19. Resultado del análisis mediante FactSage del compuesto MgAZ91E/TiC para calcular las especies existentes dependiendo del contenido de refuerzo a 950°C.....	81
Figura 4.20. Imagen por MET del compuesto MgAZ9E.....	82
Figura 4.21. Perfil composicional de la interfase TiC-MgAZ91E.....	83
Figura 4.22. Perfil composicional de la interfaceTiC-MgAZ91 con	

presencia de aluminio.....	84
Figura 4.23. Imagen microscopio electrónico de transmisión de alta resolución y las dos transformadas de Fourier (FFT), región de la partícula (1) y región de la interfase (2).....	85
Figura 4.24. a) Transformada de Fourier de la zona 1 que corresponde al carburo de titanio, b) y c) simulación del mismo en el programa CaRIne Crystallography 3.1v. d) imagen obtenida mediante inversa de la transformada de Fourier.....	86
Figura 4.25. Simulación del patrón de difracción policristalino del MgO y la FFT de la Figura 4.23c.....	87
Figura 4.26. a) Transformada de Fourier de la zona 2 que corresponde al óxido de magnesio, b) y c) simulación del mismo en el programa CaRIne Crystallography 3.1v, d) imagen obtenida mediante inversa de la transformada de Fourier.....	89
Figura 4.27. Comparación de la dureza del compuesto y la aleación monolítica.....	91
Figura 4.28. Comparación de los módulos de elasticidad para el compuesto MgAZ91E/TiC y la aleación monolítica.....	93
Figura 4.29. Curva potenciodinámica de la aleación AZ91E inmersa en solución acuosa con 3.5% en peso NaCl.....	95
Figura 4.30. Curva potenciodinamica de una muestra de carburo de titanio inmersa en solución acuosa con 3.5% en peso de NaC.....	96
Figura 4.31. Curva potenciodinámica del compuesto inmerso en solución acuosa 3.5% en peso de NaCl.....	97
Figura 4.32. Comparación de las curvas potenciodinámicas del compuesto, refuerzo y matriz.....	99
Figura 4.33. Cambio en el valor E_{corr} con respecto al tiempo para la aleación AZ91E y el compuesto Mg AZ91E/TiC en una solución 3.5% en peso de NaCl.....	100
Figura 4.34. Cambio del valor de R_p con respecto al tiempo para la aleación Mg AZ91E y el compuesto MgAZ91E/TiC en una solución	

3.5% en peso de NaCl.	101
Figura 4.35. Variación en los diagramas de Nyquist con respecto al tiempo de la aleación MgAZ91E inmersa en una solución 3.5% en peso de NaCl.	102
Figura 4.36. Análisis en Z-view de la impedancia de la aleación MgAZ91E.	103
Figura 4.37. Cambio del diagrama de Nyquist con respecto al tiempo para el compuesto Mg AZ91E/TiC inmerso en una solución 3.5% NaCl.	104
Figura 4.38. Analisis en Z-view de la impedancia del compuesto MgAZ91E/TiC.	105
Figura 4.39. Ruido en potencial y corriente para la aleación AZ91E a en una solución 3.5% NaCl	106
Figura 4.40. Ruido en potencial y corriente para el compuesto Mg AZ91E/TiC en una solución 3.5% NaCl.....	107
Figura 4.41. Gráfica de valores de pico a pico correspondiente a la Figura 4.39.....	109
Figura 4.42. Gráfica de valores de pico a pico correspondiente a la Figura 4.40.	109
Figura 4.43. Cambio de la resistencia en ruido con respecto al tiempo, R_n , para la aleación AZ91E y el material compuesto MgAZ91E/TiC en una solución 3.5% NaCl.....	111
Figura 4.44. Modelo de la formación de la cara pasivada en la aleación MgAZ91E, al reaccionar con una solución acuosa.....	114
Figura 4.45. Modelo de la formación de la cara pasivada para el compuesto MgAZ91E/TiC al reaccionar con una solución acuosa.....	115
Figura 4.46. Imagen del tipo de ataque para la aleación monolítica a) y un compuesto Mg AZ91E/TiC, b) a un mismo tiempo de inmersión.	115
Figura 4.47. Imagen MEB, a) la aleación MgAZ91 muestra un ataque localizado y profundo, b) en el compuesto se observa	

corrosión más uniforme	116
Figura 4.48. Imagen obtenidas por MEB: a) capa de producto de reacción del compuesto MgAZ91E/TiC en una solución acuosa 3.5% de NaCl. b) mapeo para el elemento magnesio, c) mapeo para el elemento titanio.....	118
Figura 4.49. Imagen obtenida por MEB, a) capa superficial formada durante la reacción del compuesto MgAZ91E/TiC en contacto con la solución acuosa, b) mapeo para magnesio, c) mapeo para titanio.....	119
Figura 4.50. Difractograma de los un compuesto Mg AZ91E/TiC inmerso en una solución acuosa con 3.5% en peso NaCl durante 24 hrs.	120
Figura 4.51. Diagrama de Pourbaix para el magnesio.....	121
Figura 4.52. Las gráficas muestran: a) la velocidad de corrosión del compuesto y aleación Mg AZ91E y b) el cambio del pH para cada uno de los casos.	122
Figura 4.53. Imagen de microscopio óptico de la superficie después de 24 horas de inmersión en solución salina. La muestra a) corresponde a la aleación y la muestra b) al compuesto Mg AZ91E/TiC.....	123
Figura 4.54. Imagen de microscopio óptico de la sección transversal después de permanecer inmersos en solución salina. a) aleación AZ91E y b) compuesto. Mg AZ91E/TiC.....	124
Figura 4.55. Muestreo de EFRX de la aleación reaccionada con la solución acuosa 3.5% en peso NaCl.....	125
Figura 4.56. Muestreo de EFRX de la superficie del compuesto reaccionada con la solución acuosa 3.5% NaCl.....	126
Figura 4.57. Curvas de las energías de enlace del O1s correspondientes a: a) aleación, b) aleación oxidada, c) compuesto, d) compuesto oxidado	127
Figura 4.58. Deconvolución de la curva O1s, para la aleación sin	

reaccionar.	128
Figura 4.59. Deconvolución de la curva O1s, para la aleación inmerso en solución salina.	129
Figura 4.60. Deconvolución de la curva O1s, para el compuesto MgAZ91E/TiC sin reaccionar	129
Figura 4.61. Deconvolución de la curva O1s, para el compuesto MgAZ91E/TiC inmerso en solución salina.....	130
Figura 4.62. Curvas de desgaste de la aleación monolítica y compuesto MgAZ91E/TiC _p . contra distancia recorrida a 0.5 m/seg con carga de 8 N.	131
Figura 4.63. Curvas de desgaste de la aleación monolítica y compuesto MgAZ91E/TiC _p . contra distancia recorrida 0.5 m/s con carga de 12 N.....	132
Figura 4.64. Velocidad de desgaste de la aleación MgAZ91E y del compuesto MgAZ91E/TiC contra 3 contrapartes a 8 N de carga. ...	133
Figura 4.65 Velocidad de desgaste de la aleación MgAZ91E y del compuesto MgAZ91E/TiC contra 3 contrapartes a 12 N de carga...	134
Figura 4.66. Gráfica de velocidad de desgaste de los primeros 4000 mts del compuesto y la aleación monolítica contra las diferentes contrapartes a las dos cargas utilizadas.....	135
Figura. 4.67. Imagen de MEB de la huella de desgaste de la aleación Mg AZ91E a) contra acero AISI H13, b) acero AISI 4140 contra 8 N de carga a 0.5 m/s.....	136
Figura 4.68. Imagen de SEM a 1000x del compuesto desgastado contra el acero AISI 1018, a) con 8 N y b) con 12 N de carga.....	137
Figura 4.69. Huella de desgaste del compósito contra una superficie de acero AISI H13, a) con 8 N y b) con 12 N de carga.....	139
Figura 4.70. La imagen obtenida por MEB a 500x del compuesto desgastado contra el acero AISI 4140, a) con 8N, y b) con 12N de carga.....	139

Figura 4.71. Huella de desgaste obtenida mediante microscopia óptica del compuesto en el acero 1018. a) 8 N, b) 12 N.....	140
Figura 4.72. Patrón de difracción de los productos de desgaste de la prueba del compuesto contra el acero AISI 1018, con 8 N de carga y 0.5m/s de velocidad.	141
Figura 4.73. Patrón de difracción de los productos de desgaste de la aleación MgAZ91E.....	142

Índice de Tablas

Capítulo 2.

Tabla 2.1. Propiedades relativas entre diferentes materiales ligeros empleados como matriz compuestos.....	10
Tabla 2.2. Simbología empleada para aleantes en aleaciones base Mg (ASTM)	12
Tabla 2.3. Principales compuestos elaborados en los últimos años.....	13
Tabla 2.4. Comparación de valores de los principales refuerzos.....	15
Tabla 2.5. Tabla de potenciales estándar.....	22
Tabla 2.6 Técnicas electroquímicas más comunes.....	29

Capítulo 3.

Tabla 3.1. Composición típica de la aleación Mg AZ91E.....	48
Tabla 3.2. Especificaciones del carburo de titanio y de la aleación AZ91 E....	48

Capítulo 4

Tabla 4.1. Porcentajes en peso de MgO y $MgAl_2O_4$	78
Tabla 4.2. Módulos de elasticidad del material compuesto MgAZ91E/TiC, calculado mediante dos diferentes modelos y el valor medido.....	94
Tabla 4.3. Variables de las curvas potenciodinámicas obtenidas del equipo de pruebas electroquímicas.	97
Tabla 4.4. Criterios de localización.....	110
Tabla 4.5. Valores de ataque localizado conforme a la norma ASTM G 48.....	123
Tabla 4.6. Factor de desgaste para la aleación Mg AZ91E y el material compuesto MgAZ91E/TiC a las diferentes condiciones de desgaste.....	143
Tabla 4.7. Coeficiente de fricción para la aleación Mg AZ91E y el material compuesto MgAZ91E/TiC a las diferentes condiciones de desgaste.....	144

RESUMEN

En este trabajo se presenta la caracterización microestructural, el comportamiento electroquímico y al desgaste del material compuesto de matriz metálica AZ91E/56%TiC. El material fue obtenido a partir de polvo de TiC el cual fue prensado en un dado rectangular y sinterizado parcialmente a 1250°C para posteriormente ser infiltrado espontáneamente por la aleación AZ91E a 950°C durante 12 minutos en una atmósfera de Ar.

La caracterización microestructural reveló la presencia de MgO sin orientación definida en la interfase partícula/matriz con espesores de hasta 200 nm. La microdureza y módulo de elasticidad medidas en el material compuesto fue de 327 Hv y 148 GPa, respectivamente. Como referencia, la aleación AZ91E tiene en estas propiedades 80 Hv y 45 GPa.

Con respecto al comportamiento electroquímico, en las curvas potenciodinámicas se observó una diferencia de más de un orden de magnitud en la velocidad de corrosión, siendo la aleación AZ91E más susceptible a la corrosión. Este resultado coincide con las pruebas de inmersión, impedancia y ruido electroquímico. Debido a la naturaleza y cantidad del refuerzo, el mecanismo de corrosión en el material compuesto es similar al de la aleación, y en ambos casos, el principal producto de reacción fue $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Las pruebas de desgaste del material compuesto AZ91E/TiC y la aleación monolítica se realizaron contra aceros AISI 1018, 4141 y H-13 como contrapartes con 8 y 12 N de carga. Los resultados indican que en general, el material compuesto muestra menor resistencia al desgaste al incrementar la carga de prueba. El mecanismo de desgaste cambia de abrasivo-adhesivo a un mecanismo abrasivo. Este cambio, se distingue en los cambios en la velocidad de desgaste, provocados por la capa mezclada mecánicamente (MML) y la abrasión de tres cuerpos. Dichos procesos se generan durante el desprendimiento y rompimiento de las partículas de refuerzo del compuesto. Este mecanismo explica porque la aleación muestra menor desgaste que el compuesto y que las diferencias en la resistencia al desgaste sean menores entre compuesto y aleación cuando la carga baja de 12 N a 8 N.

Hipótesis.

En la fabricación de materiales compuestos de matriz metálica, se pueden utilizar diversas combinaciones entre aleaciones y refuerzos cerámicos, dependiendo de las necesidades que el material deba cubrir. En la naturaleza de los materiales compuestos, está el combinar materiales con propiedades muy diferentes, que permitan obtener uno nuevo con características particulares.

En lo referente a los refuerzos cerámicos en forma de partícula, estos pueden ser utilizados para lograr características particulares, en materiales compuestos con matrices metálicas de baja dureza. Al adicionar altos contenidos de refuerzo, se podrían aprovechar al máximo las propiedades de dureza y de potenciales electropositivos, reconocidas ampliamente en los cerámicos.

Partiendo de lo anterior, se puede plantear como hipótesis principal del presente trabajo, que el aumento en la cantidad de refuerzo cerámico en los materiales compuestos de matriz metálica, mejora el comportamiento a la corrosión y al desgaste.

En cuanto a las matrices, en el uso del magnesio y sus aleaciones, se debe considerar la gran desventaja de su afinidad por el oxígeno, lo que provoca que presenten una corrosión acelerada al ser expuesta a medios ambientes agresivos. Se debe mencionar, que aunque se han desarrollado las aleaciones como las Mg-Al-Zn, que ofrecen una cierta resistencia a la corrosión en medios agresivos, esta resistencia a la corrosión está lejos de la que ofrecen las aleaciones de aluminio.

Para la presente investigación, se sugiere utilizar una aleación que ofrezca propiedades atractivas al compuesto. Para tal efecto, se utilizará la aleación AZ91E, una de las aleaciones de magnesio, con mayor resistencia a la corrosión. Como refuerzo, se utilizarán partículas carburo de titanio en un volumen de 56%.

Debido a que el mecanismo de corrosión de la aleación AZ91E, le permite alcanzar cierta resistencia a la corrosión, se espera que la adición del refuerzo aumente y distribuya mejor el área catódica, lo que permita al material compuesto, alcanzar una pasividad más eficiente.

En relación al comportamiento al desgaste se debe considerar, el modelo de Archard para desgaste por deslizamiento en seco, que plantea una relación de desgaste inversamente proporcional a la dureza del material y directamente proporcional a la carga aplicada.

Objetivos.

Fabricar un compuesto con un elevado contenido de relleno cerámico, empleando una técnica de infiltración espontánea por contacto de preformas porosas de TiC, y la aleación de magnesio AZ 91E como matriz.

Realizar la caracterización microestructural e interfacial de los compuestos obtenidos mediante técnicas de microscopía electrónica de barrido, microscopía de transmisión y difracción de rayos x, determinando también su densidad y grado de porosidad.

Estudiar el comportamiento mecánico en los compuestos, comparando las propiedades de dureza y módulo elástico respecto a la aleación de la matriz y compuestos previamente fabricados.

Evaluar la degradación del material mediante pruebas electroquímicas, de inmersión-exposición en una solución acuosa al 3.5% NaCl, para determinar tanto su mecanismo, forma y velocidad de corrosión.

Determinar el comportamiento al desgaste por deslizamiento sin lubricante, mediante pruebas del tipo “pin-on-disk”.

I INTRODUCCION

En años recientes los materiales compuestos de matriz metálica han sustituido materiales que tradicionalmente se utilizaban en la industria aeroespacial, automotriz y electrónica, debido a sus excelentes propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas. Cuando la industria requiere de materiales estructurales o funcionales, los materiales compuestos con alto contenido de refuerzo han atraído el interés debido a su bajo coeficiente de expansión térmica, buena conductividad y baja resistividad eléctrica, así como por sus buenas propiedades mecánicas [1]. Sin embargo, el rápido avance en el desarrollo tecnológico requiere la exploración de nuevos sistemas, esto se refleja en el creciente interés de utilizar nuevos metales como matriz en dichos compuestos. Si bien, el aluminio ha sido la matriz dominante para aplicaciones tanto estructurales como electrónicas debido a su bajo costo y bajo punto de fusión, facilitando su fabricación por métodos que involucran fundición; el magnesio y sus aleaciones han sustituido paulatinamente al aluminio como la matriz metálica de los compósitos. Como el aluminio, el magnesio presenta un bajo punto de fusión, propiedad que lo hace atractivo para ser empleado como matriz en los CMM. Adicionalmente el magnesio es 40% más ligero, lo que contribuye a la fabricación de materiales con excelentes propiedades específicas. Algunas de las ventajas del magnesio y sus aleaciones en la utilización de matrices de materiales compósitos respecto a su contraparte aluminio y titanio, son su baja densidad, buena maquinabilidad, estabilidad dimensional y bajo requerimiento de energía para su procesamiento. Sin embargo, la reactividad de este metal y su potencial de oxidación es sin lugar a duda la principal desventaja para utilizarlo como matriz. Sobre todo cuando se emplean técnicas de síntesis en estado líquido [1-2].

Considerando las diversas técnicas de síntesis, la infiltración espontánea ofrece ventajas que la hacen atractiva y potencialmente viable para la producción de compósitos de matriz metálica. El principio de la técnica consiste en introducir el metal líquido dentro de un preformado poroso por capilaridad, donde debe existir además el fenómeno superficial de mojado entre las fases. Puesto que el maquinado de los compósitos es más difícil que el de las preformas, es deseable

la fabricación de formas con geometría cercana a la final. Esta técnica facilita la fabricación de compósitos en su forma neta, es decir, la forma y el tamaño del compósito final son los mismos que los preformados de los que se parte, sin dejar de lado que esta técnica de infiltración en estado líquido es la que proporciona compósitos con altas fracciones volumétricas de relleno lo que mejora su isotropía [1-2].

Dentro de estos nuevos sistemas, los materiales compuestos de matriz de aleaciones de magnesio con altos contenidos de refuerzo han sido objeto de múltiples estudios de caracterización de sus propiedades estructurales y funcionales [1, 3-4]. Sin embargo, el efecto de la degradación de esas propiedades debido a su interacción con el medio ambiente, es decir el efecto de la corrosión y desgaste por deslizamiento ha sido poco estudiado.

El presente trabajo consiste en analizar el comportamiento a la corrosión y al desgaste por deslizamiento del material compuesto Mg AZ91E/56%TiC fabricado por una ruta de infiltración capilar por contacto de preformados porosos de TiC con la matriz en estado líquido.

II ANTECEDENTES.

2.1 Materiales compuestos.

Los materiales compuestos se obtienen al unir dos materiales para conseguir una combinación de propiedades que no es posible obtener en los materiales originales. Estos están formados por una fase continua llamada matriz, que puede ser metálica, cerámica u orgánica, así como una fase de refuerzo dispersa en la matriz y que puede ser en forma de fibra o partículas [3]. Generalmente los componentes son significativamente distintos en propiedades, siendo uno generalmente ligero, frágil y el otro puede ser tenaz y dúctil, cuando la matriz está compuesta por un metal o una aleación metálica se denomina compuesto de matriz metálica (CMM).

Los compuestos pueden ser metal-metal, metal-cerámico, metal-polímero, cerámico-polímero, cerámico-cerámico o polímero-polímero. Estos compuestos pueden seleccionarse para lograr combinaciones poco usuales de rigidez, resistencia, peso, termo-resistencia, resistencia a la corrosión, dureza, o conductividad. Estas propiedades están intrínsecamente ligadas a la naturaleza de los constituyentes presentes en el compuesto y la cinética de las transformaciones de fase de la matriz que tienen lugar durante la solidificación y enfriamiento.

Los materiales compuestos se pueden clasificar de acuerdo al tipo de matriz que tienen, así, como también de acuerdo al tipo de refuerzo con el que estén constituidos, como lo muestra la Figura 2.1.

2.1.1 Aplicaciones de los materiales compuestos de matriz metálica.

El campo de aplicación de los materiales compuestos de matriz metálica esta en continuo crecimiento debido a que presentan propiedades con excelente aceptación en los sectores automovilístico, electrónico y aeroespacial por su capacidad de operar a elevada temperatura con mayor rendimiento y seguridad.

La rigidez específica (el módulo de elasticidad en relación a la densidad) es una de las características más interesantes en los CMM. La rigidez específica de

las aleaciones comunes es constante alrededor de 26-27 GPa y de 30 en adelante en los CMM, dependiendo de la cantidad de refuerzo.

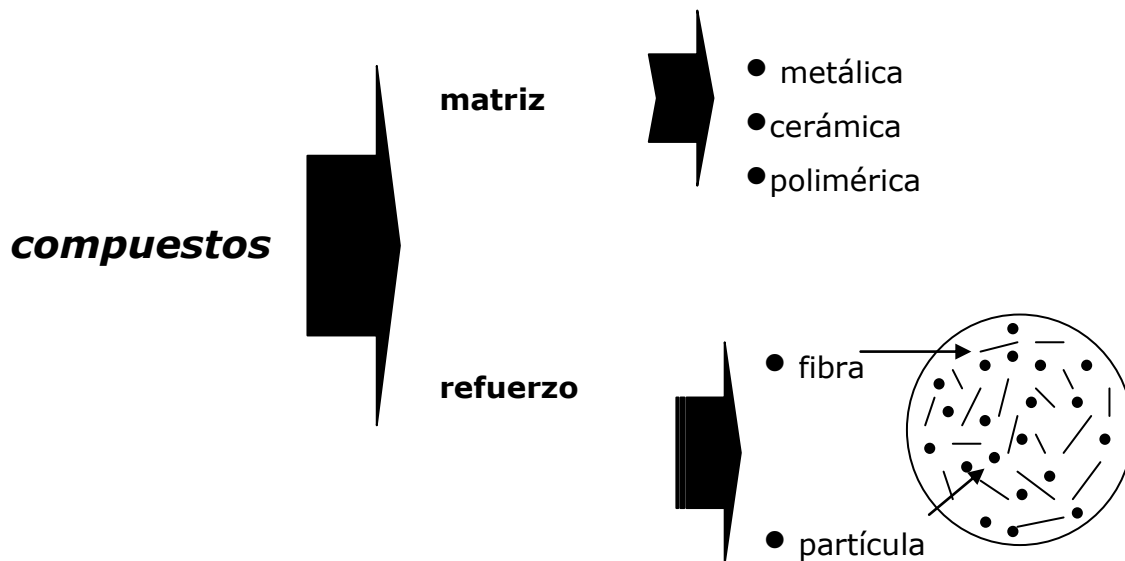


Figura 2.1. Clasificación de los materiales compuestos de acuerdo con el tipo de matriz y el tipo de refuerzo.

2.1.2 Procesamiento de los CMM.

Las técnicas de producción para CMM se clasifican básicamente en cuatro tipos según el estado de la matriz durante el proceso: en estado líquido (fundición, infiltración) (Figura 2.2), en estado sólido (pulvimetalurgia, sinterización, prensado en caliente), en estado semisólido (compocasting) y gaseoso (deposición de vapor, atomización, electrodeposición), éste último de poca difusión, pero bastante utilizado en la obtención de CMM para el sector electrónico [5-6]. Los porcentajes de uso de los métodos de procesado de CMM para el sector electrónico están representados por las técnicas en estado líquido con un 69% y pulvimetalurgia con un 31%.

2.1.2.1 Infiltración.

La naturaleza de la técnica utilizada en la fabricación de materiales compuestos, tiene efecto significativo sobre las propiedades del material. En el

caso del procesamiento en estado líquido, existe la técnica de infiltración con y sin presión externa, donde la no mojabilidad de la fase cerámica por los metales líquidos es la mayor dificultad observada en estos métodos de fabricación.

La infiltración por capilaridad sin presión externa de preformas cerámicas es una técnica atractiva para la fabricación de materiales compuestos debido a que permite manufacturar materiales con alto contenido cerámico.

En la infiltración por capilaridad sin el uso de fuerza externa, se aprovecha básicamente las propiedades de capilaridad que tiene un sólido poroso y que permite el ascenso del metal líquidos a través de la preforma cerámica. En Figura 2.2 se muestra el proceso de prensado de polvos y la posterior infiltración de una aleación metálica, mientras que la Figura 2.3 presentan diversas disposiciones de la preforma durante el método de infiltración.

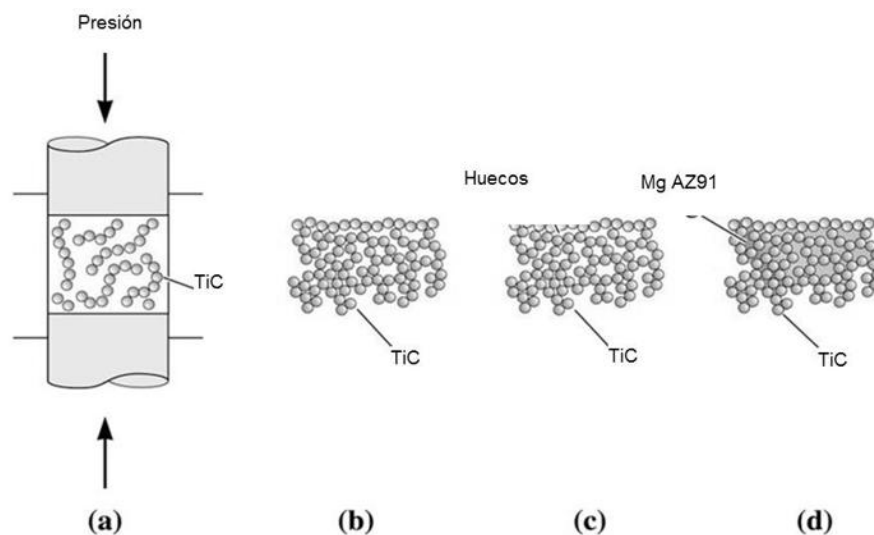


Figura 2.2. Compuesto fabricado por infiltración de una preforma de TiC .
a) prensado de polvos, b) preforma verde, c) preforma sinterizada, d) preforma infiltrada

2.1.2.2 Mojabilidad.

A la capacidad de un líquido de esparcirse y formar interfases sobre la superficie de un sólido por desplazamiento de los gases contenidos se le puede

definir como mojabilidad. Esta propiedad es función de la viscosidad y de la tensión superficial.

La mojabilidad de superficies cerámicas por metales líquidos ha sido materia de gran estudio y es del conocimiento que para muchos sistemas, el proceso de mojado depende en gran medida de la reacción química que ocurre en la interfase sólido/líquido. Esta reacción interfacial depende del sistema metal-cerámico, temperatura y el tiempo. Debido a que el proceso de mojado cambia con el tiempo aún a temperatura constante.

La mojabilidad de los metales fundidos en substratos sólidos se ha convertido en un aspecto fundamental en la fabricación de los compuestos metal-cerámico, ya que en la mayoría de los métodos de fabricación, el metal existe en estado líquido en alguna etapa del proceso en contacto con el cerámico sólido. La mojabilidad, depende del ángulo de contacto entre el metal fundido y el cerámico.

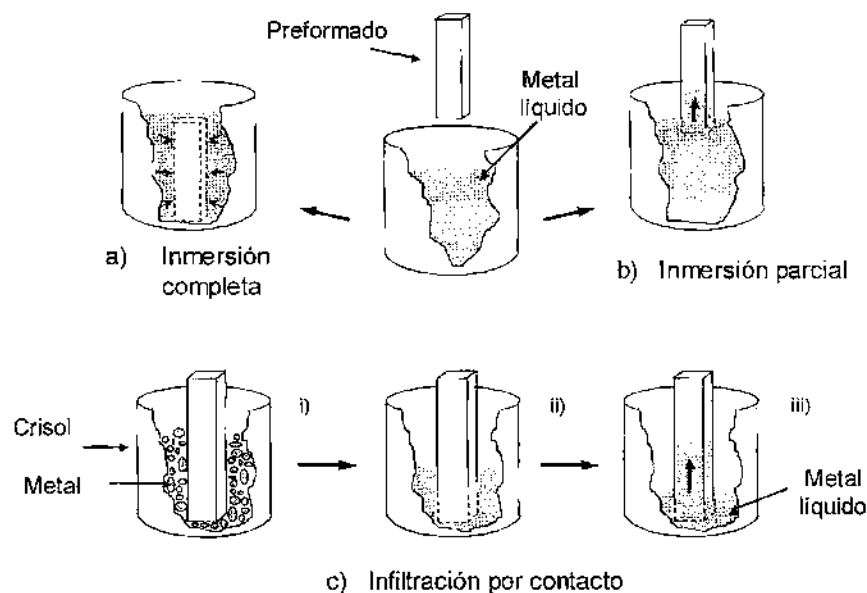


Figura 2.3. Diferentes métodos de infiltración.

Se han realizado estudios de mojabilidad de TiC, encontrándose que presenta una buena mojabilidad con el aluminio. Contreras[7] reporta la

mojabilidad de aleaciones Al-Mg, Al-Cu reforzados con partículas de TiC, así como el efecto del magnesio y cobre como elementos aleantes en la cinética de infiltración. En dicho trabajo se concluye que la formación de MgO cuando se utiliza una aleación aluminio-magnesio, disminuye la velocidad de infiltración.

En otro estudio, Contreras[8], reporta la mojabilidad correcta de Mg en TiC en una atmósfera de argón entre 800 y 1000°C, usando la técnica de gota en reposo (*sessile drop*). Así como las reacciones interfaciales que ocurren entre el Al y el TiC, no así entre Mg y el TiC ya que el magnesio no forma carburos estables.

2.1.2.3 Interfases.

Una interfase se puede definir como una superficie de enlace en la cual ocurre una discontinuidad de cualquier tipo; la discontinuidad puede ser súbita o gradual. En general una interfase es esencialmente una región bidimensional a través de la cual los parámetros del material, tales como concentración de un elemento, estructura cristalina, módulo elástico, densidad o coeficiente de expansión térmica, cambian de un punto a otro; en consecuencia, el desempeño de los materiales compuestos es el resultado del comportamiento combinado de los siguientes factores:

1. El elemento de refuerzo.
2. La matriz.
3. La interfase entre el refuerzo y la matriz.

La importancia de la interfase radica en el hecho que si esta ocupa un área considerable en los compuestos, en general el refuerzo y la matriz formarán un sistema que no está en equilibrio termodinámico. Además, una interfase adherida fuertemente es un requisito para una buena estructura de un compuesto[9].

La naturaleza y calidad de la interfase (morfología, composición química, resistencia y adhesión) son determinados por factores intrínsecos, tanto del material de refuerzo como de la matriz (composición química, cristalografía, y contenido de defectos) así como también factores extrínsecos (tiempo,

temperatura, presión, atmósfera y otras variables relacionadas con la fabricación del material).

El desarrollo de nuevos CMM con propiedades mecánicas y térmicas mejoradas es de gran interés. Las propiedades de los compuestos con componentes metálicos y cerámicos son fuertemente sensibles a los parámetros de procesamiento, las condiciones del tratamiento térmico y las fases cerámicas y metálicas. La estructura y composición de las interfaces metal/cerámico tiene mucha importancia en las propiedades finales de un determinado compuesto. La naturaleza de la interfase puede influir en varios aspectos del rendimiento del compuesto. Por ejemplo, puede ser esencial para asegurar que la carga sea transferida eficientemente entre los dos constituyentes, así como para capitalizar la elevada carga deformación del compuesto. En el caso de los compuestos de matriz cerámica (CMC) se desea que las características mecánicas de la interfase sean tales que la desunión pueda ocurrir, así como desviar la propagación de las grietas dentro del material y así promover absorción de energía y aumentar la tenacidad [8-11].

Durante la producción de CMM usando una ruta de procesamiento en estado líquido, la aleación matriz está en contacto con los refuerzos. Las reacciones interfaciales se pueden incrementar debido al contacto prolongado entre ambos componentes del compuesto. Rehman [9], investigó las interacciones en compuestos de Mg conteniendo alúmina; las matrices de magnesio de pureza comercial, AZ61 y AZ91, reforzadas con fibras de baja densidad y densidad estándar conteniendo ~ 3-4% de SiO₂ se analizaron microestructuralmente por diferentes técnicas. Encontraron una pequeña cantidad de partículas de Mg₂Si en la matriz de magnesio comercial reforzado con fibras de alúmina de densidad estándar. Estas partículas de Mg₂Si pueden ser resultado de la siguiente reacción química:



Por otro lado Hack y col. [10] encontraron una zona de reacción conteniendo partículas de MgO en la interfase fibra/matriz en magnesio comercial y la aleación

ZE41A reforzada con fibras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Las fibras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de baja densidad inmersas en Mg presentaron formación de MgO, como un resultado de la interacción fibra/matriz, proponiendo la siguiente reacción:



Diversos autores han estudiado específicamente las interfaces formadas en compuestos de matriz de aleaciones de magnesio reforzados con partículas [11-15]. Mingyi y colaboradores [12] estudiaron el enlace interfacial en compuestos fabricados por squeeze casting, mediante microscopia electrónica de alta resolución observaron la orientación cristalina del magnesio solidificado en el refuerzo. La orientación de la interfase mostró una semicoherencia y un fuerte enlace interfacial.

Zheng [11], también reporta el efecto de la reacción interfacial de un compuesto MgAZ91/SiC_w , sobre las propiedades mecánicas. Mediante microscopia electrónica, pudo definir la existencia de un producto interfacial uniforme. Básicamente se detectó MgO en la interfase con una orientación definida entre este y el refuerzo, lo cual muestra un buen enlace entre estos, y es este fuerte enlace que provoca una transferencia de carga efectiva de la matriz al refuerzo, mejorando el módulo de Young y la resistencia mecánica del material.

Un aspecto importante para muchos tipos de los CMM involucra reacción interfacial química. El procesamiento para producir los CMM y componentes generalmente involucra temperaturas altas; durante tal procesamiento, la elevada reactividad del metal con el cerámico a menudo lleva a la producción de gruesas capas interfaciales (por ejemplo compuestos intermetálicos), las cuales tienden a ser defectuosas y frágiles [13].

2.1.3 Matrices metálicas.

En relación a las matrices utilizadas en la fabricación de CMM, el aluminio ha sido la matriz más dominante tanto para aplicaciones estructurales como electrónicas. Esto es debido a su bajo costo y bajo punto de fusión, lo que facilita

su fabricación por métodos que involucran fundición. Sin embargo, el rápido avance en el desarrollo tecnológico requiere la exploración de nuevos sistemas, lo cual se ve reflejado en el creciente interés y el uso conjunto del magnesio y aleaciones base magnesio como la matriz metálica de los compuestos. Al igual que el aluminio, el magnesio presenta un bajo punto de fusión, lo que lo hace atractivo para ser empleado como matriz en CMM; esto aunado a que el magnesio es 40% más ligero, lo que contribuye a la fabricación de materiales compuestos con excelentes propiedades específicas. Algunas de las ventajas del magnesio y sus aleaciones para utilizarlos como matriz en materiales compuestos respecto a su contraparte aluminio y titanio, son su baja densidad, buena maquinabilidad, estabilidad dimensional y bajo requerimiento de energía para su procesamiento [1-2]. La Tabla 2.1 muestra las propiedades del aluminio, magnesio y titanio.

Tabla 2.1. *Propiedades relativas entre diferentes materiales ligeros empleados como matriz compuestos [14].*

Propiedades	Materiales		
	Aluminio	Magnesio	Titanio
Punto de fusión (°C)	660	650	1,660
Densidad (g/cm ³)	2.7	1.7	4.5
Conductividad eléctrica (%IACS)	64	38	4
Resistividad eléctrica (μΩcm)	2.67	4.2	42
Conductividad térmica (0-100°C)	237	156	21.9
Coeficiente de expansión lineal (x10 ⁻⁶ K ⁻¹)	23.5	26	8.9
Coeficiente de Poisson	0.345	0.291	0.361
Resistencia a la tracción (MPa)	Duro=50-90 Blando=130-195	Duro=185 Blando=23 2	Recocido=230-460
Resistencia a la cedencia (MPa)	Duro=10-35 Blando=110-170	Duro=69 Blando=10 0	Recocido=140-250
Modulo Elástico (GPa)	70.6	44.7	120.2

2.1.4 El magnesio y sus aleaciones.

Una necesidad básica de la industria tanto comercial como militar, es la de mejorar constantemente las propiedades de los materiales utilizados tales como

rigidez, alta resistencia y baja densidad mismas que le permitirán alcanzar en los futuros sistemas el correcto desempeño. Los compuestos de matriz de magnesio son los candidatos para cumplir cabalmente con las propiedades demandadas de los llamados sistemas futuros, estos compuestos han demostrado mejoras significativas en rigidez y resistencia sobre las aleaciones monolíticas, los compuestos de magnesio pueden alcanzar las capacidades de alta resistencia que tienen los compuestos de aluminio o de otros CMM utilizados donde se requiere alta resistencia y bajo peso.

Sin embargo, debe mencionarse que en general, las propiedades mecánicas de las aleaciones base magnesio son inferiores a las del aluminio, pero, al considerar su peso específico se tornan muy atractivas. Uno de los principales problemas con las aleaciones de magnesio es la baja ductilidad originada por la estructura hexagonal compacta del Mg, la cual dificulta el conformado a temperatura ambiente, por lo que el conformado de estas aleaciones suele realizarse en caliente [14].

Otras limitantes en las propiedades del magnesio que han restringido su uso son:

- Dificultad para vaciar aleaciones debido a la inestabilidad del magnesio.
- Propiedades mecánicas limitadas por encima de 120°C.
- Baja resistencia a la corrosión galvánica cuando forma una unión con otros materiales.

Los compuestos de magnesio han recibido mucha atención debido a su utilización en aplicaciones automotrices, esto, debido a su baja densidad, alto peso específico y resistencia al desgaste. Entre los refuerzos más comunes han sido los de SiC y Al₂O₃ los cuales mejoran el módulo elástico pero también la resistencia al desgaste y la fractura [15].

2.1.5 Clasificación de las aleaciones de magnesio.

Las aleaciones base magnesio son designadas generalmente por dos letras mayúsculas que representan los dos aleantes principales, la primera indica el de concentración más alta. En la Tabla 2.2 se señalan las letras y los elementos más

empleados en estas aleaciones. Dos números siguen a estas letras, cada uno representa el contenido porcentual de los elementos señalados, por ejemplo, la aleación ZH31 tiene como aleantes principal cinc (letra Z), el primer número indica que este elemento está en un 3%, además la aleación contiene torio (letra H) en un 1%. Además de las primeras dos letras y dos dígitos, si después se incluye una letra, esta expresa que la composición ha sido modificada, la misma letra indica el elemento que ha sido alterado. Frecuentemente los elementos Al y Zn están presentes en las aleaciones base magnesio para forja y también en las de colada. torio y zirconio se emplean en aleaciones base magnesio para uso a mayores temperaturas [16].

Tabla 2.2. Simbología empleada para aleantes en aleaciones base Mg (ASTM)

Elemento	Letra asignada	Elemento	Letra asignada
Aluminio	A	Manganeso	M
Bismuto	B	Níquel	N
Cobre	C	Plata	O
Cadmio	D	Plomo	P
Tierras raras	E	Bromo	R
Hierro	F	Silicio	S
Torio	H	Estaño	T
Estroncio	J	Itrio	W
Zirconio	K	Antimonio	Y
Berilio	L	Zinc	Z

2.1. 6 Compuestos de Matriz de Aleaciones de Magnesio.

Como se mencionó anteriormente las aleaciones de magnesio se han convertido en el sustituto principal de las aleaciones de aluminio como matriz en los compuestos, de ahí que de unos años a la fecha se han reportado diversos estudios sobre el magnesio y sus aleaciones tanto en los procesos de elaboración de materiales compuestos, como caracterización de diversas propiedades que estos logran con estas matrices metálicas. Contreras y colaboradores [8] reportan mojabilidad adecuada de Mg en TiC bajo atmósferas de argón entre 800 y 1000°C, usando la técnica de gota en reposo. Así como las reacciones interfaciales que

ocurren entre el Al y el TiC, así como las reacciones entre el Mg y el TiC, donde se establece que el magnesio no forma carburos estables. Además también reportan la mojabilidad de aleaciones Al-Mg, Al-Cu reforzados con partículas de TiC, así como el efecto del magnesio y el cobre como elementos aleantes en la cinética de infiltración [7-8]. En la tabla 2.3 se muestran las principales propiedades mecánicas de algunos compuestos.

Tabla 2.3. Principales compuestos elaborados en los últimos años [2].

Aleación matriz y compuestos (vol. %)	Resistencia a la conformación	Resistencia la tensión	Elongación (%)	Módulo de Elasticidad
	MPa	MPa		GPa
AZ91C-matriz	145	225	7.2	42.7
AZ91C/15SiC	178	218	1.1	57.0
AZ91C/10TiC	--	214	4.0	52.0
AZ91C/30Al ₂ O ₃	230	280	1.8	64.0
AZ91C/30Grafito	--	350	--	70.0
QZ22/25SiC	245	325	4.0	73.0
Mg/10Mg ₂ Si	--	175	--	55.0
Mg/10Mg ₂ Ni	117	202	3.6	--
AZ91/10Al ₂ B ₄ O ₂	266	480	1.0	78.0
MB15/30Al ₂ B ₄ O ₂	230	303	0.5	76.0
Mg[4Li]Al/30Steel	--	758	--	66.0
Mg[4Li]Al/30Z	244	35	--	101.0

Actualmente la investigación de matrices base magnesio es considerablemente menor a las de aluminio. Zhang y Drew [17] llevaron a cabo la fabricación del compuesto AJ52/Al₂O_{3f} por squeeze casting; aplicaron ésta técnica para la fabricación de compuestos estructurales con bajo contenido de refuerzo en el rango de 5-15% en vol. con la finalidad de incrementar su resistencia a la corrosión y al desgaste. No se reportan las propiedades mecánicas de los mismos, sin embargo reportan una buena distribución de las fibras dentro del compuesto. Horng y Guang [18] reportan que la microdureza y la resistencia a la tensión de compuestos Al-Zn-Mg-Cu/Al₂O₃ fabricados por *squeeze casting* incrementa con el contenido de magnesio en la aleación. A. Luo [19] reporta la fabricación de un compuesto AZ91/SiC_p por un proceso de colada, logrando la incorporación exitosa

de partículas de SiC dentro de la matriz de magnesio que presenta además buenas propiedades mecánicas.

2.1.7 Refuerzos.

Los tipos de refuerzo se pueden clasificar en tres categorías: fibras, whiskers y partículas. Desde el punto de vista de propiedades mecánicas, se puede obtener una gran mejora mediante el uso de fibras continuas, reforzando en la dirección del esfuerzo aplicado; mientras que con whiskers y partículas se experimenta una disminución de resistencia pero se obtiene una gran isotropía en el material.

Fibras Continuas: En el caso de las fibras metálicas, los problemas de ataque químico por parte de la matriz, los posibles cambios estructurales con la temperatura, la posible disolución de la fibra en la matriz y la relativamente fácil oxidación de las fibras de metales refractarios (W, Mo, Nb), hacen que éste tipo de fibras sean poco empleadas. Esto ha dado pie al enorme desarrollo de las fibras cerámicas, siendo las más empleadas como refuerzo las de B, Al_2O_3 y SiC, [20].

Partículas: El uso de partículas como material reforzante, tiene una mayor acogida en los CMM, ya que asocian menores costos y permiten obtener una mayor isotropía de propiedades en el producto. Sin embargo, para tener éxito en el CMM desarrollado, se debe tener un estricto control del tamaño y la pureza de las partículas utilizadas. Los refuerzos típicos de mayor uso en forma de partícula son los carburos (TiC , B_4C), los óxidos (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , MgO), la mica y el nitruro de silicio (Si_3N_4). En los últimos años se han empezado a utilizar partículas de refuerzo de compuestos intermetálicos, principalmente de los sistemas Ni-Al y Fe-Al [20-21] .

Fibras discontinuas: Las fibras discontinuas utilizadas normalmente para la producción de CMM son comercializadas en diferentes diámetros (entre 3 y 5 mm). El uso de éste tipo de fibras conduce a propiedades inferiores que las fibras continuas, por lo que su costo se reduce. La Tabla 2.4 presenta las propiedades mecánicas de los refuerzos más usados en la actualidad.

Tabla 2.4. Comparación de los principales refuerzos cerámicos [22-23].

	TiC	SiC	AlN
Tamaño de la partícula	1-5 micras	1micra	Sin dato específico
Pureza	99%		
M. elástico (GPa)	451	408	320
Punto de fusión °C	3140	2000+	2200
Punto de ebullición °C	4820		
Densidad gr/cm³	4.93	3.217	3.26
Dureza Hv (GPa)	30	30	15
Resistividad elec. microhm-cm	180-250	107-200	-
Cond. térmica. (W/mK)	17.2	41	180
CET(1/K)	7.9*10⁻⁶	5.1*10⁻⁶	5.0*10⁻⁶
Estructura cristalina	Cúbica	Cúbica/hexagonal	hexagonal

2.2 Corrosión

Es importante estudiar el fenómeno de la corrosión del material sobre el principio conocido de la resistencia a la corrosión del magnesio, la cual depende de factores similares a los críticos para otros metales. Sin embargo, debido a la actividad electroquímica de este metal, estos factores se magnifican. En el caso de la aleación AZ91 se reporta un comportamiento 100 veces más resistente a la corrosión que las aleaciones de magnesio corrientes, y más resistentes al agua salada que la aleación de aluminio 380 por colada inyectada, o que el acero laminado, probado de acuerdo a las normas ASTM B117. La investigación en metalurgia ha evidenciado que la habilidad del magnesio para resistir corrosión en un ambiente salino depende fuertemente de mantener las impurezas (hierro, níquel, cobre) bajo sus límites máximos durante toda la operación de producción [24].

Un factor importante a analizar en los compuestos de matriz metálica es el estudio de la corrosión de los compuestos de matriz de magnesio. Como se mencionó, las aleaciones AZ91 son muy utilizadas en la fabricación de diversos

componentes así como materiales compuestos debido a que presenta una considerable resistencia a la corrosión en medios salinos [24].

La corrosión es el resultado destructivo de la reacción química o electroquímica entre un metal o aleación con su medio ambiente [25], mismo que produce el deterioro en las propiedades físicas y químicas. La característica fundamental de este fenómeno, es que sólo ocurre en presencia de un electrolito, y que además, producen regiones plenamente identificadas, llamadas anódicas y catódicas.

2.2.1 Formas de corrosión

La corrosión ocurre en muchas y muy variadas formas, pero su clasificación generalmente se basa en uno de los tres siguientes factores:

- 1.- **Naturaleza de la sustancia corrosiva.** La corrosión puede ser clasificada como húmeda o seca.
- 2.- **Mecanismos de corrosión.** Este comprende las reacciones electroquímicas o bien, las reacciones químicas.
- 3.- **Apariencia del metal corroído.** La corrosión puede ser uniforme o localizada.

2.2.2 Tipos de corrosión

La Figura 2.4 muestra un diagrama de los diferentes tipos de corrosión que pueden ocurrir en los materiales metálicos. De acuerdo a esta clasificación, se describen de manera general los diferentes tipos de corrosión:

Corrosión uniforme.- Es el ataque uniforme sobre grandes áreas de una superficie metálica. Es la forma más común de la corrosión y puede ser húmeda o seca, química o electroquímica.

Corrosión galvánica.- Es la que tiene lugar en los metales cuando estos están rodeados de un medio conductor, llamado electrolito. En el caso de las embarcaciones suele ser el agua de mar, la cual es capaz de conducir dicha corriente eléctrica a determinadas zonas de un mismo metal o incluso a metales diferentes. Estos metales se encuentran unidos eléctricamente entre sí, apareciendo zonas de distinto potencial eléctrico: ánodos y cátodos, esto da lugar

a la formación de una pila eléctrica; la corriente de electrones circula desde la zona de bajo potencial (el ánodo) hasta la región de alto potencial (el cátodo) y provoca que el metal que forma el ánodo se corroa, propiciando la degradación y pérdida de masa del metal a través de del electrolito (agua).

Corrosión por picadura.- La corrosión por picadura se presenta por la formación de pequeños orificios en una superficie relativamente no-atacada llamadas picaduras. Las cuales pueden tener varias formas. Una picadura puede provocar una grieta o hendidura en el material afectado.

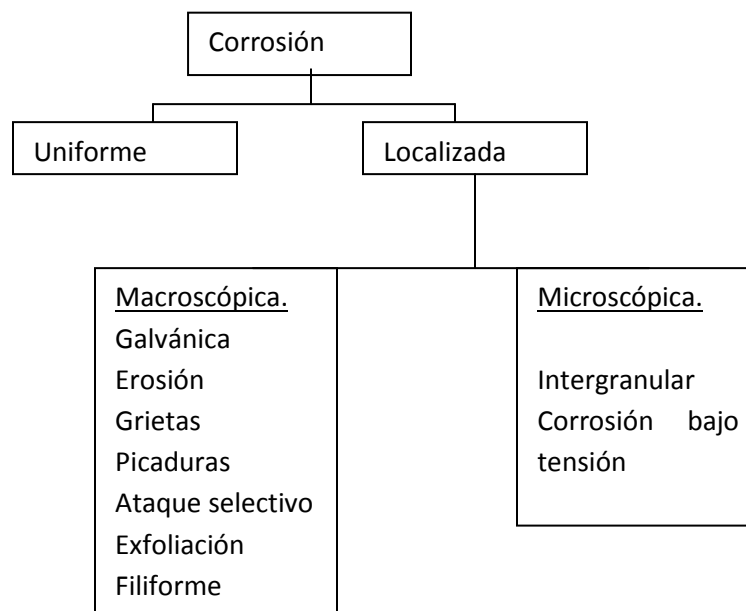


Figura 2.4. Diferentes Tipos de Corrosión.

2.2.3 Corrosión Electroquímica.

En presencia de un medio acuoso, la corrosión es de naturaleza electroquímica. Tal corrosión es un proceso espontáneo que denota la existencia de una zona anódica (que sufre la corrosión), una zona catódica, un electrolito o conductor iónico y un conductor electrónico, siendo imprescindible la presencia de estos 4 elementos para que la corrosión pueda existir.

El término *ánodo* se emplea para describir aquella porción de una superficie metálica en la que tiene lugar la corrosión (disolución) y en la cual se liberan electrones como consecuencia del paso del metal en forma de iones, al electrolito.

Reacción de oxidación o anódica, la cual libera un número “n” de electrones (n^e). Ésta reacción es la causante de la destrucción del metal, al provocar que el metal sólido (M^0) se disuelva y pase a solución como ión M^{n+} . Esto se puede representar como:



El término *cátodo* se aplica a la porción de una superficie metálica en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinados iones presentes en el electrolito.

En el cátodo, la corriente eléctrica sale del electrolito para entrar al metal (Figura 2.5), cerrándose el circuito eléctrico a través de un conductor metálico externo.

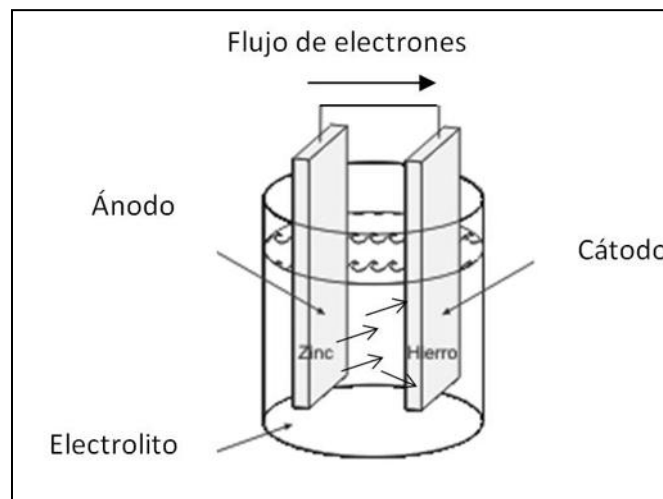


Figura 2.5 Dirección del flujo de corriente entre un ánodo y un cátodo en una celda de corrosión.

Los componentes esenciales se presentan en la Figura 2.5. Las flechas representan corrientes eléctricas (no electrones) fluyendo a la solución desde el ánodo (—) al cátodo (+).

2.2.3.1 Reacciones Anódicas.

De manera general la reacción anódica más importante en corrosión es la disolución de cualquier metal. A continuación se muestran cuatro reacciones anódicas de interés en ingeniería de corrosión y corresponden a la corrosión de hierro, aluminio, magnesio y zinc.



2.2.3.2 Reacciones Catódicas.

Liberación de hidrógeno gas (H_2) en medio ácido, a partir de “protones” presentes en el medio (H^+).



Reducción del oxígeno disuelto en el medio (O_2) a pH menores a 7 (ácidos) generando moléculas de agua.



Reducción del oxígeno disuelto en el medio (O_2) a pH igual a 7 (neutro) o mayor (alcalino) generando moléculas de agua.



Reducción de algún ión metálico presente en el medio.



Reducción de alguna especie metálica en solución, M^{n+} , dando como resultado el metal sólido M^0 .



Las reacciones anódicas y catódicas deben ocurrir simultáneamente y a la misma velocidad. Este es uno de los grandes principios básicos de la corrosión. Durante la corrosión metálica, la velocidad de oxidación es igual a la velocidad de reducción (en términos de producción y consumo de

electrones).

2.2.3.3 Conceptos básicos de electricidad.

Corriente eléctrica (I).- Es la cantidad de carga eléctrica que pasa por un conductor por unidad de tiempo y se expresa en coulombs (C) por segundo. Este parámetro tiene como unidades el Amperio (A), siendo $1A = 1Cs^{-1}$.

Resistencia Eléctrica (R).- Es la tendencia de un conductor a oponerse al paso de corriente eléctrica y tiene como unidades el ohm (Ω).

Potencial (E).- Es una medida de la energía potencial de una unidad de carga en algún punto de un circuito eléctrico y sus unidades son el volt (V). Este parámetro permite el movimiento de carga eléctrica en un circuito [26]. Estos parámetros eléctricos se relacionan entre sí mediante la ley de ohm, de acuerdo a:

$$E = RI \quad (2.11)$$

Densidad de Corriente.- Es la corriente eléctrica por unidad de área de conductor en contacto con un medio corrosivo y tiene como unidades Acm^{-2} .

2.2.4 Termodinámica de la corrosión.

La termodinámica nos explica los cambios de energía involucrados en las reacciones de corrosión. Estos cambios de energía conducen la fuerza electromotriz y controlan la dirección espontánea para una reacción química.

La termodinámica permite predecir si una reacción es factible o no, en el caso de la corrosión la cinética del proceso y fenómenos como la pasividad puede hacer que una reacción que termodinámicamente es factible, se lleve a cabo tan lentamente que para fines prácticos se considere que el fenómeno de la corrosión no se lleva a cabo [27].

2.2.4.1 Potencial de electrodo.

Un electrodo se define como un conductor eléctrico, usualmente un metal, que conduce corriente hacia y desde un medio electrolítico. Un electrolito puede entenderse como una sustancia que puede conducir electricidad debido al

movimiento de partículas cargadas denominadas iones. Como resultado de fenómenos electrostáticos, los iones presentes en el electrolito son rodeados por moléculas de agua, fenómeno conocido como solvatación. Cuando un electrodo metálico está en contacto con un medio electrolítico, los iones solvatados se ordenan en la zona próxima a la superficie del metal y entonces sucede espontáneamente una separación de cargas. La zona cercana al metal tiene unas propiedades y estructuras complejas.

La separación de cargas tiene como consecuencia una diferencia de potencial eléctrico, denominada “potencial de electrodo” y de acuerdo a la ley de Ohm, es precisamente este potencial de electrodo el causante del movimiento de cargas eléctricas en la interfase metal-electrolito, y por lo tanto, estará relacionado al fenómeno de corrosión.

2.2.4.2 Cambios de energía libre en una reacción electroquímica.

Para una reacción electroquímica (involucra un intercambio de electrones), el cambio de energía libre (ΔG) está asociado con el potencial del electrodo de acuerdo a:

$$\Delta G = -nFE \quad \text{Reacción anódica} \quad (2.12)$$

$$\Delta G = -nFE \quad \text{Reacción catódica} \quad (2.13)$$

En donde: n es el número de electrones intercambiados en la reacción. F es la constante de Faraday ($96500 \text{ Coulomb mol}^{-1}$).

Las ecuaciones (2.12) y (2.13) muestran que el potencial de electrodo (E) está directamente relacionado con el cambio de energía libre de una reacción electroquímica, y por lo tanto, puede ser una medida para poder predecir la espontaneidad de que una reacción electroquímica suceda o no.

2.2.4.3 Ecuación de Nernst.

La energía libre de un sistema electroquímico cambia al variar la concentración de las especies con carga eléctrica en solución (iones) y de la misma manera, el potencial del electrodo (E) variará. Esta variación puede ser estimada mediante la "Ecuación de Nernst [28]. Considerando una reacción

electroquímica, en la cual una especie o ión con carga eléctrica en solución (M^{n+}) consume n número de electrones (e^-) y se reduce a una especie M , puede ser escrita como:



Esta reacción, que representa una sola reacción (reducción) se denomina "media celda" y la ecuación de Nernst correspondiente estará dada por:

$$E_{M/M^{n+}} = E^o_{M/M^{n+}} + 2.303 \frac{RT}{nF} \log a_{M^{n+}} \quad (2.14)$$

En donde $E^o_{M/M^{n+}}$ se denomina "potencial estándar" y es el potencial de la media celda, representada por la ecuación (2.14), en condiciones estándar y referidas al electrodo normal de hidrógeno (ENH).

Los valores de E para distintas medias celdas se reportan en la bibliografía. La Tabla 2.5 muestra valores seleccionados de potencial estándar para algunas medias celdas o equilibrios. Un listado como el de la Tabla 2.5 frecuentemente recibe el nombre de "Serie de Fuerza Electromotriz".

Tabla 2.5. *Tabla de potenciales estándar*

Medida celda	$E^o (V \text{ vs ENH})$
$Au^{3+} + 3e^- = Au$	+1.498
$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$	+0.401
$2H + 2e^- = H_2$	0
$Al^{3+} + 3e^- = Al$	-1.662
$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	-2.34
$Na^+ + e^- = Na$	-2.714

2.2.5 Cinética de la corrosión.

La cinética de los procesos de corrosión, permite estimar la velocidad a la cual sucede la destrucción de un metal o aleación, en un medio determinado mediante el parámetro "velocidad de corrosión" (V_{corr}). Cuando se conoce la V_{corr} de un metal en un medio agresivo, se puede realizar predicciones referentes a la vida útil de alguna instalación o equipo, por esto, la determinación de este parámetro es de particular importancia.

2.2.5.1 Expresiones de velocidad de corrosión.

Cantidad de corriente por unidad de área. Por ejemplo Amperes por centímetro cuadrado (Acm^{-2}). La velocidad de corrosión así expresada se denomina "densidad de corriente de corrosión" (i_{corr}). Esta forma de expresar la V_{corr} es de utilidad en cálculos de sistemas de protección catódica.

Peso de metal oxidado por unidad de tiempo.- Por ejemplo gramos por año. Esta velocidad de corrosión suele denominarse "pérdida de peso" y es muy usada para determinar la cantidad de metal perdido en mediciones de campo que utilizan los llamados "cupones corrosimétricos"

Longitud por unidad de tiempo.- Por ejemplo "MPY" (milésimas de pulgada año) ó mm/y (milímetros por año).

Conociendo la V_{corr} se puede calcular, tanto la cantidad de metal, como el espesor que puede perder una superficie metálica que se encuentre en contacto con un medio corrosivo, en un determinado tiempo.

En el caso de la corrosión localizada los procedimientos de evaluación son mediante ruido electroquímico y/o evaluación de daño en el área de estudio, por ejemplo siguiendo el procedimiento de la norma ASTM G48 [29], la cual sirve para evaluar profundidad, amplitud y densidad de picaduras o grietas.

2.2.5.2 Leyes de Faraday.

En 1833 Michael Faraday (Inglaterra 1791-1867) [30] enunció las leyes de la electrólisis que permiten relacionar los fenómenos electroquímicos con la

destrucción de una pieza metálica por corrosión. Las leyes de Faraday pueden ser enunciadas como sigue:

La cantidad de metal que sufre un cambio químico producido por el paso de una corriente eléctrica en una interfase electrodo - electrolito, es proporcional a la cantidad de electricidad usada.

La cantidad de material que sufre un cambio químico por el paso de la corriente eléctrica es proporcional a su peso "equivalente".

El peso equivalente de un metal cualquiera es su peso atómico dividido entre el número de electrones que puede liberar. Por ejemplo para el caso del magnesio (Mg), cuyo peso atómico es 24.3, su peso equivalente es de 12.15, cuando libera 2 electrones.

La cantidad de carga eléctrica que causará que un equivalente de un metal se disuelva o se corroa es una constante y se ha denominado "Faraday", la cual es equivalente a 9.648×10^4 Coulombs (C). Esta cantidad, para fines prácticos de cálculo, puede tomarse como 9.65×10^4 C.

Mediante el uso de las leyes de Faraday la siguiente relación entre la velocidad de corrosión, expresada en MPY y la densidad de corriente de corrosión de un metal

(i_{corr}), expresada en amperes por centímetro cuadrado, se puede obtener:

$$V_{corr} = \frac{i_{corr} p.e.}{\rho} 1.29 \times 10^5 \quad (2.15)$$

Donde:

p.e. es el peso equivalente en gramos.

ρ es la densidad en gramos por centímetro cúbico.

Para el caso del hierro, el cual es el constituyente principal de los aceros al carbono. La ecuación 2.15 puede considerarse de la siguiente forma: (considerando una densidad de 7.8 g/cm^3).

$$V_{corr} = 4.26 \times 10^5 i_{corr} \quad (2.16)$$

2.2.5.3 Potencial de corrosión.

El sistema de corrosión esquematizado en la Figura 2.6, adquirirá

espontáneamente un potencial denominado “potencial de corrosión” o E_{corr} . Este potencial es la diferencia de potencia descrito por la ecuación de Nernst (ec 2.14). Esta diferencia entre la reacción anódica y la reacción catódica, que es característica de los procesos de corrosión, es la razón por la cual el potencial de corrosión se considera como un "potencial mixto".

Por ejemplo, cuando una pieza de acero al carbono, constituida principalmente por hierro (Fe) se sumerge en una solución diluida de ácido clorhídrico (HCl), una reacción anódica y una reacción catódica suceden al corroerse la superficie del metal. La reacción anódica que sucede es la oxidación de Fe a Fe^{2+} (reacción 2.2) y la reacción catódica es la reducción de H^+ a gas hidrógeno (reacción 2.6). La generación de hidrógeno es aparente al observarse un intenso burbujeo.

Claramente, en este ejemplo, la reacción anódica y la reacción catódica son distintas.

Es importante indicar que, en el potencial de corrosión (E_{corr}) la velocidad a la cual sucede la oxidación y la velocidad a la cual sucede la reducción, expresadas como densidades de corriente i_{oxi}, i_{red} , son de igual magnitud.

En el E_{corr} sucede:

$$i_{ox} = i_{red} \quad (2.17)$$

Esto tiene como consecuencia que, la velocidad neta a la cual sucede el proceso i_{neto} , la cual puede expresarse como la diferencia entre i_{red} e i_{ox} es igual a cero, es decir:

$$i_{red} - i_{ox} = i_{neta} = 0 \quad (2.18)$$

Si consideramos que en un proceso electroquímico, y por lo tanto, en un proceso de corrosión, sólo es posible medir directamente la corriente neta y esta, está relacionada directamente a la velocidad de corrosión; luego entonces la velocidad de corrosión de un sistema sólo podrá ser determinada de manera indirecta.

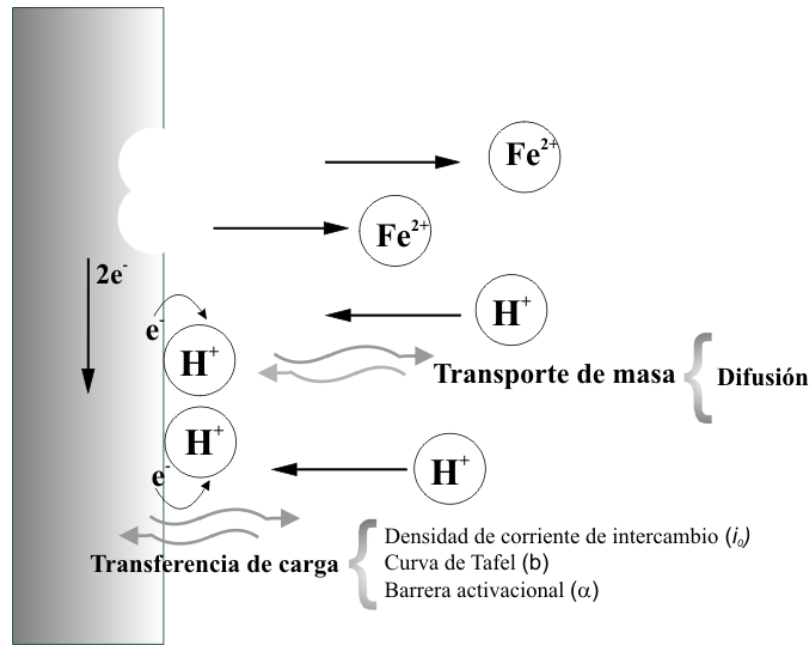


Figura 2.6. Proceso de corrosión del magnesio en medio ácido [30].

2.2.5.4 Polarización y sobrepotencial (η).

La polarización (η) es el cambio de potencial $E - e$, del potencial de electrodo de media celda, e , causado por una velocidad de reacción superficial en red para la reacción de media celda. Para la polarización catódica η_c , los electrones son suministrados a la superficie, y forman una barrera en el metal debido a la lenta velocidad de reacción, lo cual provoca que el potencial superficial E , sea negativo con respecto a e , así η_c es negativo por definición. Para la polarización anódica, los electrones son removidos más rápidamente del metal, resultando en una deficiencia en el cambio de potencia positivo debido a la lenta liberación de electrones por la reacción superficial, por lo tanto, η_a debe ser positiva. La polarización se clasifica en dos tipos, por concentración y por activación (transferencia de carga).

$$\eta = E - e \quad (2.19)$$

2.2.5.5 Ecuación de Tafel.

Para una reacción electroquímica la relación entre la densidad de corriente neta y el sobrepotencial no puede ser descrita por la ecuación de

Ohm. En 1905 Julius Tafel determinó empíricamente que existe una relación lineal entre el η y la densidad de corriente neta i_{neta} , de acuerdo a la siguiente ecuación, en la cual “a” y “b” son valores constantes:

$$\eta = a + b \log i_{neta} \quad (2.20)$$

La ecuación 2.20, es la ecuación de una recta, con ordenada al origen “a” y pendiente “b”. Esta ecuación se conoce con el nombre de ecuación de Tafel y la constante “b” recibe el nombre de “pendiente de Tafel”. La pendiente de Tafel es un parámetro característico para cada sistema electroquímico. Esta observación empírica ha demostrado ser de utilidad en la descripción de los procesos de corrosión y desarrollos teóricos posteriores han demostrado su validez.

Es importante mencionar que la ecuación de Tafel (Ec. 2.20) es válida únicamente en aquellos procesos electroquímicos y de corrosión, en los cuales la etapa más lenta es el paso de cargas eléctricas (electrones) a través de la interfase metal- medio. Por lo tanto, los procesos electroquímicos o de corrosión que obedecen la ecuación de Tafel se definen como controlados por "activación" o por "transferencia de carga".

En la Figura 2.7 se presenta la técnica de extrapolación de Tafel para determinar velocidades de corrosión. La intersección entre las 2 líneas inclinadas determina el valor de densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) del sistema.

2.2.5.6 Curvas de polarización.

Únicamente es posible medir físicamente la diferencia entre i_{red} e i_{ox} , es decir la corriente neta (i_{neta}). En la Figura 2.7 se muestra, como una línea continua, la diferencia entre la corriente de reducción y oxidación ó i_{neta} . Esta línea continua puede ser obtenida experimentalmente y se le conoce con el nombre de “curva de polarización”.

Las curvas de polarización y su interpretación son herramientas muy valiosas que permiten comprender y predecir el comportamiento de un metal o aleación en un medio corrosivo dado. La obtención experimental de curvas de polarización puede realizarse de varias maneras:

- a) Potenciostática o potenciodinámica.
- b) Galvanostática o galvanodinámica.

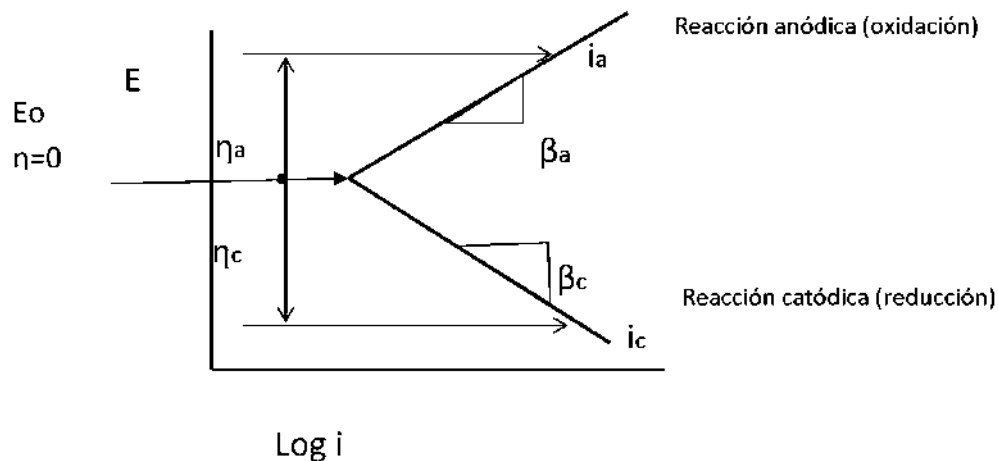


Figura 2.7. Representación gráfica de la ecuación de Tafel para una reacción anódica y para una reacción catódica [25].

2.2.6 Técnicas electroquímicas para la determinación de la velocidad de corrosión.

El estudio electroquímico de la corrosión ha proporcionado técnicas indirectas para determinar la velocidad de corrosión (V_{corr}) de un metal o aleación en un medio agresivo cualquiera. Éstas técnicas presentan ventajas considerables sobre los métodos tradicionales usados para determinar V_{corr} , basados en medir pérdidas de peso.

Algunas de las ventajas de las técnicas electroquímicas para medir velocidad de corrosión son:

- a) Pueden ser no destructivas.
- b) Son rápidas y precisas.
- c) Permiten obtener valores de velocidad de corrosión instantáneos. Esto permite que las técnicas electroquímicas sean utilizadas para el seguimiento de la corrosión en línea y en tiempo real.
- d) Ofrecen gran cantidad de información sobre la corrosión de un metal.

No obstante, es necesario mencionar que algunas de estas técnicas también pueden presentar desventajas en su uso. De entre algunas desventajas es posible mencionar:

- a) Algunas técnicas requieren de equipo y software especializado.
- b) La interpretación de los datos requiere de conocimiento básico de teoría electroquímica de la corrosión.
- c) La interpretación de los datos generados por algunas técnicas electroquímicas es incierto, debido a que la teoría en que se sustentan aún no se encuentra totalmente desarrollada.

En la tabla 2.6 se presenta una clasificación de las técnicas electroquímicas más comunes.

Tabla 2.6 Técnicas electroquímicas más comunes.

Técnicas de corriente directa	Técnicas de corriente alterna	Técnicas sin perturbación externa
Extrapolación de Tafel Polarización lineal o “Rp”	Espectroscopia de impedancia (EIS)	Ruido electroquímico

2.2.6.1 Extrapolación de Tafel.

Esta técnica se basa en la relación lineal existente entre el sobrepotencial y la densidad de corriente (i), predicha por la ecuación de Tafel (Ec. 2.20) y consiste en obtener la curva de polarización anódica, catódica o ambas, para un metal en un medio corrosivo dado y extrapolar la porción lineal de la curva a un valor de sobrepotencial 0 ($\eta = 0$) o potencial de corrosión (E_{corr}). De esta manera, la intersección entre la línea recta y la línea correspondiente al valor de E_{corr} , corresponderá a la densidad de corriente de corrosión del sistema (i_{corr}).

Debido a que esta técnica requiere de polarizar la interfase metal-medio corrosivo lejos del potencial de corrosión (0.25 V al menos en sentido anódico o catódico), el uso de esta técnica puede alterar considerablemente al metal

y, en caso de polarizaciones anódicas, destruirlo. Por lo tanto, la técnica de extrapolación de Tafel no suele utilizarse en instalaciones de campo.

La Figura 2.7 muestra las rectas que se dibujan tangentes a las curvas de polarización anódica obtenida experimentalmente. La intersección entre las dos líneas inclinadas sucede a un valor de densidad, este valor corresponderá a la densidad de corriente de corrosión del metal (i_{corr}) en el medio en que se obtuvo la curva de polarización, al momento en que se realizó la curva de polarización.

2.2.6.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica

Frente a otras técnicas presenta la ventaja de ser no destructiva y puede ser usada para investigar procesos tanto en el seno de la disolución como en la interfase con constantes de tiempo del orden de minutos hasta microsegundos. Las técnicas de barrido de salto de potencial como las potenciodinámicas, normalmente colocan a los electrodos en condiciones alejadas del equilibrio, en cambio, los métodos de impedancia se basan en la perturbación del electrodo con una señal alterna de pequeña magnitud permitiendo realizar medidas en el equilibrio o estado estacionario. La perturbación puede aplicarse a la velocidad de convección del electrodo, intensidad de la luz, corriente aplicada, pero en el caso de los estudios de corrosión solo se realiza sobre el potencial aplicado. La impedancia se define de manera análoga a la resistencia en el caso de un circuito de corriente continua como:

$$Z = V_t / I_t \quad (2.21)$$

Y a partir de esta definición, se observa que la impedancia tiene una magnitud dada por:

$$Z_0 = V_0 / I_0 \quad (2.22)$$

Y una fase Φ , y en una notación compleja tiene la forma

$$Z = Z_0(\cos\Phi + j\sin\Phi) = Z' + jZ'' \quad (2.23)$$

Donde $j = \sqrt{-1}$ y Z' es la parte real y Z'' la parte imaginaria de la impedancia.

Los valores de impedancia obtenidos experimentalmente se suelen representar en

dos formas, mediante los llamados diagramas de Nyquist o Bode, utilizando su carácter vectorial. En los diagramas de Nyquist se representa la parte imaginaria de la impedancia frente a la real. Estos diagramas son útiles para obtener parámetros de los espectros de impedancia con arcos simples o múltiples en el plano complejo. Pero la información que presentan no es completa puesto que no se puede saber la frecuencia a la que se midió el valor de la impedancia, por lo que habría que etiquetar los datos con los valores de frecuencia a los que se han obtenido. Por su parte el diagrama de Bode, suele representar el ángulo de fase y el logaritmo de la magnitud de la impedancia frente al logaritmo de la frecuencia, aunque a veces se representa el logaritmo de las partes real e imaginaria frente al logaritmo de la frecuencia. En cualquier caso el diagrama de Bode si representa toda la información obtenida mediante medidas de impedancia [31].

2.2.6.3 Ruido electroquímico.

Esta técnica se fundamenta en la medición de la variación aleatoria con el tiempo, de los principales parámetros que influyen en un proceso de corrosión, potencial de electrodo E y densidad de corriente i . Se ha demostrado [31] que estos dos parámetros varían de manera aleatoria con el tiempo. Dicha variación con el tiempo se ha denominado “ruido”.

También se ha demostrado que en un proceso de corrosión espontáneo, la variación de E e i puede dar indicio de la magnitud con la cual sucede la corrosión [31-32].

Otra situación que ha causado que la técnica de ruido electroquímico sea poco utilizada para el seguimiento de la corrosión en campo, es la complejidad intrínseca del análisis de los resultados obtenidos. Diferentes técnicas de análisis matemático han sido aplicadas a los resultados del ruido electroquímico. Por ejemplo, análisis estadísticos, análisis espectral en el dominio de la frecuencia, teoría de caos. etc.

En fechas recientes, se ha determinado que el uso de algunos parámetros estadísticos para el análisis de datos de ruido electroquímico, puede dar indicio de la velocidad de corrosión instantánea de un metal en corrosión libre

[33].

La Figura 2.8 muestra resultados típicos obtenidos usando la técnica de ruido electroquímico.

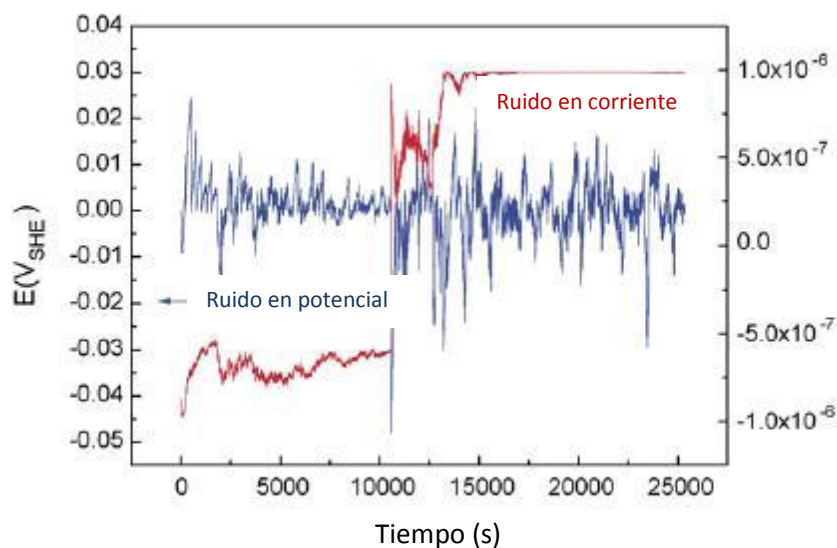


Figura 2.8. Variaciones aleatorias del potencial de electrodo (E) y la corriente (I) con el tiempo (t), obtenidas en un ensayo de ruido electroquímico. Magnesio MgAZ91D durante 2.56×10^5 segundos en una solución de cloruro de sodio [33].

2.2.7 Método de pérdida de peso.

El método de pérdida de peso se relaciona con el daño causado por la corrosión con la pérdida de peso en los materiales. Las pruebas de inmersión total que emplean el método de pérdida de peso consisten en exponer piezas pequeñas de un metal a ambientes corrosivos para determinar la pérdida de peso del material después de la prueba.

Aunque esta técnica es utilizada principalmente a nivel industrial, puede ser muy útil para analizar aleaciones metálicas y materiales compuestos, además que mediante esta técnica se puede monitorear el cambio de pH en la solución y relacionar este, con el análisis de productos de corrosión mediante los diagramas de Pourbaix [34-37].

2.2.8 Análisis de productos de corrosión.

En todo estudio de corrosión de materiales es indispensable definir los productos de cada reacción que se efectúa durante el proceso de corrosión química o electroquímica.

El cálculo teórico de los productos de corrosión se puede realizar mediante el bosquejo de los sistemas en diagramas de Pourbaix o recurriendo a paquetes de cálculos termodinámicos como el FactSage o HSC. Los análisis de productos se efectúan generalmente con la técnica de difracción de rayos-X.

Un aspecto importante es el análisis de la reacción en la superficie, debido a que la composición y características físicas de la superficie corroída, es responsable en gran medida de la cinética del proceso. No debemos olvidar que el fenómeno de la pasividad es un fenómeno superficial que afecta en gran medida la velocidad de corrosión de los metales. Diversas técnicas pueden utilizarse para el análisis superficial de materiales corroídos. La espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (EFRX) puede considerarse como una de las más importantes en este tipo de estudios de caracterización. La EFRX, es una técnica en la cual se pueden analizar las energías de los electrones emitidos como respuesta a la incidencia de un haz de rayos X. Una radiación incidente de alta energía en la muestra hace posible la ionización de un electrón interno. A partir de que se conoce la energía incidente, se puede medir la energía cinética del electrón arrancado y así obtener la energía de enlace, que es característica de cada átomo. Esta energía de enlace se puede relacionar con los compuestos que está formando dicho átomo. Las aplicaciones más importantes de las técnicas EFRX, se basan en el hecho de que la interacción de los electrones con la materia es muy fuerte y las energías de los electrones emitidos son relativamente bajas (≤ 1.5 keV) por lo que son detenidos muy fácilmente. Solo los electrones emitidos o que han interactuado en la superficie de la muestra pueden alcanzar el detector para ser analizados. Por esto, esta técnica es superficial (analiza sobre 3 ó 4 capas de átomos en la superficie de la muestra) [38].

Esta técnica se ha utilizado en materiales compuestos para definir interfases en materiales que utilizan fibras Saffil con diversas aleaciones [13, 39]

pero no se encontraron reportes del uso de EFRX en los estudios de corrosión en materiales compuestos de matriz de aleaciones de magnesio, aunque si se reportan con frecuencia resultados de productos superficiales de dichas aleaciones en estudios de corrosión. Li y colaboradores reportan la formación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y MgO como productos de corrosión en la superficie de una aleación AE55RS. En este trabajo se analizaron muestras en intervalos de tiempo de 4 a 24 horas, en las primeras etapas pudo detectarse leves rastros de óxidos de aluminio, sin embargo en etapas avanzadas, los hidróxidos de magnesio fueron predominantes [40].

En un estudio similar, Khaled y Virtanen reportan [41] productos superficiales de corrosión de una aleación AZ31 en una solución 0.5 M de KOH, con resultados similares a los reportados por Li [40], es decir, la formación básicamente de hidróxido y óxido de magnesio, además de pequeñas cantidades de óxido de aluminio. Sin embargo, en este trabajo no se observó picos correspondientes al CO_3^{-2} ni carga eléctrica en la superficie de la muestra, como se puede observar en la figura 2.9.

2.2.9 Corrosión de materiales compuestos de matriz metálica.

En años recientes, el estudio sobre corrosión de materiales compuestos de matriz de aleaciones de magnesio ha aumentado, Nunez-López y colaboradores [42] reportan un estudio amplio sobre el comportamiento a la corrosión de un compuesto Mg ZC71 con 12% en volumen de carburo de silicio, obtenido por proceso en estado líquido, donde las partículas de refuerzo se fueron incorporando a la matriz fundida. Mediante pruebas electroquímicas y rocío salino concluyendo que la aleación y el CMM muestran en algunos momentos hasta una diferencia de 10 veces más velocidad de corrosión entre estos. La corrosión localizada fue 3 veces más rápida en el CMM que en la aleación monolítica. No hay relación considerable entre la corrosión localizada y la interfase, más bien esta se presenta en zonas de contaminación con Fe del acero utilizado en el proceso de elaboración del compuesto.

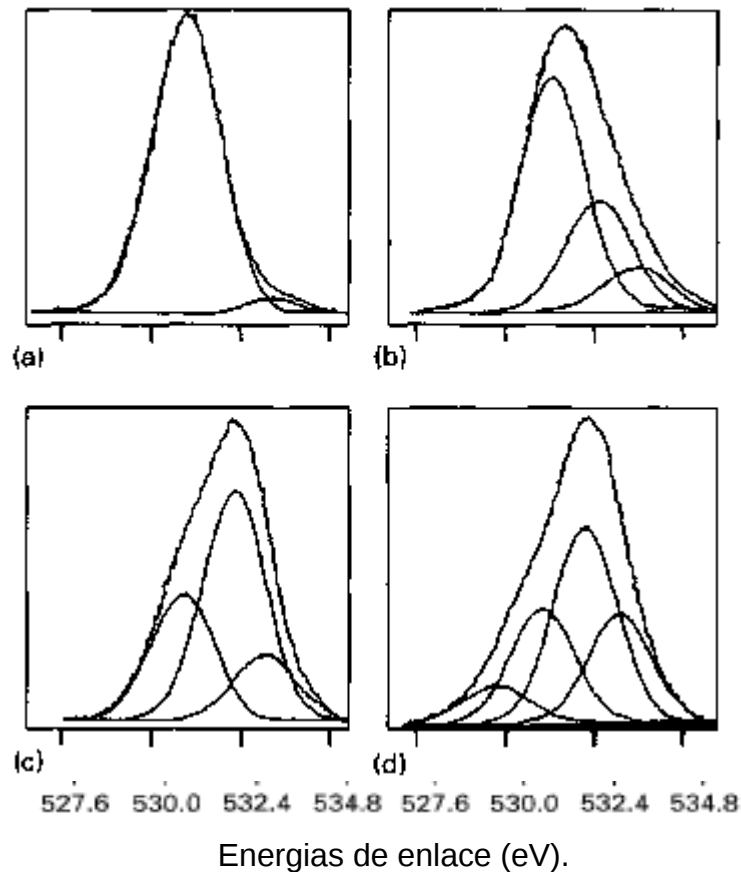


Figura 2.9. Ajuste de curvas de la energía de enlace del oxígeno de la aleación de magnesio AE55RB en una solución acuosa 3% en peso de NaCl. a) sin ataque, b) después de 15 min de inmersión, c) después de 20min, d) después de 30 min [40].

Nunez-López reporta que en el compuesto MgZC71/SiC_p en una solución acuosa 3.5% en peso NaCl, desarrolló una corrosión localizada, subsecuentemente se convirtió en corrosión general. También en este estudio se concluye que la velocidad de corrosión local del compuesto es tres veces más rápida que el registrado por la aleación monolítica, aunque una situación importante es que el ataque localizado más profundo se presentó en la aleación monolítica. Esto debido a que en la aleación la fase $\text{Mg}(\text{Zn,Cu})_2$ que funciona como sitio catódico no está distribuida uniformemente en la aleación como en el compuesto, de tal forma que dicha dispersión uniforme, aumenta la corrosión de forma general pero disminuye la penetración localizada en el material compuesto,

mientras que en la aleación funciona exactamente de forma inversa, y es por eso que se presenta un ataque localizado con mayor penetración. La Figura 2.10 muestra el comportamiento del compuesto y de la aleación monolítica.

Se puede observar que la aleación presenta mejor resistencia a la corrosión. Así mismo en la Figura 2.11 se puede observar el mecanismo propuesto por Nunez-López para explicar el fenómeno de corrosión en el compuesto.

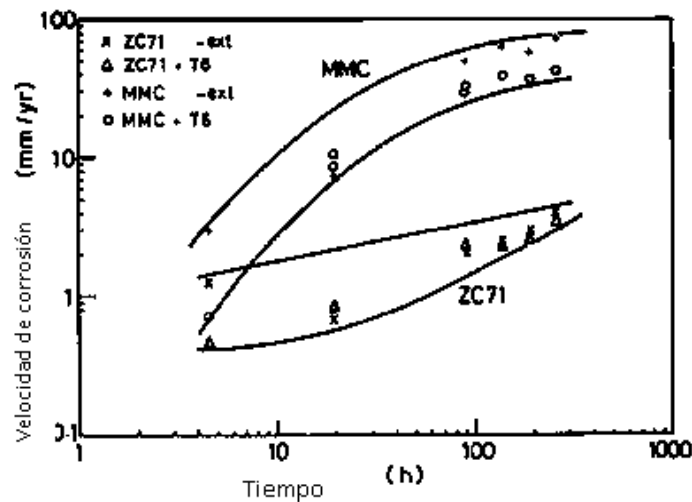


Figura 2.10. Velocidades de corrosión promedio en la aleación ZC71 y ZC71/12vol%SiC_p [42].

S. Tiwari y colaboradores [43] reportan el comportamiento a la corrosión de un compuesto de magnesio con 6 y 16% en volumen de SiC. Mediante pruebas electroquímicas y de inmersión llevadas a cabo en una solución 1M NaCl y se encontró que el refuerzo deteriora la resistencia a la corrosión comparado con el magnesio puro, enfatiza el hecho de que no hay efecto de par galvánico considerable entre refuerzo y la matriz [42-43]. J. Suqiu y colaboradores[36], reportan la resistencia a la corrosión en un compuesto Mg AZ91 /TiC. Observaron que la velocidad de corrosión localizada fue más alta en el compuesto debido a una capa de productos de corrosión más delgada que la que se forma en la aleación monolítica. Observaron también que la corrosión en el compuesto es

inicialmente localizada para convertirse en una corrosión uniforme en las etapas subsecuentes del ataque, como se puede observar en la Figura 2.12.

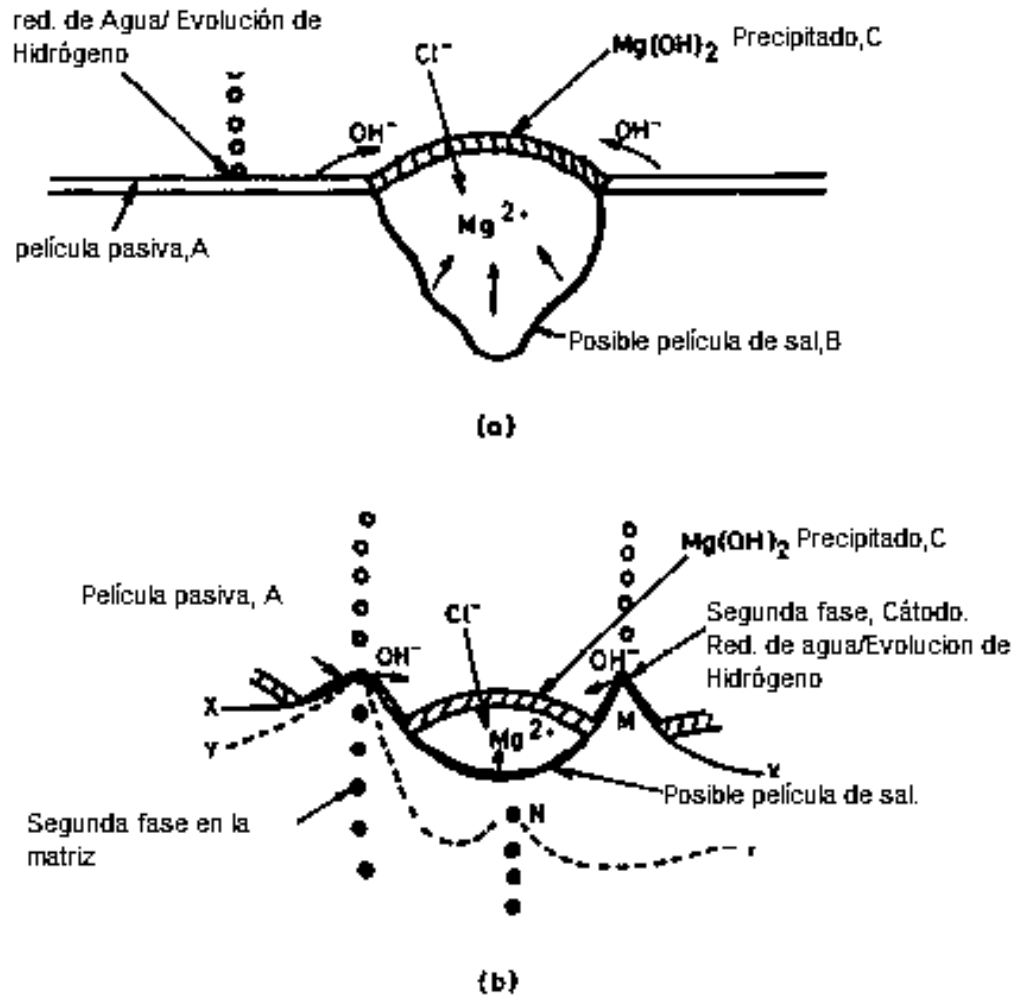


Figura 2.11. Esquema del proceso de corrosión de la aleación Mg ZC71 y el compuesto $MgZC71/12\%SiC_p$, a) en la aleación monolítica muestra regiones anódicas y catódicas relativamente estables y una cubierta de precipitado de $Mg(OH)_2$ formado sobre las regiones anódicas, b), sobre el CMM, la corrosión sigue la vía de ánodos y cátodo [42].

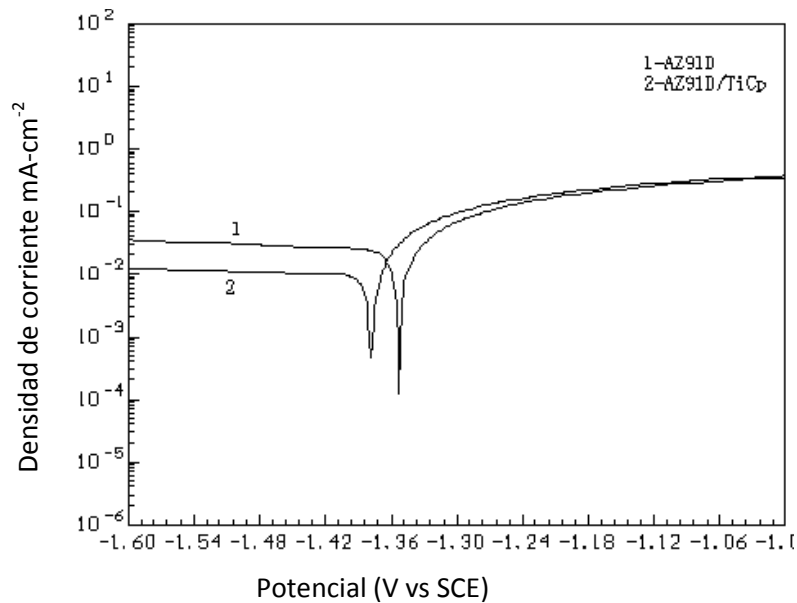


Figura 2.12. Curvas de polarización de un compuesto de matriz metálica y la aleación monolítica [36].

2.3 Desgaste.

Según la norma ASTM G40-05 [44], “desgaste” es el daño que se produce en una superficie sólida, generalmente con pérdida progresiva de material, debido al movimiento relativo entre dos superficies en contacto mecánico. En muchos casos el desgaste ocurre a través de las interacciones superficiales de las asperezas. En el caso de transferencia desde una superficie a otra, mientras que una de las superficies es desgastada con una pérdida neta de masa o volumen en la otra, la pérdida de masa o volumen en la interfase es cero. El daño por desgaste precede a la actual pérdida y puede también ocurrir independientemente [45-46].

Los procesos de desgaste pueden ser clasificados como:

- ❖ *Desgaste abrasivo*
- ❖ *Desgaste por deslizamiento*
- ❖ *Desgaste por rodamiento*
- ❖ *Desgaste por oscilación*
- ❖ *Desgaste por impacto*

❖ *Desgaste por erosión.*

2.3.1 Contacto Mecánico

Según hipótesis sobre el contacto las superficies de contacto normales poseen cierta aspereza arbitraria. Entonces, cuando dos superficies se acercan, el primer contacto aparecerá donde se toquen dos asperezas al aproximarse.

El contacto que parece ser un punto o una línea, es realmente un número muy grande de contactos microscópicos. La cantidad total del área de contacto real es más pequeña que el área del contacto evidente y se aproximará solamente bajo circunstancias extremas. La Figura 2.13 muestra como solo una pequeña parte de las asperezas está en contacto.

La fricción y desgaste de dos superficies sólidas en contacto sin lubricación depende del tipo de deformación de las irregularidades de la superficie involucradas en el contacto. Este contacto puede ser elástico o plástico.

Los materiales que tienen buena resistencia al desgaste, generalmente son duros pero frágiles, por ejemplo, aceros endurecidos, hierros colados y materiales cerámicos. La carga de contacto de sólidos frágiles puede producir no solo deformación elástica y plástica, sino también micro-agrietamiento en y debajo de las superficies bajo esfuerzo [45].

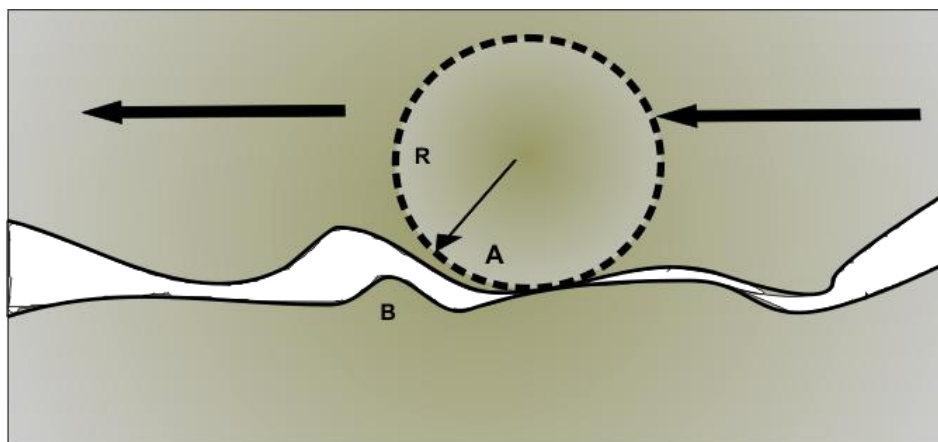


Figura 2.13. Dibujo esquemático de dos superficies con asperezas

Un ejemplo claro son las grietas hertzianas en forma de cono. La figura 2.14 muestra como, cuando la carga de una esfera en contacto con una superficie lisa de un sólido frágil excede un valor crítico, se origina una grieta circular en forma de cono alrededor del área de contacto. Al incrementar la carga, esta grieta se propaga desde la circunferencia del círculo de contacto a través de la periferia de un cono en el sólido

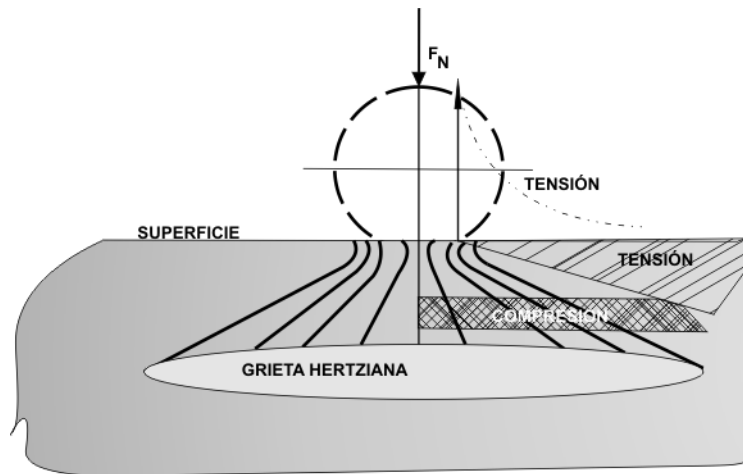


Figura 2.14. Formación de grietas hertzianas en un campo de esfuerzo elástico [46].

El esfuerzo de tensión máximo ocurre en el círculo de contacto. Cuando se estudian problemas de indentación, tiene que distinguirse los indentadores afilados y los obtusos. Las pirámides o conos pueden ser considerados como afilados, y las esferas como obtusos [46].

2.3.2 Clasificación de los procesos de desgaste.

Los mecanismos de desgaste describen las interacciones de energía y materia entre los elementos del tribosistema. El tipo de movimiento relativo entre los cuerpos en contacto también puede ser utilizado para clasificar diferentes procesos de desgaste.

La razón para la variedad tan extensa de técnicas de ensayo, es la gran variedad de sistemas de desgaste que ocurren en la práctica. Aún utilizando una técnica similar, los resultados de ensayos obtenidos por varios investigadores

difieren y solo pueden ser comparados, a lo mucho cualitativamente. Esto es debido a que siempre existen diferencias en los procedimientos de ensayo, tamaño o geometría de las probetas, ambiente, etc. Por lo tanto, es muy importante conocer exactamente las condiciones del ensayo para valorar correctamente los resultados.

2.3.3 Tribosistemas

La estructura de un tribosistema, en general, es cambiada con el tiempo debido a la fricción y el desgaste. Esto puede producir un cambio deseado (trabajando) o no deseado (daño) en el comportamiento funcional del sistema. La forma simplificada de un tribosistema general, está determinada por los elementos, sus propiedades y las interacciones entre ellos.

Usualmente los sistemas consisten de cuatro elementos:

- a) Cuerpo sólido.
- b) Cuerpo de oposición.
- c) Elemento interfacial.
- d) Ambiente.

2.3.4 Mecanismos de desgaste.

De acuerdo a la Norma DIN 50320 [47] del instituto de normas alemanas, estos cuatro mecanismos o combinaciones entre ellos están involucrados en todos los procesos de desgaste [48].

- a) Adhesión – Formación y rompimiento de enlaces adhesivos en la interface
- b) Abrasión – Remoción de material debido a rayaduras.
- c) Fatiga superficial – Fatiga y formación de grietas en regiones superficiales debido a ciclos de esfuerzo que producen separación de partículas de material.
- d) Reacción triboquímica– Productos de reacción como resultado de las interacciones químicas entre los elementos del tribosistema.

La deformación plástica generalmente no es considerada como un mecanismo de desgaste pero juega un papel muy importante en muchos procesos de desgaste. La Figura 2.15 esquematiza los 4 procesos de desgaste.

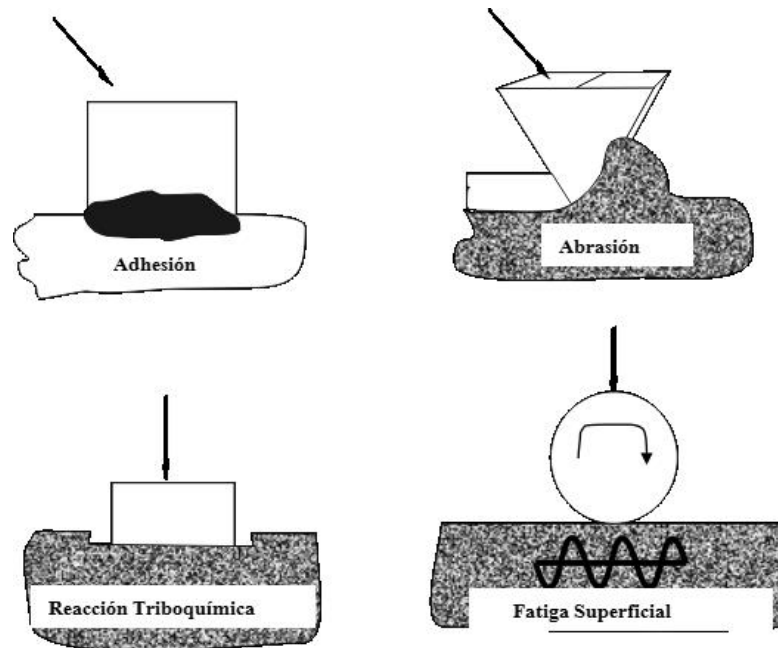


Figura 2.15. Descripción esquemática de los cuatro principales mecanismos de desgaste [45].

2.3.4.1 Desgaste adhesivo.

El desgaste adhesivo puede presentarse cuando dos superficies se deslizan una contra otra. Altas presiones localizadas entre las asperezas de contacto producen deformación plástica, adhesión y consecuentemente, formación de juntas localizadas. El deslizamiento relativo entre las superficies en contacto causa la ruptura de esas uniones y por consiguiente la transferencia de material de una superficie a la otra.

En la literatura se han presentado muchas teorías de adhesión, pero son cuatro los principales grupos de adhesión aceptados generalmente:

- a) Enganche mecánico
- b) Teoría de difusión

c) Teoría electrónica

d) Teoría de adsorción.

2.3.4.2 Desgaste abrasivo

Se define como la acción de corte de un material duro y agudo a través de la superficie de un material más suave. Tiende a formar rayaduras profundas cuando las partículas duras penetran en la superficie, ocasionando deformación plástica y/o arrancando virutas.

El desgaste abrasivo es el desplazamiento de material causado por la presencia de partículas duras entre o embebidas en una de las dos superficies en movimiento relativo, por la presencia de protuberancias duras en una o ambas superficies [45].

2.3.4.3 Desgaste por fatiga superficial

El desgaste por fatiga superficial se observa durante el deslizamiento repetido o rodamiento sobre una pista. Las partículas suspendidas entre dos superficies sometidas a una carga cíclica pueden causar fracturas superficiales que, eventualmente debido a la carga repetida conllevan a la destrucción de la superficie.

El desgaste causado por fatiga superficial puede ser caracterizado por la formación de grietas y el desprendimiento de “hojuelas” de material causado por una repetición de cargas alternantes de superficies sólidas [45].

2.3.4.4 Desgaste por reacción triboquímica.

El desgaste triboquímico puede ser caracterizado por el contacto friccionante entre dos superficies sólidas que reaccionan con el ambiente. Este ambiente corrosivo puede ser gaseoso o líquido. El proceso de desgaste procede por una remoción continua de una capa de reacción y la formación de una nueva sobre las superficies en contacto. En presencia del oxígeno del aire, los fragmentos de desgaste consisten principalmente de óxidos que se han formado

sobre la superficie y se han eliminado por la fricción. Las superficies fuertemente unidas son las más susceptibles a daño por desgaste triboquímico [45].

Se estima que el desgaste en la industria se debe en un 50% a la abrasión, un 15% por adhesión y el porcentaje restante se divide entre los demás tipos. En muchos procesos pueden coexistir dos o más tipos de estos desgastes, además, en algunos de estos desgastes se han observado dos regímenes denominados desgaste suave y desgaste severo.

2.3.5 Técnicas de evaluación de desgaste por deslizamiento.

Para conocer los parámetros tribológicos se realizan pruebas en equipos que permiten reproducir determinadas situaciones de desgaste bajo cargas, lubricaciones, humedades y temperaturas distintas.

Algunos esquemas de estos equipos se muestran en la Figura 2.16 y son:

- a) Pin-on-ring.
- b) Pin-on-disc.
- c) Block-on-ring.

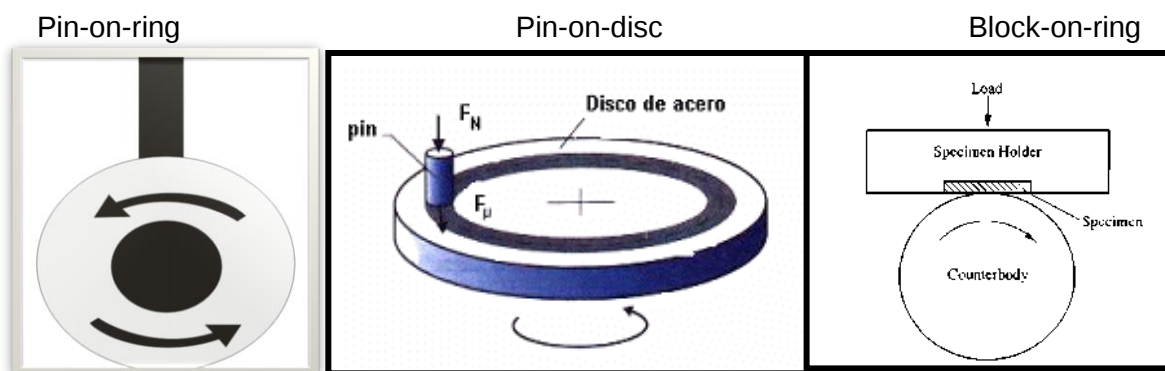


Figura 2.16 Descripción esquemática de algunos dispositivos para ensayos al desgaste [45].

Mediante dispositivos como el de “pin” o punta sobre disco, bola en disco, etc., donde una punta o una bola ejerce una carga fija sobre una probeta circular giratoria que puede ser vertical (pin-on-ring) u horizontal (pin-on-disc), como se

muestra en la Figura 2.16, es posible monitorear la fuerza de fricción en tiempo real y evaluar el desgaste producido al cabo de un cierto número de ciclos.

2.3.6 Desgaste de compuestos de matriz de aleaciones de magnesio.

D. Kim y colaboradores[48], prepararon mediante infiltración sin presión externa materiales con diversos contenidos de refuerzos de SiC y Al_2O_3 , como matriz se utilizó una aleación de aluminio AC8A. Se pudo observar que los materiales compuestos exhibieron alrededor de 5.5 a 6 veces más resistencia al desgaste en comparación con la aleación monolítica que constituye la matriz, esto a altas velocidades de deslizamiento y con el incremento del tamaño de partícula y decremento en la fracción volumétrica del refuerzo la resistencia al desgaste mejoró.

Y.S. Kim y colaboradores [49], muestran el comportamiento de un compuesto de matriz metálica en relación a su método de fabricación. Para este trabajo en particular se estudiaron compuestos fabricados mediante la técnica de infiltración sin presión externa y deposición por vapor. Se demostró que los compuestos fabricados mediante infiltración sin presión externa, muestran menor resistencia al desgaste, aunque la dureza de estos sea mayor que los fabricados por deposición por vapor. Lo anterior se relaciona con los mecanismos que presentan ambos compuestos, mientras que en el fabricado por infiltración se presenta una delaminación, en el fabricado por deposición de vapor el mecanismo es la adhesión.

S. Kumar [50], muestra el comportamiento al desgaste de un compuesto de Mg AE42 con 20% de fibras cortas de Saffil en una prueba “pin on disc” con cargas de 5 a 40 N. y varias velocidades lineales. En ambos casos se muestra un aumento en el desgaste con relación al aumento de la carga y el desgaste del compuesto es menor, a bajas cargas se observó tanto en la aleación como en el compuesto una deformación sub- superficial.

En relación al desgaste, J. Idris y J.C. Tan [51], reportan el comportamiento de un compuesto Mg AZ91 fabricado mediante metalurgia de polvos y reforzado con diversos porcentajes de SiC. Dichos materiales fueron sometidos a pruebas

de deslizamiento mediante el procedimiento de “pin-on-disc” y reportan que la resistencia al desgaste de los compuestos, mejora con el contenido de refuerzo. En relación con el mecanismo se pudo comprobar que durante los 50 metros el mecanismo de desgaste es el de abrasión. Más allá de los 50 metros, producto de la oxidación en el tribosistema se presenta adhesión como mecanismo de desgaste.

En los procesos de degradación, tanto de corrosión química y electroquímica, como de desgaste por deslizamiento, fricción o cualquier otro proceso, el estudio de las interfases formadas en los materiales compuestos de matriz metálica, son indispensable para dar una explicación completa tanto a los mecanismos, como a las velocidades de corrosión y desgaste que presentan los materiales durante su análisis.

III PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Este capítulo comprende la descripción del procedimiento de fabricación de los materiales compuestos Mg AZ91E/TiC_p, los cuales fueron procesados por la técnica de infiltración espontánea por contacto. Se describen también las diferentes técnicas de caracterización, mismas que pueden dividirse en microestructurales, mecánicas, comportamiento a la corrosión y resistencia al desgaste por deslizamiento. El diagrama general de la experimentación se describe en la Figura 3.1.

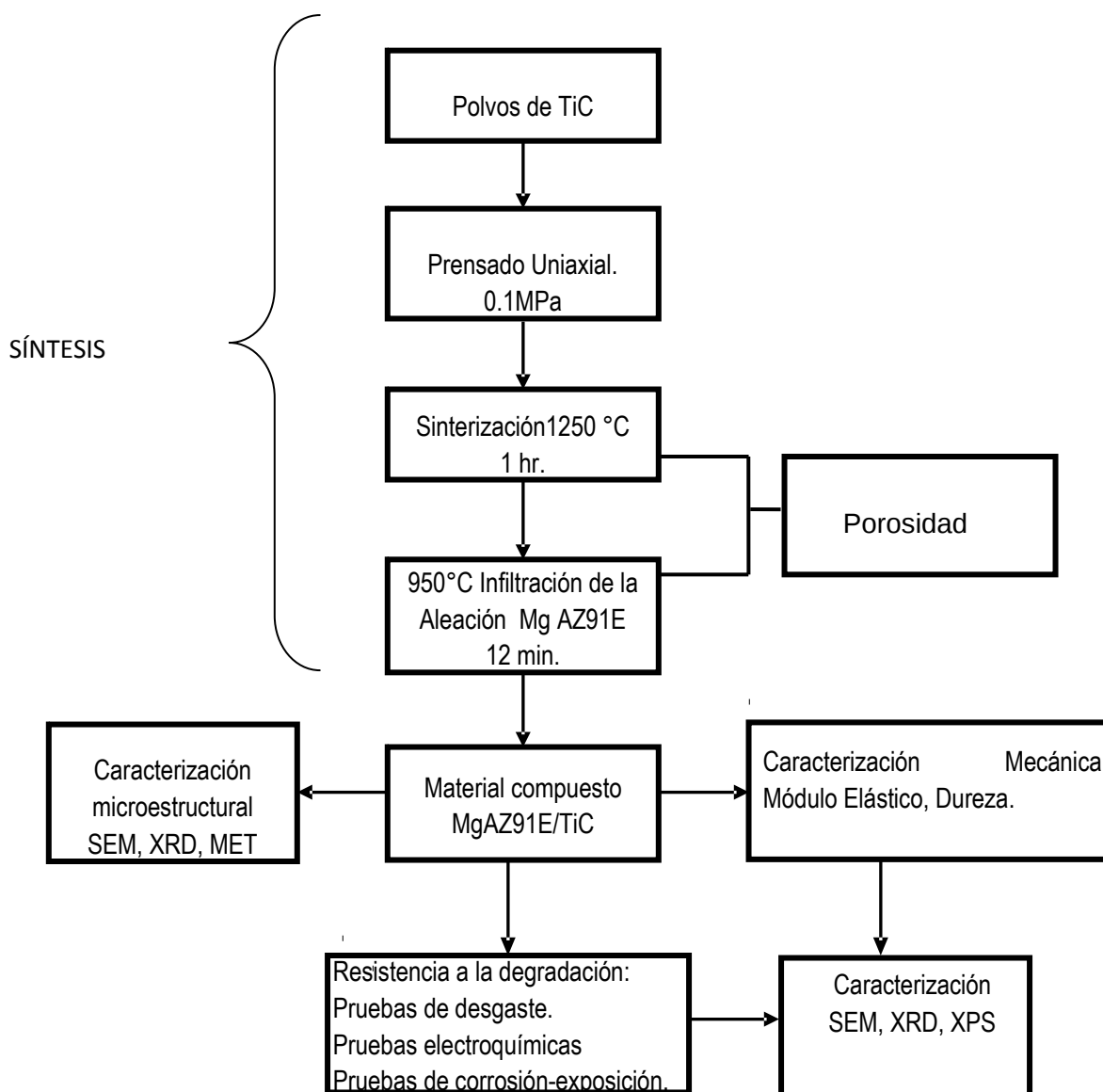


Figura 3.1. Diagrama del procedimiento experimental.

3.1 Materias primas.

3.1.1 Matriz.

Se utilizó la aleación de magnesio AZ91E producida por *Thomson Aluminium Casting Co.* La composición química se muestra en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Composición típica de la aleación Mg AZ91E.

Al	Mn	Zn	Si	Fe	Cu	Mg
8.5%	0.23%	0.7	0.01%	0.001	0.001%	bal

3.1.2 Refuerzo

Se prepararon compuestos por el método de infiltración sin presión externa. El material que se utilizó fue TiC, adquirido al proveedor Atlantic Equipment Engineers, con un tamaño promedio de partícula de 1.2 μm , se analizó el tamaño de partícula mediante analizador centrífugo. Las propiedades especificadas por el proveedor se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Especificaciones del carburo de titanio y de la aleación Mg AZ91 E.

Propiedades	TiC	Mg AZ91
Punto de fusión °C	3140	595
Punto de ebullición °C	4820	1090
Densidad g/cm ³	4.93	1.81
Dureza	3000 Hv.	80Hv
Resistividad eléctrica Microhm-cm	180-250	0.150
Módulo de elasticidad GPa.	493	45

La fabricación del compósito se efectuó por infiltración espontánea de un preformado poroso de TiC el cual fue previamente sinterizado a 1250°C durante 1 hora. El procedimiento se describe a continuación.

3.2 Procesamiento de los compuestos

3.2.1 Compactación de preformados en verde.

Para la elaboración de los preformados en verde, se utilizaron 20 g. de polvo de TiC, mismos que se depositaron dentro de un dado rectangular de acero sin ningún aglutinante; el dado tiene dimensiones internas de 6.5 x 1 x 1 cm.

Una vez que el polvo se vació dentro del dado se utiliza la prensa uniaxial, para obtener una preforma manejable en verde y una porosidad adecuada, se aplicaron diferentes cargas (50, 75, 90 y 100 kg/cm²), para obtener la carga mínima a la cual las preformas pudieran manipularse sin que estas se fracturaran; finalmente la carga fue de 75 kg/cm², con la cual se obtuvieron preformados con dimensiones aproximadas como las de la Figura 3.2.

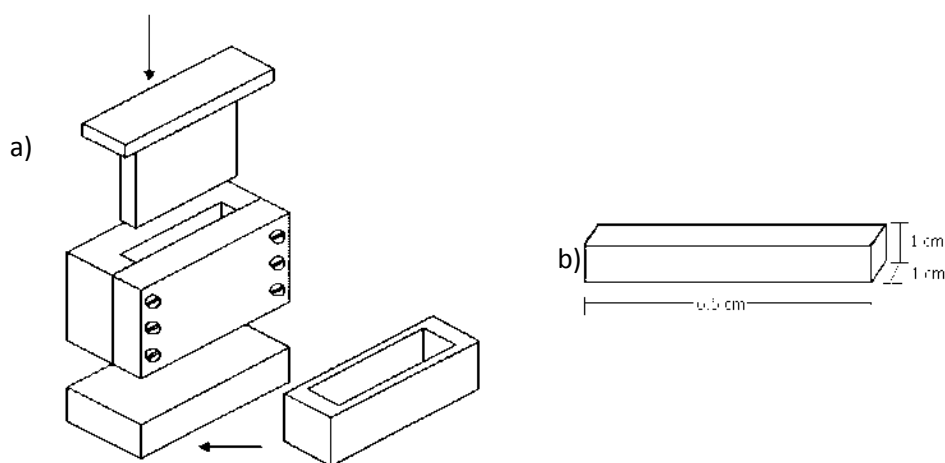


Figura. 3.2. a) Dado empleado en el prensado uniaxial de los polvos de TiC para obtener las preformas porosas, b) Dimensiones finales de las preformas.

3.2.2 Sinterización de las preformas en verde.

Las preformas en verde se sinterizaron parcialmente a una temperatura de 1250 °C durante 1 h en una atmósfera controlada de argón. Dicho procedimiento, tiene como objetivo de acondicionar las barras para proceso de infiltración. La sinterización se llevó a cabo en un horno tubular horizontal (Linderg/Blue). Las preformas se mantienen en el horno durante el enfriamiento, hasta que alcanzan una temperatura aproximada de 30 °C.

3.2.3 Proceso de infiltración

La infiltración de los preformados se realizó por medio de la técnica de infiltración por capilaridad sin presión externa. La preforma porosa del refuerzo se coloca junto con 30 g de la aleación en un crisol de grafito el que se acomoda en un horno de tubo horizontal en el cual se tiene una atmósfera dinámica de argón, para disminuir en lo posible la oxidación tanto de las preformas como de la aleación de magnesio. La infiltración completa de la aleación dentro de la preforma se logra en 12 minutos a la temperatura de 950 °C.

3.2.4 Densidad y porosidad.

Para las preformas sinterizadas y los materiales compuestos, la medición de la densidad se realizó por el método de Arquímedes de acuerdo a la norma ASTM C20 – 00 [52]. El volumen de muestra se calcula a partir de la diferencia en peso del objeto húmedo pesado en aire comparado al peso suspendido en agua. Para efecto de una mayor penetración de agua en los poros abiertos de los materiales, las preformas sinterizadas se colocaron en agua destilada por espacio de 24 h, en el caso de los compósitos se mantuvieron en agua hirviendo durante 2 h y 24 horas más en el líquido a temperatura ambiente.

La porosidad aparente del material (P), la densidad volumétrica (ρ_v) y la densidad relativa (ρ_r) pueden ser calculadas utilizando las expresiones siguientes:

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

$$\rho_v = \frac{D}{V} = \frac{D}{W - S} \quad (3.2)$$

$$\rho_r (\%) = \frac{\rho_v}{\rho_t} \times 100 \quad (3.3)$$

Donde:

D = Peso de la muestra en seco.

W = Peso de la muestra saturada en agua pesada en aire.

S = Peso de la muestra suspendida en agua.

ρ_t corresponde a la densidad teórica, que para el caso de los materiales compuestos se calculó a partir de la expresión de la regla de las mezclas, considerando que la fracción volumétrica de la fase matriz corresponde al total de porosidad abierta ocupada por la aleación fundida al momento de la infiltración. La Figura 3.3 muestra los tipos de poros en la preforma sinterizada.

De esta manera se determinó la porosidad de las preformas antes y después del proceso de sinterización, así como también, se obtuvo la fracción volumétrica del material de refuerzo.

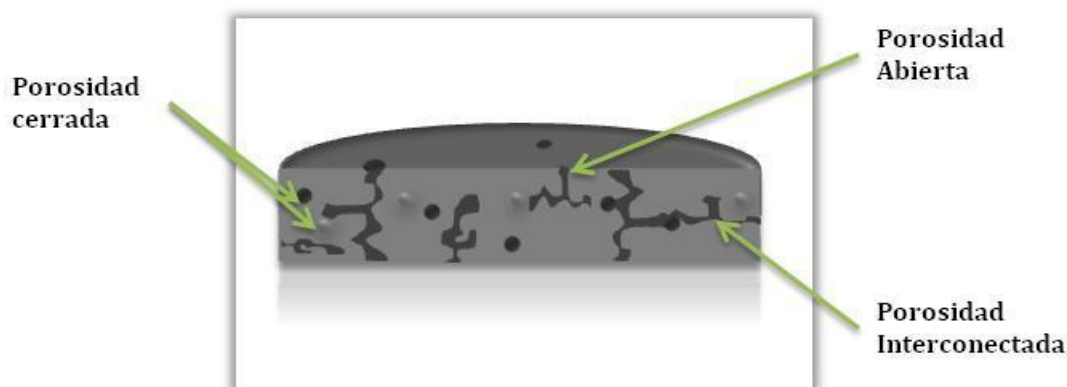


Figura. 3.3. Tipos de porosidad presente en las muestras sinterizadas.

3.3 Caracterización microestructural.

3.3.1 Análisis por MEB y EDS.

Para este análisis las barras del material compuesto MgAZ91E/TiC se seccionaron con un disco de diamante de baja densidad, las secciones obtenidas fueron montadas en baquelita y sujetas a un proceso de desbaste con papel de carburo de silicio reduciendo el tamaño de partícula desde 35 μ hasta 15 μ , y un pulido a espejo con pasta de diamante de 1 micra. Para revelar los límites de grano de la aleación MgAZ91 se preparó una mezcla de reactivos siguiendo diversas especificaciones para macroataque en aleaciones de magnesio. El reactivo utilizado que mejor resultado arrojó fue el de la composición siguiente:

5 ml de ácido acético.

3 ml de picral al 3%.

5 ml de agua destilada.

15 ml de etanol.

El ataque a la muestra se efectuó en un tiempo de 15 segundos, tiempo suficiente para lograr el objetivo.

Para el análisis de las diferentes fases, la aleación AZ91E se atacó con nital al 2%. En el caso de los compósitos no fue necesario el ataque químico.

3.3.2 Microscopia electrónica de barrido- sistema de haz de iones focalizado (FIB) y espectroscopia de energía dispersiva.

Debido a la alta afinidad del magnesio por el oxígeno, fue necesario maquinar el compuesto fabricado y analizarlo in situ, es decir, sin ser expuesto al oxígeno. Para la caracterización mediante microscopia electrónica se utilizaron dos microscopios. Para el desbaste y análisis in situ, se utilizó un equipo FEI Nova 200 NanoLab de columna dual microscopio electrónico de barrido y haz de iones focalizado (SEM-FIB, por sus siglas en ingles). Este equipo es el que nos permite procesar, un maquinado y deposición para prototipos a escala nanométrica, para analizar al interior de la muestra infiltrada, sin necesidad de exponer la nueva superficie maquinada al oxígeno del ambiente. Las muestras maquinadas fueron secciones del material compuesto MgAZ91E/TiC de 10x10x1mm.

Para observar los compuestos que fueron atacados con agua regia, se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Zeiss Supra-40, el cual está equipado con detectores de alta eficiencia In-Lens y detectores Everhart-Thornley para electrones secundarios. Ambos microscopios cuentan con dispositivos para realizar análisis químico elemental mediante espectroscopia de energía dispersiva.

También, para observar los productos interfaciales formados durante la infiltración, se recurrió al ataque de muestras de compuesto con agua regia. Dicha mezcla está constituida por 25% ácido nítrico y 75% ácido clorhídrico en volumen.

El ataque fue por espacio de 5 segundos, con la finalidad de diluir solo la matriz metálica.

3.3.3 Microscopía electrónica de transmisión.

La preparación de la muestra para analizarla mediante MET se realizó desgastando mecánicamente por métodos tradicionales de desbaste mecánico, láminas pequeñas del compuesto de 1x1x10 mm. La preparación final de la muestra, fue realizada mediante electropulido, (STRUER TenuPol-5) con ácido perclórico diluido con etanol al 10%, con una solución de alcohol industrial, más nitrógeno líquido como refrigerante y una corriente de 40-35 volts a una temperatura de -30 °C, durante un tiempo entre 3-4 min.

Para la caracterización en el microscopio electrónico de transmisión, se utilizó un equipo de emisión de campo FEI-TITAN 80-300 kV. Los modos principales de operación fueron microscopía electrónica de transmisión convencional (MET) y de alta resolución (siglas en ingles HRTEM), y microscopía electrónica de barrido/transmisión (METB). En ambos modos, MET y METB, la energía usada en los estudios fue de 300 kV. Especificaciones de operación a 300 kV: $C_s = 1.25$ mm, *Info. limit* 1 Å, resolución METB 1.4 Å, $\alpha = 8.4$ mrad. Las imágenes registradas en microscopio electrónico de transmisión de alta resolución se adquirieron cercanas al foco de Scherzer (-58.3 nm).

Las imágenes obtenidas por MET se registraron mediante el uso de una cámara digital Gatan de 1024X1024 píxeles acoplada al microscopio. En METB las imágenes se registraron digitalmente mediante un detector de ángulo alto en campo oscuro (HAADF por sus siglas en inglés). Los análisis químicos realizados en las muestras, tanto en modo MET, como METB, se adquirieron mediante un detector EDAX.

Los programas de computación utilizados para la adquisición y procesamiento de imágenes fueron: el EMS Electron Microscopy Image Simulation, Digital Micrograph™ y el Carine Crystallography 3.1v.

3.3.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X.

Para el análisis superficial tanto de la aleación MgAZ91E como el material compuesto AZ91E/TiC mediante EFRX (XPS sus siglas en inglés), se utilizó un equipo Perking-Elmer PHI 5600 ESCA System con una fuente monocromática de Mg K α , con una energía de rayos-X de 1253.6 eV. El vacío del equipo se logró con una primera bomba a 0.02 atm y luego mediante una bomba turboiónica se alcanzó un vacío de 1×10^{-10} milibars. En cada análisis se realizaron 30 barridos. Los datos del equipo se obtuvieron y se procesaron en el programa MultiPak v6.2 y las deconvoluciones de las curvas de los elementos se realizaron en Sigma Plot SPW10 y PeakFitv4.12

3.3.5 Difracción de rayos X.

La detección de las fases cristalográficas tanto en los compósitos como en la aleación monolítica se realizó mediante la técnica de rayos-X usando radiación monocromática CuK α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) con un voltaje de aceleración de 40 KeV y una intensidad de corriente de 20 mA. El rango de detección 2θ fue de 20° a 80° con un paso de 0.02° y una velocidad de barrido de $2^\circ/\text{min}$. El equipo utilizado fue un difractómetro SIEMENS D5000.

3.4 Caracterización Mecánica.

La prueba mecánica fundamental para determinar la eficiencia de un material en aplicaciones electrónicas y/o estructurales, es su grado de rigidez, el cual fue determinado por medio de una prueba no destructiva. El módulo de elasticidad de los materiales compuestos se midió mediante ensayos no destructivos de acuerdo a la norma ASTM E1876-97 [53] para el cual se utilizó el equipo Grindo Sonic Lemmens MK-5. Dicha técnica se fundamenta en la excitación por impulsos; las muestras son excitadas mecánicamente mediante un golpe elástico aplicado por un pequeño martillo en diferentes posiciones del espécimen. Esta señal es aislada y se mide por medio de un analizador; la lectura es proporcional a la frecuencia de vibración de la muestra, f . El cálculo del módulo elástico se efectúa por medio de la siguiente fórmula.

$$E=\rho(2Lf/m)^2 \quad 3.1$$

Donde m es el orden de la frecuencia de resonancia en oscilación armónica, ρ es la densidad calculada por las dimensiones y la masa de la muestra, finalmente L es la longitud de la muestra. Previamente las barras infiltradas fueron rectificadas para obtener caras paralelas y quitar exceso de magnesio.

La dureza del material compuesto se evaluó usando un equipo marca Newage Indentron modelo NI3006, indentador de diamante con una carga de 150 kg durante 15 s.

3.5 Pruebas electroquímicas.

Las pruebas electroquímicas fueron obtenidas utilizando como electrolito una solución acuosa 3.5% en peso de NaCl. Como electrodo de referencia, se utilizó el Calomel 1M (KCl) con una velocidad de barrido de 0.2 mV /s, utilizando un electrodo de grafito como electrodo auxiliar. Las superficies de las probetas fueron preparadas similar a la preparación para metalografía utilizando solamente el desbaste con lijas hasta el tamaño de partícula de 18.3 μ y la sección sometida al análisis fue de 1 cm².

Las curvas de polarización potenciodinámicas y ruido electroquímico se realizaron en un potencioestato ACM Instruments AC Serie 439, mientras que las curvas de espectroscopia por impedancia electroquímica se obtuvieron en un equipo ACM Gill AC.

Se utilizó el programa de adquisición de datos ACM instrument sequencer instalado en una computadora personal para obtener los datos de los 3 tipos de pruebas electroquímicas.

3.6 Pruebas de pérdida de peso (inmersión).

Para las pruebas de inmersión, las muestras se desbastaron hasta llegar a lijas de tamaño de partícula de 18.3 μ , todas las muestras se limpiaron con acetona y una vez pesadas, se expusieron a una solución acuosa de 450 ml con 3.5% en peso de NaCl para los intervalos de tiempo de 1 a 4 días. Una vez retiradas las muestras de la solución salina, se enjuagaron con una mezcla de

15%CrO₃ +1%AgNO₃ en 100 ml de agua a temperatura ambiente, y posteriormente se calculó la pérdida de peso y los mpy_s [2].

3.7 Pruebas de desgaste.

Con el objetivo de evaluar el comportamiento al desgaste del material contra diversas superficies, se utilizó un tribómetro del tipo “pin-on-disc” (Figura 3.4). Los discos utilizados como contraparte fueron los aceros AISI 1018 y AISI H13 y AISI 4140, a los cuales se les determinó dureza con una carga de 150 kg e indentador de diamante, dando como resultado, 26 HRC, 40 HRC y 56 HRC, respectivamente.

La técnica mencionada evalúa desgaste por deslizamiento, con las siguientes variables: Carga 8 y 12 N y una velocidad de deslizamiento de 0.5 m/s. Las muestras a desgastar fueron cortadas en secciones de 0.5 x 0.5 x 1.5 cm y posteriormente desbastadas con lijas de carburo de silicio, hasta la lija de tamaño de partícula de 18.3 μ; el disco se desbastó con el mismo procedimiento, para tratar que las superficies en contacto fueran lo más planas posibles. La figura 3.4, muestra el tribómetro utilizado, así como el arreglo de la prueba.

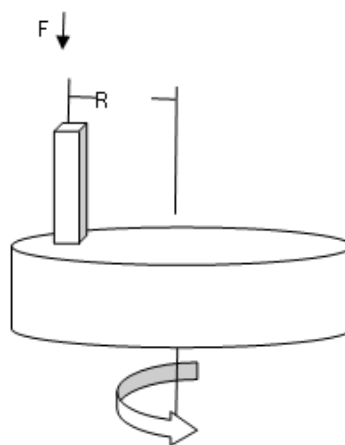
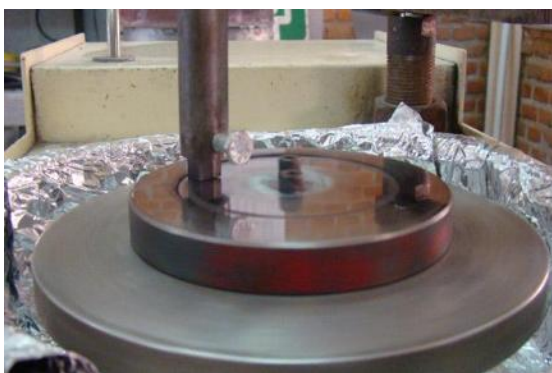


Figura 3.4. a) Imagen digital del equipo empleado para la prueba al desgaste del material compuesto MgAZ91E/TiC por medio de la técnica Pin-on-Disc; b) esquema del arreglo experimental para la prueba al desgaste.

IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

4.1 Caracterización microestructural

Las propiedades mecánicas de los materiales compuestos están íntimamente ligadas a sus características microestructurales, por lo que es necesario observar la distribución de la fase de refuerzo en la matriz metálica, así como determinar la naturaleza de las interfases entre el metal y el cerámico. En la presente sección se presentan los resultados de caracterización microestructural de los materiales precursores y los compósitos obtenidos, así como de las interfaces formadas durante el proceso de fabricación mediante la infiltración sin presión externa.

4.1.1 Polvos de TiC.

En la figura 4.1 se puede apreciar la distribución de partículas de TiC y la distribución del material utilizado en la fabricación del compuesto AZ91E/TiC. Las partículas cerámicas son ampliamente utilizadas como refuerzo en los materiales compuestos de matriz de magnesio. Las propiedades más comunes de los materiales cerámicos como su baja densidad, y altos niveles de dureza, resistencia, módulo elástico y estabilidad térmica lo convierten en un material deseable como refuerzo de las matrices de magnesio. Sin embargo algunos refuerzos cerámicos presentan limitaciones en cuanto a la mojabilidad, de igual manera los cerámicos exhiben baja ductilidad. Estudios previamente realizados concluyen, que en el caso del magnesio y sus aleaciones presentan una buena mojabilidad sobre el TiC a temperaturas alrededor de los 900°C [8].

En la gráfica de la Figura 4.1 se puede distinguir una distribución uniforme con una desviación estándar de 1.251, mediana de 1.469 y una moda 1.748, tamaño de partícula promedio para este caso partícula fue de 1.8 μm . Debido a esta distribución, el polvo de TiC presenta un excelente comportamiento al prensado y sinterizado. Un material con una distribución de tamaño de partícula con una desviación estándar mayor, presenta generalmente complicaciones al prensado, es decir a la fabricación de las preformas en “verde”, también al momento de la sinterización, donde las preformas sinterizadas presentan una

ligera distorsión en su forma. Esto se debe a que en el material con más diferencia en su distribución estándar, las partículas pequeñas se colocan dentro de los huecos de las partículas grandes, aumentando su densidad durante el sinterizado. La distribución del tamaño de las partículas del polvo usado en este trabajo, favorece una buena compactación por efectos de reacomodo de partículas ya que los capilares formados en preformas con estos tamaños son mas uniformes, y no hay deformación de estas durante la sinterización. Cuando la distribución de tamaño presenta una curva muy amplia suele presentarse la deformación de la preforma durante la sinterización debido a que las partículas de tamaño menor se introducen entre las partículas de mayor tamaño.

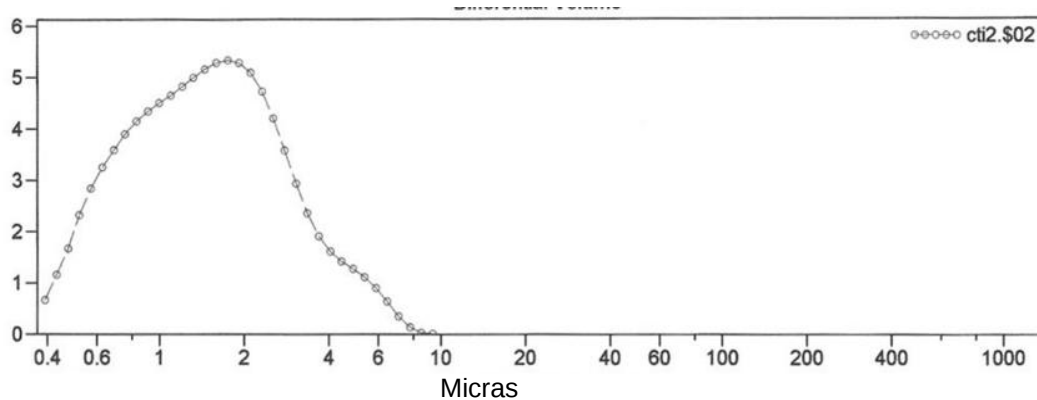


Figura 4.1. Distribución de tamaño de partícula del carburo de titanio.

El tamaño de partícula también es un factor determinante en las propiedades mecánicas; una de ellas es la resistencia a la tensión. Se ha reportado que la resistencia a la tensión disminuye con el incremento en tamaño de las partículas utilizadas [54].

La finalidad del sinterizado de la preforma de TiC en este caso es únicamente proveer de mayor resistencia a la preforma, para disminuir el riesgo de desintegración de ésta durante la etapa de infiltración.

La Figura 4.2 muestra la imagen de microscopía electrónica de barrido de los polvos utilizados en la fabricación de los materiales compuestos. Utilizando imágenes como la presentada en la Figura 4.2, mediante un analizador de

imágenes, se confirmó que el tamaño de la partícula de TiC, es de $1.2\ \mu\text{m}$ lo cual revela una leve diferencia con respecto al analizador de partículas. En esta imagen se puede observar que no existe diferencia apreciable en los tamaños del TiC, también se aprecia una forma regular, lo que favorece el acomodo de las partículas al momento de compactar. Esto se puede corroborar en la figura 4.1, donde la distribución del tamaño de partícula muestra uniformidad.

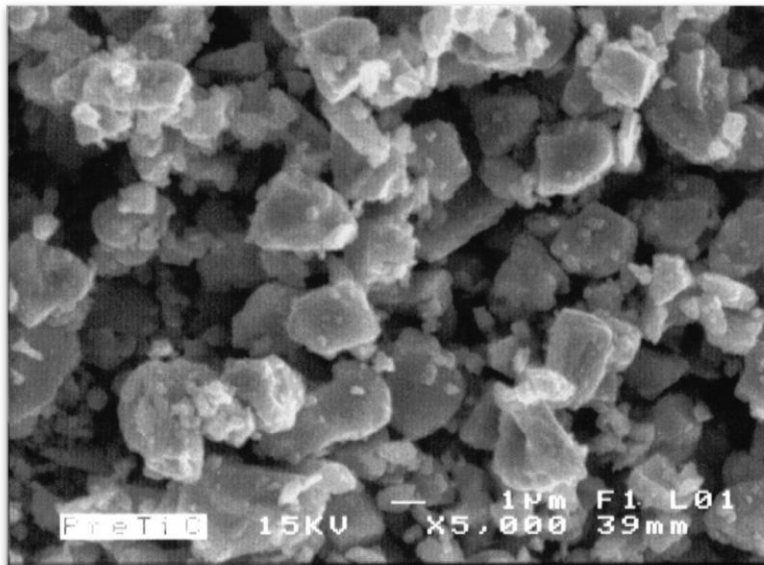


Figura 4.2. Micrografía de los polvos utilizados en la fabricación de los compósitos.

4.1.2 Características de las preformas sinterizadas.

Con el objetivo de conferirle resistencia a los preformados y consolidar los canales porosos, se realizó una sinterización parcial, de tal manera que permitiera su manejo durante la infiltración.

La forma y distribución del tamaño de partícula de los polvos permitió compactar los preformados sin la adición de aglutinantes. La compactación se realizó en frío de forma uniaxial. No se observaron gradientes de porosidad en las barras compactadas en verde ni tampoco en aquellas que fueron sometidas al proceso de sinterización parcial. Este proceso se da por transporte de masa en estado sólido con la consecuente reducción del área superficial. El fenómeno de

sinterización es básicamente la reducción de área superficial del material poroso y es un proceso térmicamente activado.

La Figura 4.3 muestra la morfología de una sección fracturada del sinterizado de TiC. Se observa que las partículas pequeñas tienden a adherirse a la superficie de las partículas grandes por un fenómeno conocido como formación de cuellos entre partículas que se da debido a la íter-difusión, lo cual origina partículas ligeramente mayores, además fortalece el esqueleto sólido del cuerpo poroso, disminuyendo el riesgo de fractura durante la etapa de infiltración. Se observa una red interconectada de porosidad abierta, con una separación entre partículas de 0.5 a 2 μm . Dicho tamaño de poro es lo suficientemente pequeño para permitir la infiltración capilar por ascensión del metal líquido, de tal forma que la infiltración se logró en 12 minutos de manera adecuada y uniforme a través de toda la preforma. La razón más importante para usar una atmósfera inerte al momento de sinterizar es proveer protección contra la oxidación del polvo durante este proceso. Cuando las preformas “verdes” compactadas son sometidas al proceso de sinterización, los límites originales de la partícula cambian formándose canales parcialmente cerrados en la estructura cerámica. La densidad sólida estimada para las preformas obtenidas es de 56% y una reducción del volumen de 1.5%. Se puede ver claramente la diferencia entre la figura 4.1 y 4.2 como cambian los límites de las partículas, formándose los canales interconectados como consecuencia de la densificación y el encogimiento de los poros de la preforma “verde” para formar los capilares que facilitan el proceso de infiltración sin presión externa.

Un análisis por DRX (figura 4.4) muestra únicamente picos del cerámico (TiC), lo que indica que no hubo oxidación considerable del carburo de titanio, ni reacción con el medio al sinterizarse. Debe aclararse que, si el carburo de titanio, presenta oxidación, esta por debajo de los detectables por esta técnica. Debe considerarse el hecho que a la temperatura de sinterización utilizada, y el tiempo de residencia en el horno, el carburo de titanio puede formar TiO_2 durante el proceso [55]. Es importante mencionar esto, debido a que el dióxido de titanio,

permanece en la superficie y podría modificar la formación de la interfase en los compuestos al momento de ser infiltrado.

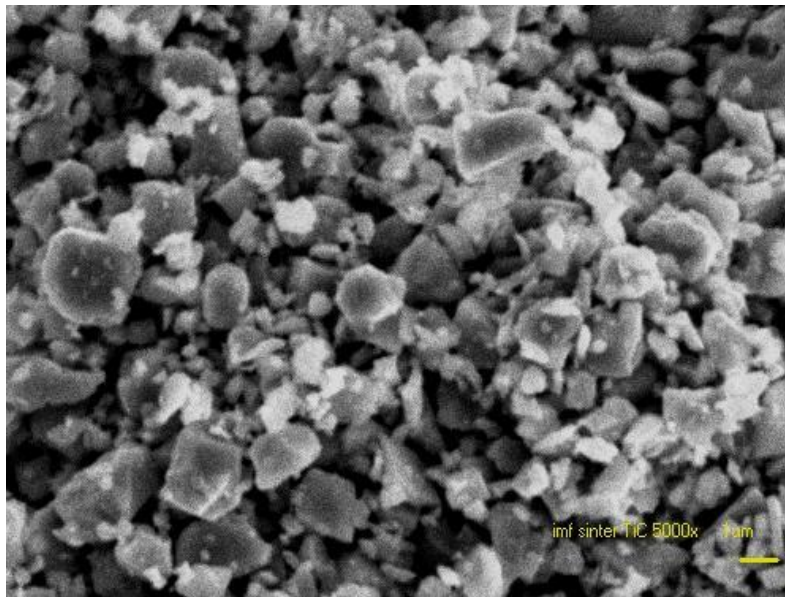


Figura 4.3. Micrografía de la preforma sinterizada de TiC.

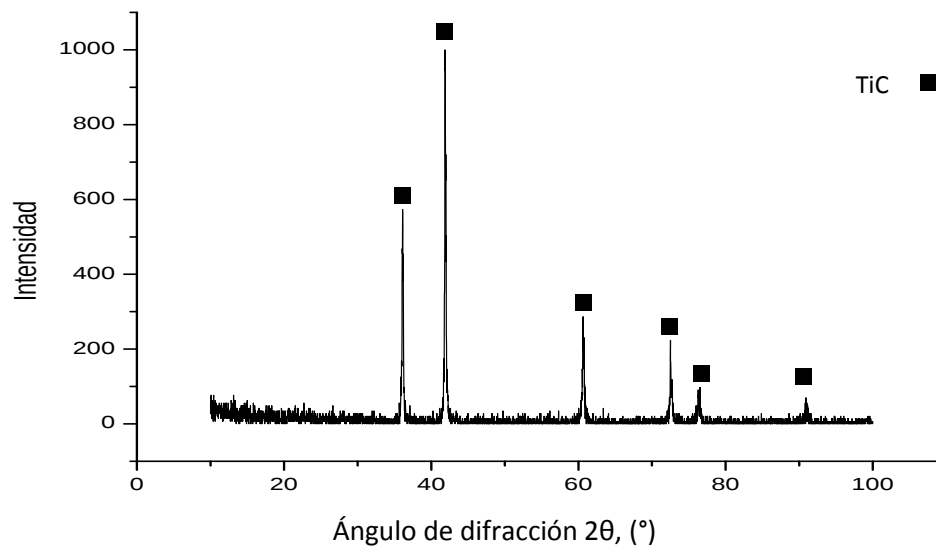


Figura 4.4. Patrón de difracción de rayos X de la preforma de TiC sinterizada

4.1.3 Densidad de las preformas sinterizadas

La densidad obtenida de las preformas sinterizadas fue de 56%, lo cual indica que el contenido de poros es de 44% en volumen. Se pretende que dichos poros sean llenados al ser infiltrados por la aleación de MgAZ91E, dando lugar al compuesto.

4.1.4 Microestructura de la matriz.

Diversas aleaciones de magnesio han sido utilizadas en la fabricación de materiales compuestos reforzados por partículas. Las aleaciones Mg-Al como la AM60 y la AZ91 son de las más utilizadas en la industria automotriz, por eso son de las más estudiadas dentro de las aleaciones utilizadas como matrices en los compuestos. Es bien sabido que los elementos de aleación modifican la microestructura, y por lo tanto, las propiedades mecánicas de la aleación. También, tienen un impacto significativo en el comportamiento a la degradación por corrosión y desgaste. Los elementos de aleación, pueden formar fases secundarias, las cuales pueden ser más nobles con respecto al magnesio por eso facilitan la corrosión o pueden llegar a enriquecer los productos de la misma, llegando a pasivar de manera significativa la aleación de magnesio. También las segundas fases pueden presentar mayor dureza, esto provoca que pueda presentarse el efecto de abrasión de 3 cuerpos dentro del desgaste por deslizamiento de esta aleación. En general se ha reportado que el contenido de aluminio en las aleaciones Mg-Al tiene un efecto benéfico en la resistencia a la corrosión en presencia de iones cloruro [56-58]. Sin embargo en lo relacionado al desgaste, los factores que afectan la velocidad de desgaste del magnesio y sus aleaciones al contrario de los materiales compuestos, están más relacionados con otras variables como velocidades y cargas aplicadas, ya que la diferencia entre la dureza de sus fases y su volumen es menor [41, 48, 50-51, 59].

El refinamiento de grano es el mecanismo de endurecimiento principal en las aleaciones. El esfuerzo de cedencia de un material normalmente varía proporcionalmente con el recíproco de la raíz cuadrada de su tamaño de grano, como lo describe el modelo de Hall-Petch. Un estudio del efecto del tamaño de grano sobre la resistencia de la aleación de magnesio AZ91 y la aleación de

aluminio 5083, indica que el esfuerzo de cedencia de la aleación de magnesio es menor que la de la aleación de aluminio con un tamaño de grano mayor a $2.2\mu\text{m}$. sin embargo el esfuerzo de cedencia de la aleación de magnesio, rebasa el de la aleación de aluminio si el tamaño de grano es menor de $2.2\mu\text{m}$, debido a que el esfuerzo de cedencia es inversamente proporcional al tamaño de grano según establece la relación de Hall-Petch [60].

Aún cuando se presentó dificultad para la medición del tamaño de grano de la aleación AZ91E, debido a que no respondía correctamente a los reactivos que establecen los procedimientos para revelar los límites de grano en este tipo de aleaciones, después de probar diferentes mezclas de reactivos, se logró revelar correctamente el límite de grano de la aleación. En la figura 4.5 se presenta una micrografía representativa de dicha aleación que indica un tamaño promedio de grano de $102\mu\text{m}$.

Es importante el análisis del tamaño de grano ya que en los materiales compuestos de matriz metálica, la fase de refuerzo tiene una influencia marcada sobre el tamaño de grano en la matriz, ya que en los materiales con altos contenidos de refuerzo como el que se presenta en este estudio, tiene un espacio entre refuerzos de $1\mu\text{m}$ aproximadamente, lo que significa que el tamaño de grano alcanzado durante la solidificación de la matriz del compuesto será mucho menor de $1\mu\text{m}$. Si se considera que el tamaño de grano de la aleación es de $102\mu\text{m}$ podemos dimensionar la diferencia entre el tamaño de grano entre la aleación y el tamaño de grano en la matriz del compuesto, que será mucho menor a $1\mu\text{m}$. Esta diferencia se refleja claramente en las propiedades mecánicas para este compuesto MgAZ91E/TiC, reportadas más adelante.

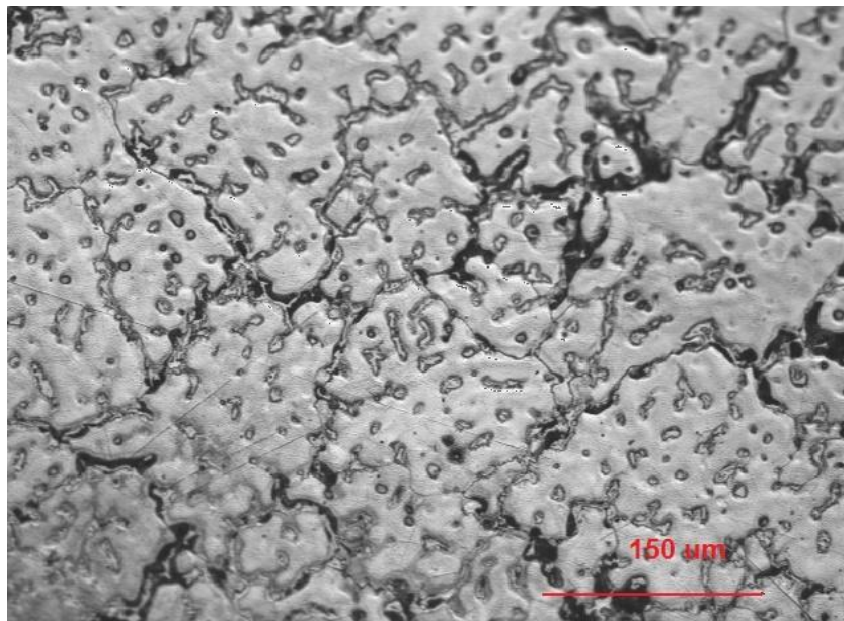


Figura 4.5. *Tamaño de grano de la aleación MgAZ91E.*

El refinamiento de grano en el compuesto, puede ser atribuido a la nucleación heterogénea de la primera fase del magnesio solidificada en las paredes del TiC del refuerzo y obviamente a la restricción del crecimiento del mismo, ya que el diámetro de los poros en donde se alojará la aleación no es mayor de $1\mu\text{m}$. Lou y colaboradores [61], han reportado que entre menor sea el tamaño de la partícula de refuerzo, menor es el tamaño de grano de la matriz en el compuesto.

En la figura 4.6 se puede observar imagen obtenida por MEB de una muestra pulida y atacada con nital al 2% de las aleaciones empleadas como matrices, la cual pertenece a una muestra de magnesio AZ91E en donde se aprecia que no se reveló el tamaño de grano. Sin embargo, se pueden observar las diferentes microestructuras presentes en la aleación. La fase primaria $\alpha\text{-Mg}$, una fase eutéctica rica en aluminio y generalmente alrededor de la fase β y la fase $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ (fase β), además de precipitados AlMn que crecen dentro de los granos.

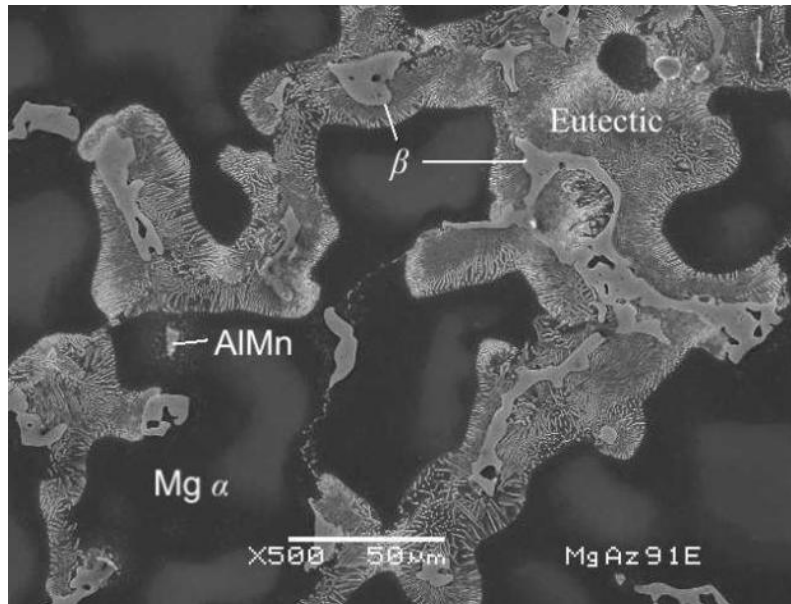


Figura 4.6. Fases principales en la aleación Mg AZ91E.

Con el objetivo de clarificar el estudio microestructural, se analizó la aleación mediante difracción de rayos-X. En la Figura 4.7 se presenta el difractograma correspondiente a la aleación AZ91E, donde se confirmó la presencia del magnesio utilizado como matriz. Las reflexiones e intensidades concuerdan con los planos de difracción para la tarjeta 35-0821, correspondiente al magnesio puro con una fase hexagonal compacta y parámetros de red $a=3.20936$ y $c=5.2112$. También se detectó la fase $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ (tarjeta 01-073-1148) que es el compuesto intermetálico o fase β , aunque no se pudo definir por esta técnica la presencia del AlMn, en la microestructura (Figura 4.6) se observan estos precipitados.

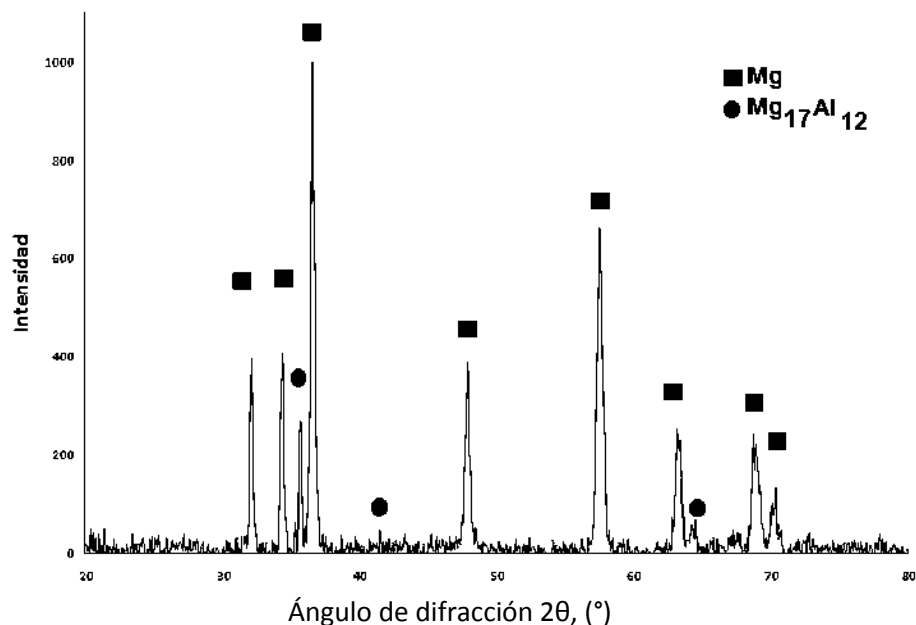


Figura 4.7. Fases encontradas mediante DRX en la aleación AZ91 E

4.1.5 Microestructura del material compuesto.

La Figura 4.8 muestra la morfología superficial del compuesto Mg AZ91E/TiC observada por MEB. La porosidad abierta del compuesto es de 0.25%. La porosidad residual, obtenida de la relación entre la densidad teórica (calculada mediante la regla de las fases) y la densidad real del compuesto fue menor al 3%.

La porosidad es un parámetro que debe conocerse para evaluar el éxito de la infiltración de la preforma. Además, es un factor importante ya que una porosidad elevada es perjudicial en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos. La existencia de porosidad en estos materiales, tiene un marcado efecto en la reducción de la resistencia a la deformación [62].

En los materiales compuestos el origen de los poros pueden tener diversas fuentes, por ejemplo; el atrapamiento de gases durante la sinterización o infiltración, evolución de hidrógeno, generada por la reacción del H₂O y el magnesio fundido, y la contracción de la aleación de la matriz durante la solidificación, la que puede generar además de poros, esfuerzos residuales o grietas en las zonas entre partículas de refuerzo.

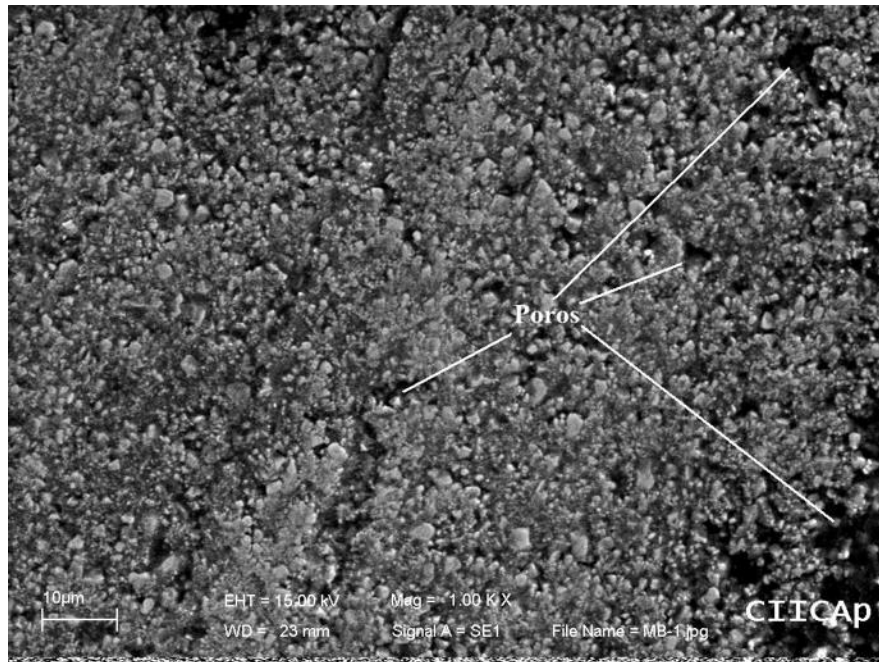


Figura 4.8. Micrografía del compuesto en donde se aprecia una porosidad abierta.

El patrón de difracción del compuesto Mg AZ91E/TiC mostrado en la Figura 4.9 no revela la existencia de alguna fase ajena a los constituyentes en mayor proporción, por tanto la formación de productos de reacción durante la infiltración no se detectan mediante esta técnica. Aunque estudios mediante microscopía electrónica de alta resolución reportan la fase espinela $MgAl_2O_4$ en la interfase en compuestos Mg/AlN fabricados en fase líquida o la existencia de este producto de reacción interfacial en materiales Al-Mg/ Al_2O_3 f, donde se explica su formación por la incorporación de iones magnesio sobre la superficie de las fibras para formar una monocapa de $MgAl_2O_4$ junto con partículas de MgO y α -alúmina policristalina. Se puede considerar que aunque es posible la presencia interfacial de la fase espinela en los presentes compósitos, no hay cantidades que permitan su detección por la técnica de difracción de rayos-X. En compuestos donde se utilizan aleaciones de magnesio como matriz, a la formación de la fase espinela se le atribuye la disminución del ángulo de mojado, lo cual es un factor superficial entre el cerámico y las matrices líquidas que permite se lleve a cabo el proceso de infiltración en preformados porosos del refuerzo [63-64]. La figura 4.9 muestra el

difractograma del compuesto Mg AZ91E/TiC. En la cual se detectan básicamente magnesio y carburo de titanio.

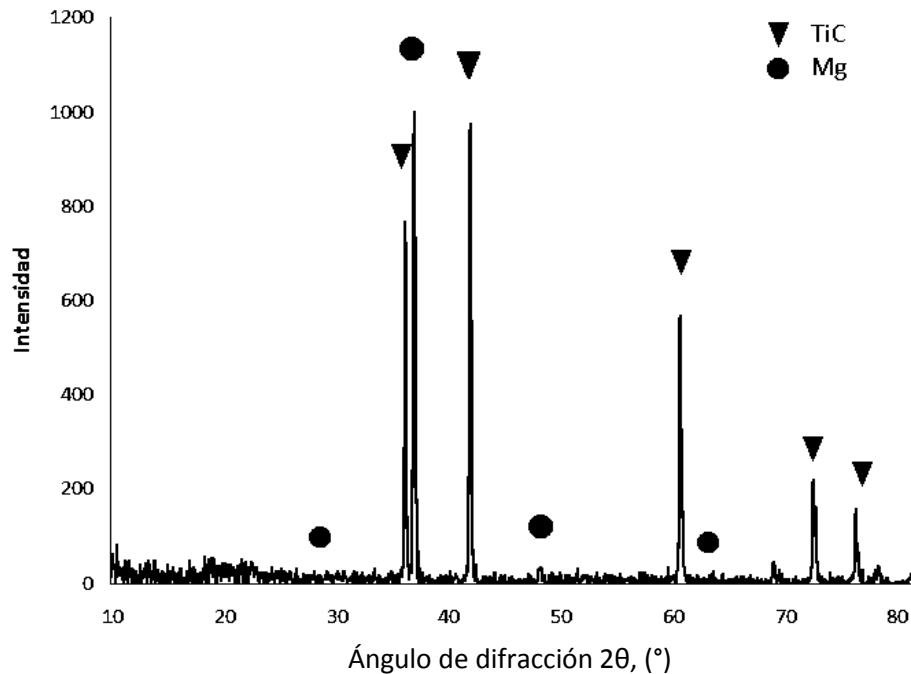


Figura 4.9. Difractograma del compuesto Mg AZ91E/TiC.

4.1.5.1 Análisis por MEB- EDAX.

Los análisis de imagen utilizando MEB no son tan claros debido a la dificultad que se presentó en la preparación de las muestras ya que existe gran diferencia en cuanto a la dureza de la matriz y el refuerzo, lo que complica la preparación de una superficie adecuada para la observación en el microscopio electrónico de barrido. Sin embargo en la Figura 4.10 se puede observar que el refuerzo se encuentra homogéneamente distribuido (distinguido como una fase gris clara) en la matriz metálica, lo que arroja como resultado propiedades mecánicas y físicas isotrópicas. Se observa también la formación aparente de gran cantidad de poros (zonas oscuras); sin embargo, este efecto puede también ser atribuido a la preparación metalográfica ya que debido a la diferencia en dureza que existe entre el magnesio y el TiC, en el desbastado, cierta cantidad de la aleación de magnesio es arrancado de la superficie, originando porosidad

superficial en el compósito. Ya se mencionó, que la porosidad residual es menor al 3% de acuerdo a la diferencia de las densidades teórica (calculada a partir de la regla de las fases) y real (relación masa entre volumen del compósito).

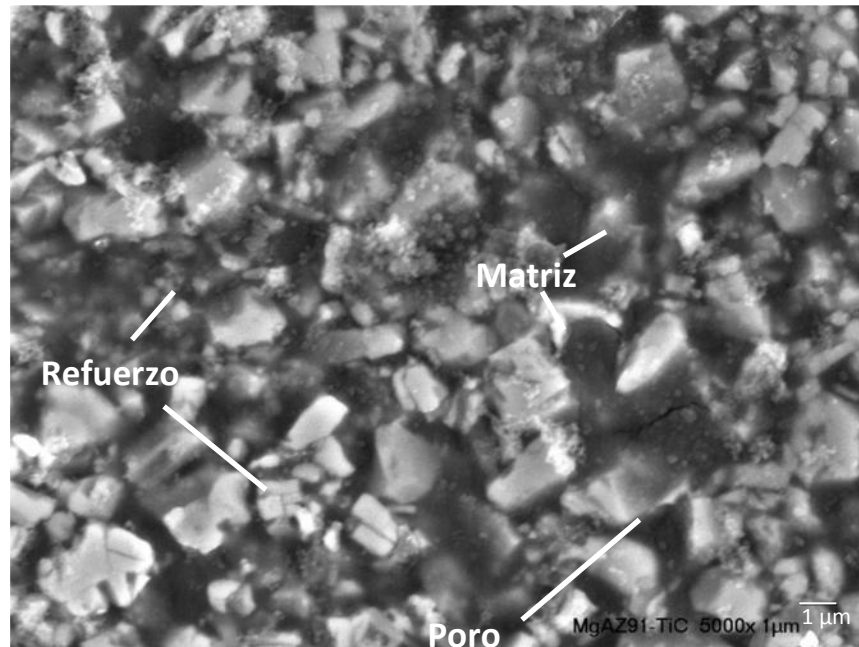


Figura 4.10. Micrografía mediante MEB del compuesto MgAZ91E/TiC.

La micrografía de la Figura 4.11 muestra otra imagen del compósito Mg AZ91E/TiC el cual exhibe una microestructura homogénea con mínima cantidad de poros. La buena infiltración de los preformados de TiC por parte de la aleación es resultado de la mojabilidad de la matriz fundida sobre el carburo de titanio a la temperatura de 950 °C a la cual se llevó a cabo la síntesis de este compuesto. Cabe señalar que a la temperatura utilizada en el presente trabajo, la tensión superficial de la aleación se reduce, disminuyendo la viscosidad de la aleación lo cual es un factor clave para disminuir el ángulo de mojado como lo define la ecuación de Young (ecuación 4.1).

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (4.1)$$

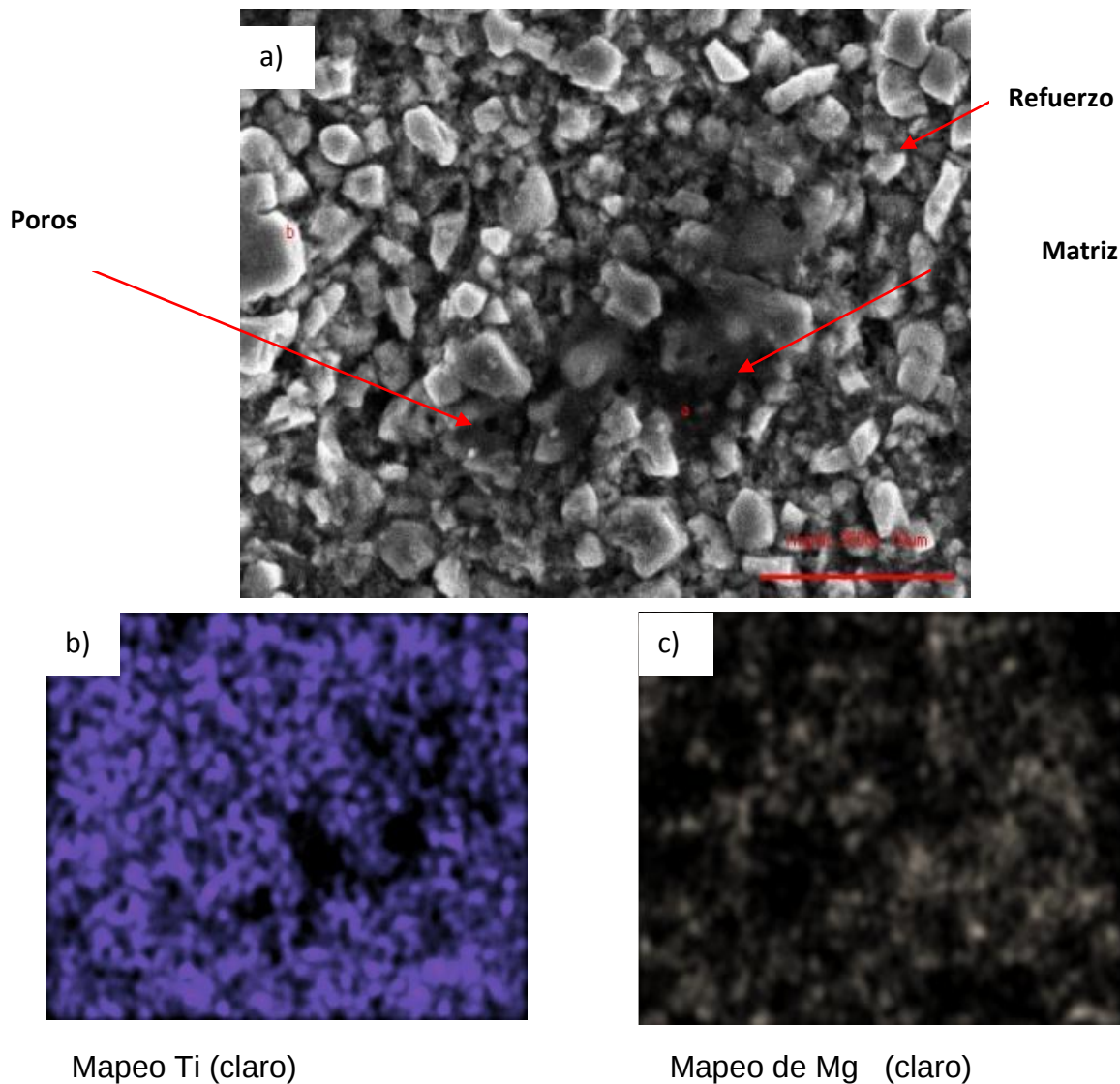


Figura 4.11. Imagen de: a) compuesto MgAZ91E/TiC, b) mapeo de Ti y c) mapeo del Mg.

Para determinar la distribución correcta del refuerzo en la matriz durante el proceso de infiltración, se realizó un mapeo. En la Figura 4.11 se observa que la infiltración de la matriz líquida en la preforma porosa de TiC, se llevó a cabo adecuadamente en el periodo de 12 minutos.

Se puede observar la distribución del refuerzo en la Figura 4.11a), donde se distinguen los poros, en la Figura 4.11b) puede distinguirse la distribución del titanio correspondiente al refuerzo. En el centro de la micrografía se nota una zona

oscura correspondiente a la matriz, pues esta zona oscura coincide con la zona clara de la Figura 4.11c) del mapeo para magnesio en el compuesto.

4.1.5.2 Microscopía electrónica de barrido-sistema de haz de iones focalizado (FIB) y espectroscopia de energía dispersiva, (EDAX).

En la Figura 4.12 se puede observar claramente la dimensión y localización del corte que se logró mediante el haz incidente en la muestra. En una primera etapa, se desbastó el material con una densidad de corriente elevada que permitiera retirar el mayor volumen de material, sin importar obtener un acabado superficial deficiente. Una vez que se logró retirar material oxidado y lograr una superficie nueva en el interior del MEB al vacío, en una segunda etapa se disminuyó considerablemente el amperaje, lo que implicó incrementar el tiempo de permanencia en el MEB, pero permitió obtener un acabado más uniforme. El daño de la superficie consiste básicamente en rayas longitudinales en el sentido de incidencia del haz, las que no permiten analizar con claridad el área. En la Figura 4.13, es posible notar que a pesar de bajar de manera considerable el amperaje en el desbaste, para obtener esta nueva superficie, aún se alcanzan a notar rayas en el material. Esta nueva superficie mostrada en la Figura 4.13, se logró en un área de aproximadamente $10 \times 10 \mu\text{m}$.

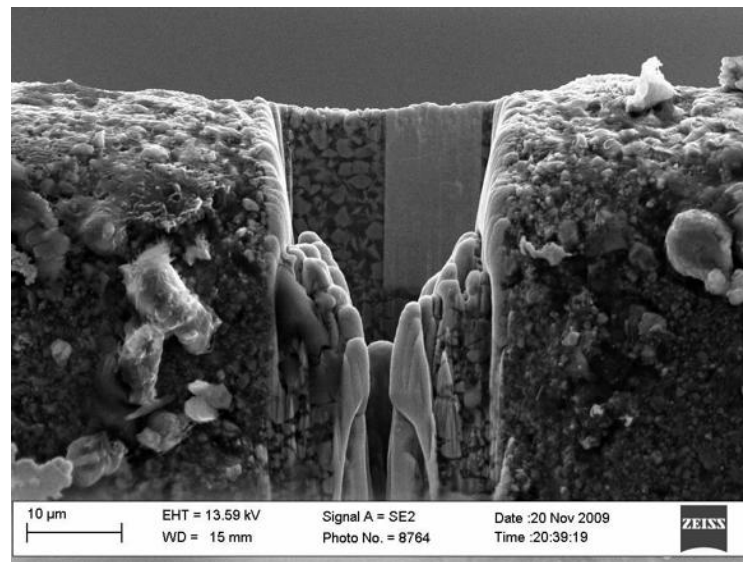


Figura 4.12. Corte del compuesto MgAZ91/TiC mediante MEB-FIB.

Al analizar esta imagen se puede observar con relativa claridad la zona interfacial del compuesto. Debido al efecto de carga que provoca el haz de electrones dentro del MEB sobre los materiales no conductores, visiblemente podemos identificar los límites brillantes entre el refuerzo y la matriz.

Considerando el hecho de que en ningún momento esta nueva superficie fue expuesta al medio ambiente, se puede asumir que el óxido revelado por el efecto de carga por el haz de electrones es producto de las reacciones durante el proceso de infiltración, donde el magnesio líquido entró en contacto con el TiC. Es importante notar también las dimensiones de dichas interfases, pues permite considerar con mayor certeza la técnica más adecuada para la identificación de los productos de reacción.

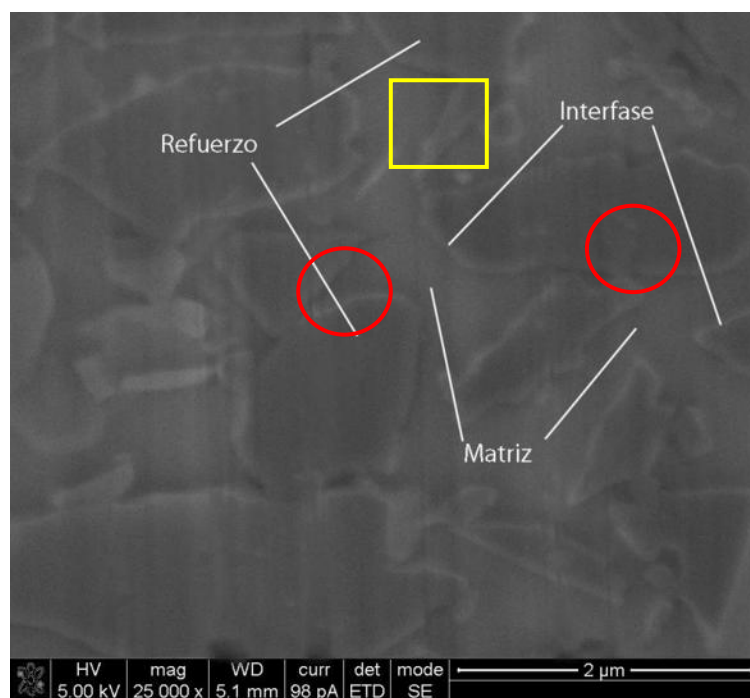


Figura 4.13. Imagen de la sección transversal de la nueva superficie obtenida en el MEB-FIB.

La importancia de estas observaciones radica en el hecho de que puede relacionarse claramente esta interfase formada uniformemente con el comportamiento que presenta el material en los procesos de desgaste que se mencionarán más adelante en este trabajo, ya que la formación en exceso de

óxidos y otros productos en la interfase en compuestos de matriz metálica disminuye el trabajo de adhesión, además de fragilizar la interfase entre el refuerzo y la matriz. Este problema de adhesión, debe ser considerado de suma importancia, pues las interfases formadas, juegan una función muy importante en la transferencia de los esfuerzos de la matriz al refuerzo. Una adhesión débil entre matriz y refuerzo lleva a propiedades mecánicas deficientes y fallas prematuras en el material compuesto [65].

Es por eso que uno de los mayores desafíos en la caracterización de cualquier material compuesto, es identificar los compuestos interfaciales, así como sus características. Algunos autores han diseñado modelos matemáticos para identificar los espesores críticos de la interfase donde los materiales compuestos conservan importantes propiedades mecánicas, mismas que correspondan a lo predicho por la regla de las fases. Estos espesores críticos, definen el espesor mínimo al que las grietas iniciadas en la interfase o matriz, puede causar una falla en el refuerzo en un esfuerzo continuo [66].

En la Figura 4.14 se puede observar, un ejemplo de las imágenes procesadas mediante el analizador de imágenes, donde se puede determinar, el porcentaje del material oxidado durante la infiltración. Dichas imágenes fueron obtenidas después de maquinar el material compuesto AZ91/TiC en el MEB con el sistema de haz focalizado. Es decir, al vacío y sin contacto con oxígeno del ambiente. En la Figura 4.14b), se observa como el analizador aclara la zona correspondiente las interfases formadas durante la infiltración. Se puede identificar claramente las siluetas de los refuerzos y las zonas amarillas correspondientes a las zonas claras que experimentaron la carga eléctrica bajo el haz de electrones dentro del MEB-FIB. En la imagen 4.14c), se presenta la tabla del cálculo de áreas medido por el programa mencionado.

Podemos considerar que es una buena razón por la cual en las pruebas de deslizamiento, los compuestos presentan una resistencia considerablemente menor que la aleación monolítica, caso contrario en los procesos de corrosión, donde los óxidos tienen un comportamiento inerte en contacto con las soluciones

salinas sin agitación del medio acuoso y por lo tanto, no existe efecto mecánico en ningún momento sobre la muestra.

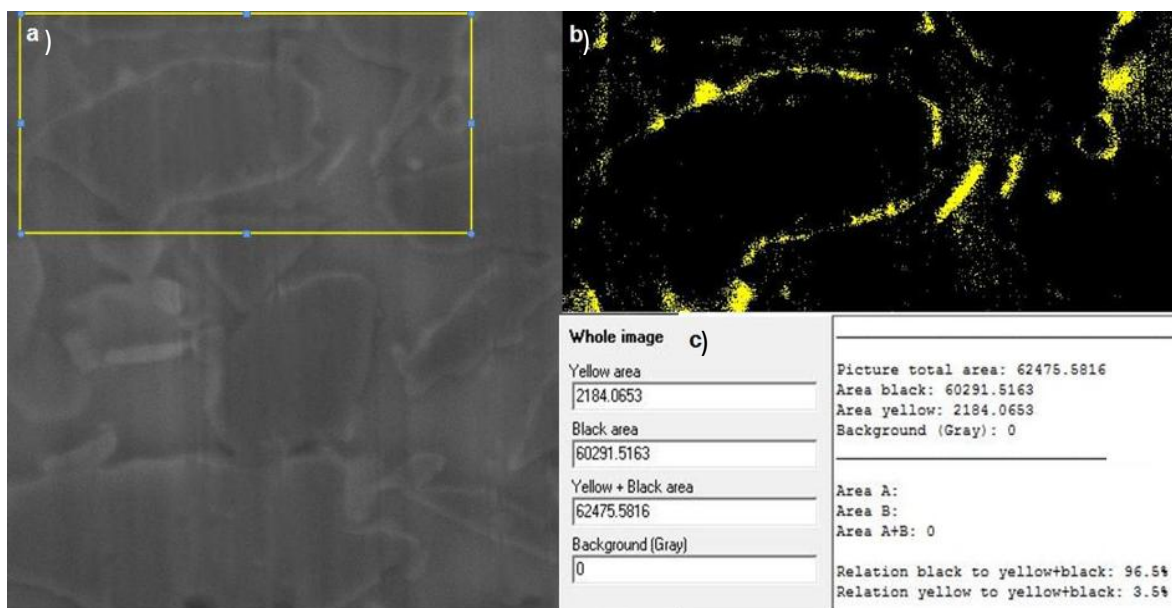


Figura 4.14. Analizador de imágenes para detectar el porcentaje de interfases en el material compuesto MgAZ91E/TiC.

El valor del área que cubre la interfase, fue de 3% en promedio. Este valor fue medido en diversas zonas de las imágenes obtenidas en el microscopio electrónico.

Una vez obtenida la nueva superficie sin reacción con el ambiente, se procedió a un análisis químico lineal. En la Figura 4.15 se muestran la presencia de magnesio, correspondiente al elemento principal de la matriz, el titanio que muestra la presencia del refuerzo en el análisis lineal y del oxígeno que forma parte de algún producto de la reacción interfacial ocurrida durante el proceso de elaboración de los compuestos.

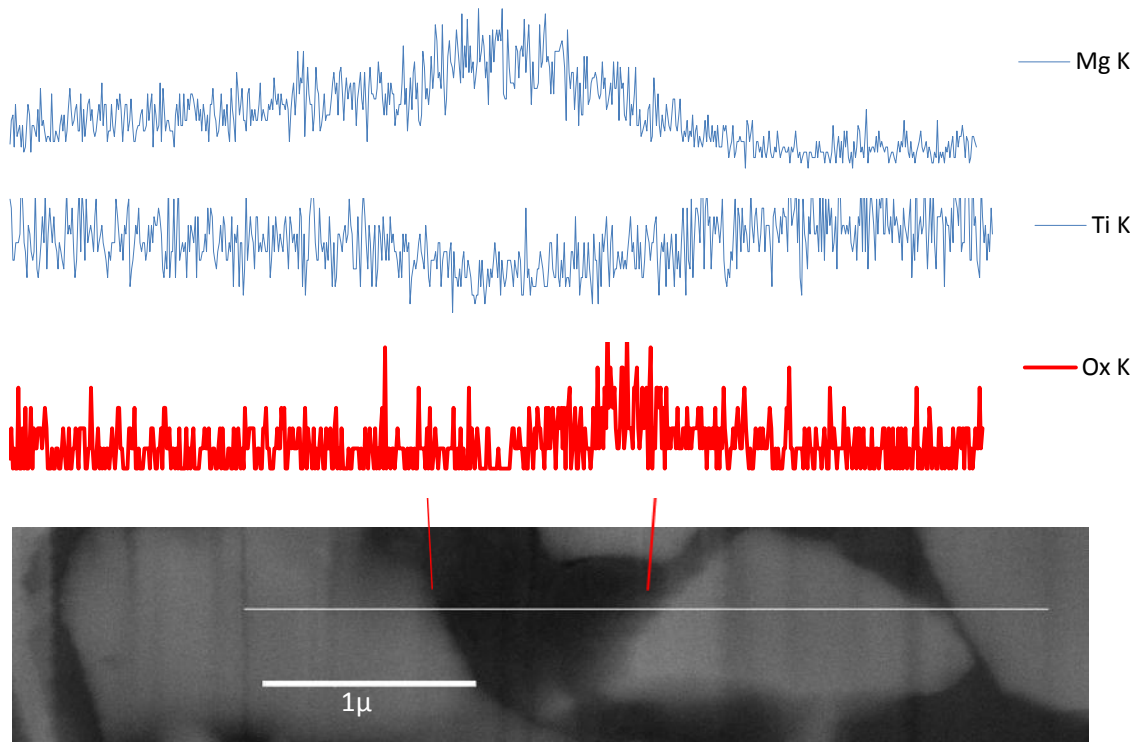


Figura 4.15. *Análisis elemental en línea (linescan) de una sección partícula-matriz-partícula del compuesto MgAZ91E/TiC.*

El análisis muestra con claridad como el contenido de oxígeno aumenta considerablemente en los límites entre matriz y refuerzo. A mayores ampliaciones se observó que en las zonas donde los refuerzos están menos distantes, la infiltración rápida por el efecto de capilaridad no formó una interfase de mayor espesor. Esto se puede observar en la Figura 4.13, donde los círculos muestran zonas donde la interfase no es muy gruesa, justo cuando el espacio entre partículas de refuerzo es más reducido.

En cambio, la zona dentro del rectángulo muestra la zona de matriz muy reducida, y justo donde empieza a ampliarse el espacio entre partículas. La interfase es más evidente (gruesa).

Mediante microscopía electrónica de emisión de campo, se pudo detectar claramente una zona de reacción. En la Figura 4.16a), se observan residuos de

estos productos adheridos a las partículas de refuerzo después de ser atacados por el reactivo durante tres minutos. La Figura 4.16b) muestra a mayores ampliificaciones un residuo de óxido adherido a la partícula de TiC. Se observa también hacia los lados de este residuo, una zona rugosa típica de una superficie reaccionada, donde probablemente, más óxidos estaban adheridos, pero fueron desprendidos durante el ataque. En la Figura 4.16c) se muestra otra zona donde la dilución de la matriz dejó sólo residuos de productos interfaciales adheridos. A estas magnificaciones es complicado obtener la nitidez deseada en las imágenes. La Figura 4.13 sirve para ejemplificar esta situación, en donde se presenta un efecto que es considerado un problema en la microscopía electrónica y que consiste en una acumulación de electrones en las superficies no conductoras, tal efecto de carga, provoca un brillo excesivo y genera además un campo electromagnético que desvía el haz de electrones; en la misma figura se revelaron perfectamente los óxidos interfaciales al cargarse eléctricamente, ya que no son conductores. Sin embargo, al tratar de obtener imágenes como las presentadas en la Figura 4.16, el efecto de carga y el daño en muestra por el haz de electrones, al tardar más tiempo en enfocar la lente limitó la calidad de las imágenes, de tal forma que resulta más evidente la necesidad de un análisis de las interfases mediante MET.

Se realizó también un análisis puntual mediante espectroscopia de energía dispersiva mediante el uso del MEB. De los datos arrojados por este análisis se asume que el producto formado es el MgO. La razón para suponer la presencia de este producto y la ausencia de la espinela MgAl_2O_4 es debido a que, si bien el ataque con agua regia permitiría retenerla adherida al refuerzo, los contenidos de aluminio en los análisis cuantitativos nunca llegaron al 6 % en promedio, por lo tanto y sabiendo que en la espinela el porcentaje en peso del aluminio es de 37.9%, es improbable que este producto sea espinela de magnesio, de tal forma que el producto que se observó en las imágenes de MEB corresponda a trazas de MgO que no fueron desprendidos de la interfase y la espinela se encuentre en una proporción muy pequeña con respecto a los óxidos de magnesio. Es decir, que el

magnesio reaccionó con el oxígeno durante el proceso de fabricación del compuesto y no permitió la formación de esta fase.

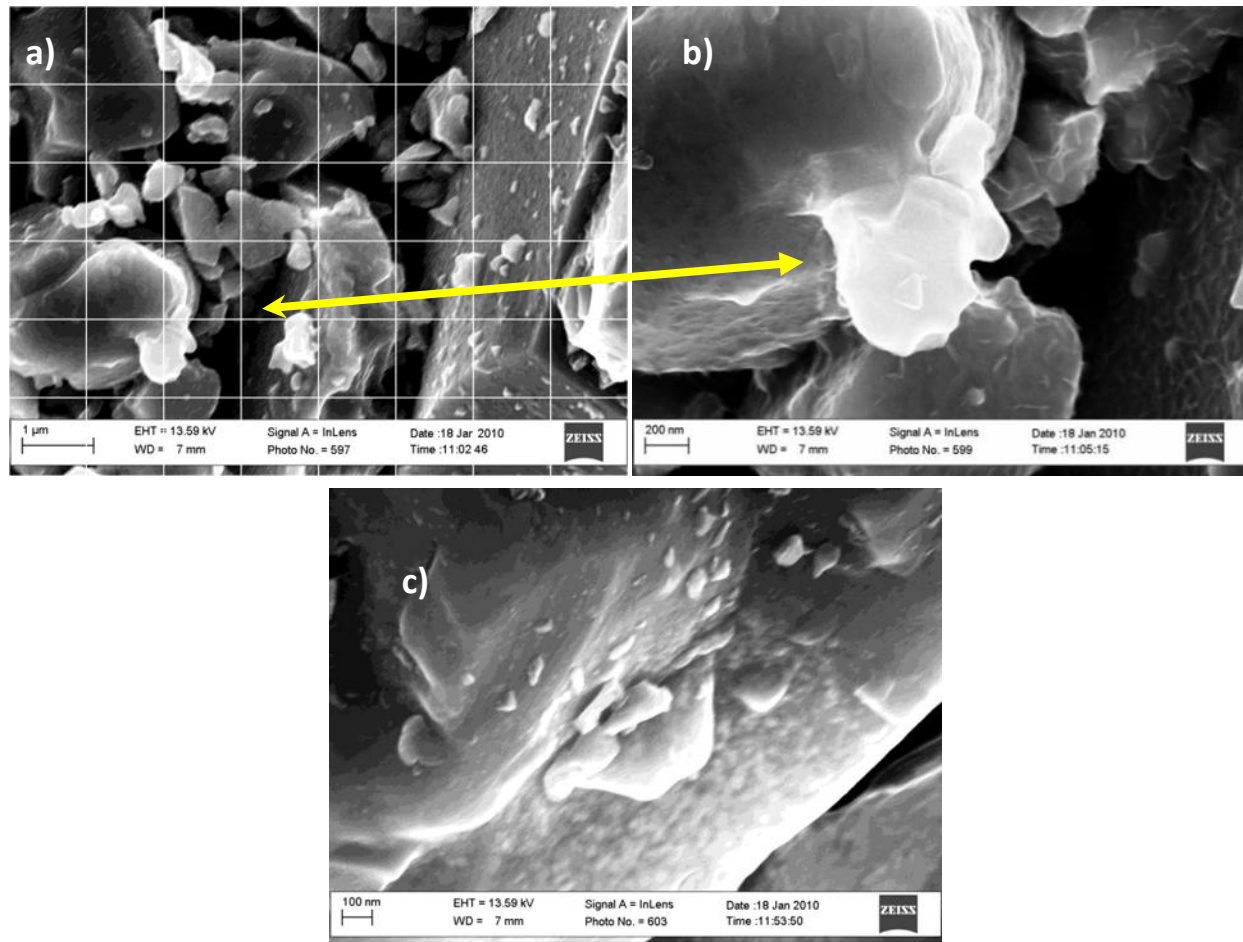


Figura 4.16. a) Residuos de los óxidos interfaciales del compuesto adheridos a la matriz, obtenidos a diferentes aumentos en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo, b) la zona rugosa en el refuerzo muestra el efecto de la reacción entre la aleación, c) residuos observados a mayor aumento.

La Tabla 4.1 muestra los resultados del porcentaje en peso teórico y experimental de los elementos que componen el óxido de magnesio y la espinela MgAl_2O_4 . En la columna 3, se observa el contenido de los elementos medidos en un compuesto MgAZ91/AlN, [67], la columna 4 presenta a los contenidos en

por ciento en peso de los análisis realizados por EDS realizados en los residuos de óxidos posterior a la dilución de la matriz cuyas imágenes se muestran en las Figuras 4.16a)- 4.16c) y que corresponde al compuesto MgAZ91E/TiC_p.

Es conocido que el MgO es termodinámicamente más estable que el Al₂O₃ por lo tanto, el Mg puede reducir el óxido de aluminio de acuerdo a la reacción 4.2, no obstante; las energías libres de formación de la espinela MgAl₂O₄ son negativas y existe la posibilidad de que se formen existiendo suficiente magnesio y alúmina de acuerdo con la reacción 4.3. De igual forma, existe la posibilidad de la formación de la espinela mencionada partiendo de óxido de magnesio y alúmina en estado sólido de acuerdo a la reacción 4.4.

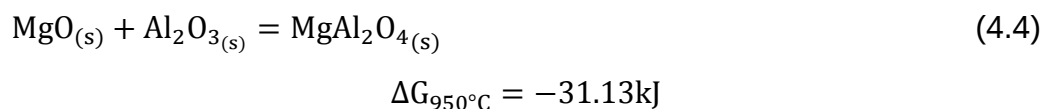
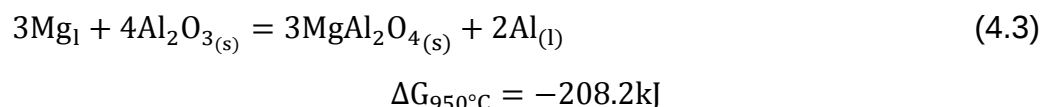
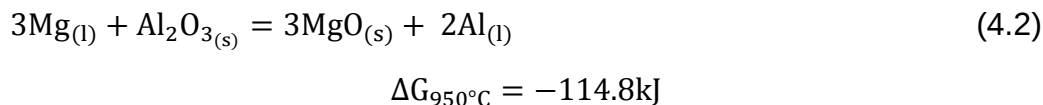


Tabla 4.1. Porcentajes en peso de MgO y MgAl₂O₄.

Elementos	%peso teórico	% peso teórico	%peso MgAl ₂ O ₄ reportado [68]	%peso MgO análisis MEB-EDX
Magnesio	17.06	40.7	26.7	38.03
Oxígeno	44.98	59.3	40	56.39
Aluminio	37.93	0	33.3	5.31

Las muestras del compuesto diluidas en agua regia también fueron analizadas mediante difracción de rayos-X. En la Figura 4.17 se muestra el difractograma correspondiente, pero la técnica no permitió detectar alguna fase diferente al TiC, debido a que sólo quedaron trazas del óxido y no es suficiente para ser detectada mediante DRX. Debe mencionarse en ese punto en particular, que los reportes revisados para realizar este estudio, en donde se recurre a diluir la matriz con algún reactivo como el agua regia y empleando la técnica de rayos-X, no han reportado compuestos interfaciales como el MgO o el MgAl_2O_4 . Generalmente la caracterización de estos óxidos interfaciales se hace por MEB de emisión de campo y MET de alta resolución [8, 11-12, 69-74]

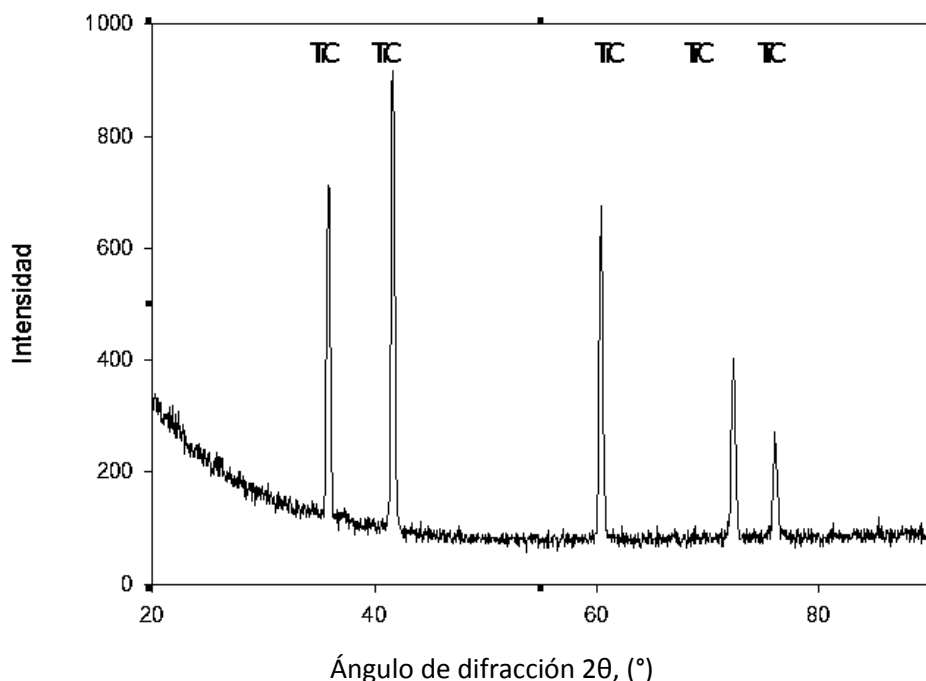


Figura 4.17. Difractograma del compuesto diluido en agua regia.

4.1.6 Análisis FactSage.

Las Figuras 4.18 y 4.19, muestran las predicciones de los diferentes compuestos que se presentan en las diversas reacciones entre los componentes del sistema correspondiente al compuesto MgAZ91E/TiC_p . Dichas predicciones se

realizaron mediante el programa FactSage. La Figura 4.18 muestra el contenido en gramos de especies presentes con respecto a la temperatura. En el cálculo mediante este programa, se incluyen tanto el refuerzo como la matriz de magnesio, además de cierta cantidad de oxígeno, considerando tanto la oxidación de la preforma como el oxígeno presente en el sistema.

Dentro de las especificaciones de la aleación MgAZ91E, se da un rango en el punto de fusión de 470 a 595°C. En este rango de temperaturas se observa el decremento el contenido de sólido para dar paso a la fusión de la aleación. Una cuestión interesante para el presente estudio, se muestra tanto en la gráfica 4.18 como en la 4.19. es el hecho que el FactSage predice la aparición del compuesto MgO y en ningún momento aparece el MgAl_2O_4 . En relación al Al_4C_3 , este compuesto aparece en la predicción del FactSage, sin embargo, no se detectó en ninguna de las etapas de caracterización. De tal forma, que se puede establecer que termodinámicamente es factible la presencia del compuesto Al_4C_3 , no obstante, la cinética del proceso no permite la formación del mismo.

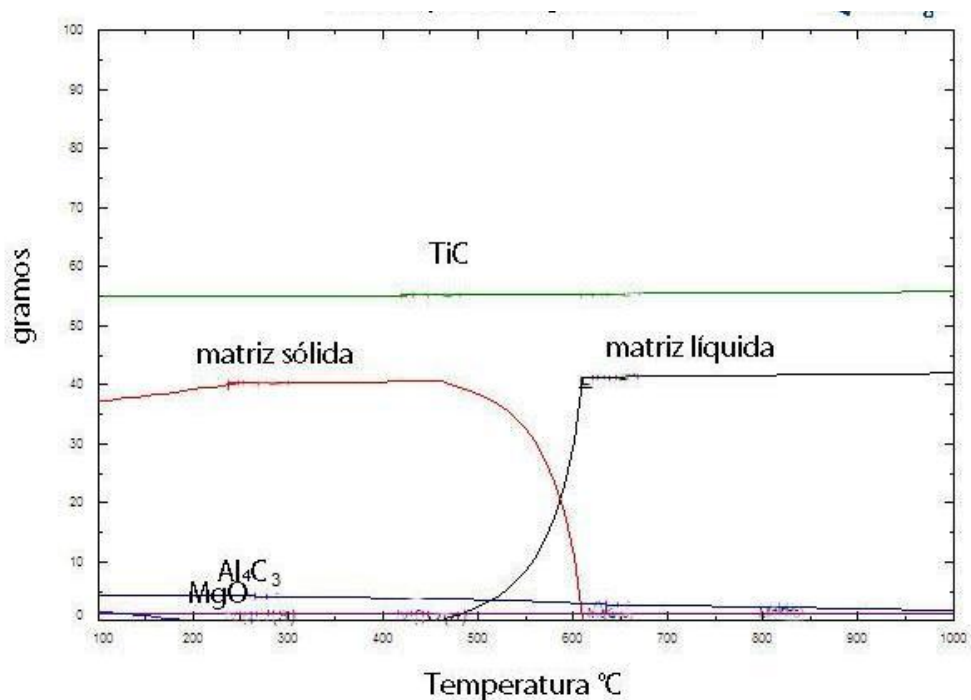


Figura 4.18. Cálculo de especies existentes a varias temperaturas y contenidos de refuerzo en el compuesto MgAZ91E/TiC.

B.C. Pai, y colaboradores [69] reportan un producto interfacial en compuestos de matriz de aluminio reforzado con altos contenidos de carburo de titanio, sin embargo, considerando los resultados obtenidos por Zheng [70], podemos suponer que el Al_4C_3 no puede formarse en un sistema que presenta posibles enlaces Mg-O, Al-O, ya que estos enlaces son más fuertes que los Al-C, de tal forma que las fases oxidadas se forman preferentemente.

La Figura 4.19 corresponde a otro cálculo realizado en el programa Factsage, en donde se muestra la existencia de las diferentes especies presentes en el compuesto $\text{MgAZ91E}/\text{TiC}_p$, esta gráfica presenta las fases que termodinámicamente pueden coexistir a 950°C y a diferentes contenidos de refuerzo de TiC. A 56% de contenido de carburo de titanio se observa la formación de dos compuestos que están presentes además de la matriz y el refuerzo, estos son el Al_4C_3 y el MgO, aunque el contenido del MgO se presenta en porcentajes en promedio del 2%.

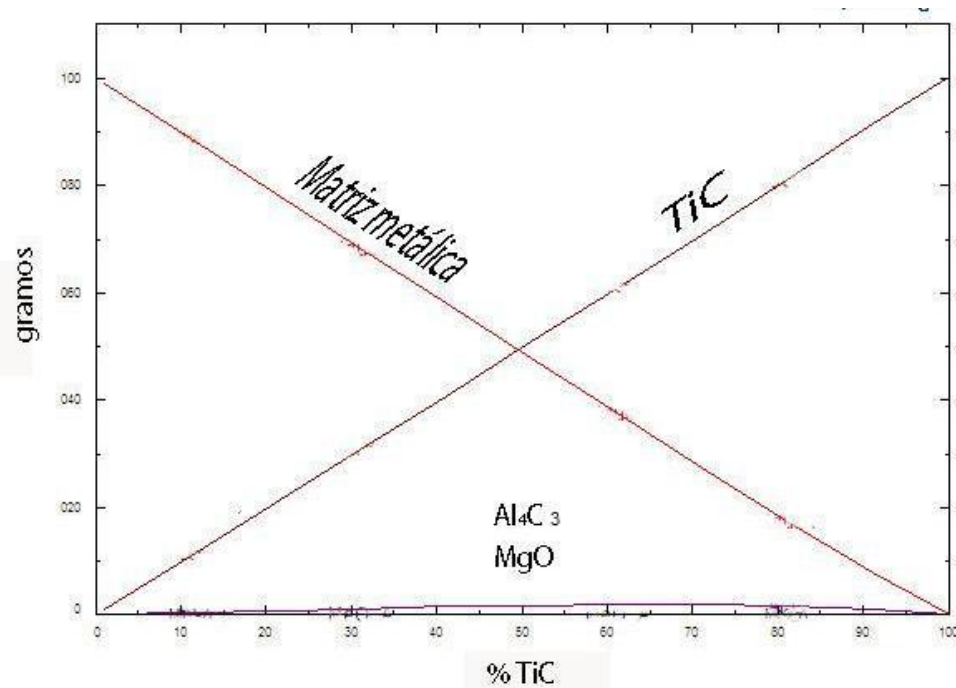


Figura 4.19. Resultado del análisis mediante Factsage del compuesto $\text{MgAZ91E}/\text{TiC}$ para calcular las especies existentes dependiendo del contenido de refuerzo a 950°C .

4.1.7 Análisis de Interfases en MET-AR.

Las Figuras 4.20 a) y b) muestran las imágenes de MET-AR, para analizar la composición de la interfase. Estas imágenes son muy importantes desde el punto de vista de nuestro análisis, ya que se puede observar la degradación de la interfase y la matriz que está unida al refuerzo. Se distingue como el material unido al refuerzo muestra una morfología similar a una red y no es continua, razón por la cual, presentó muchas complicaciones al tratar de enfocar, para obtener imágenes en el modo de alta resolución. Es interesante no perder de vista esta morfología, pues demuestra cómo los óxidos interfaciales se degradan fácilmente, ya que no permanecen perfectamente unidos después de la preparación de las muestras. Esto es un indicio de la fragilidad de los mismos, y esta característica se relaciona con el detrimento en las propiedades mecánicas[65].

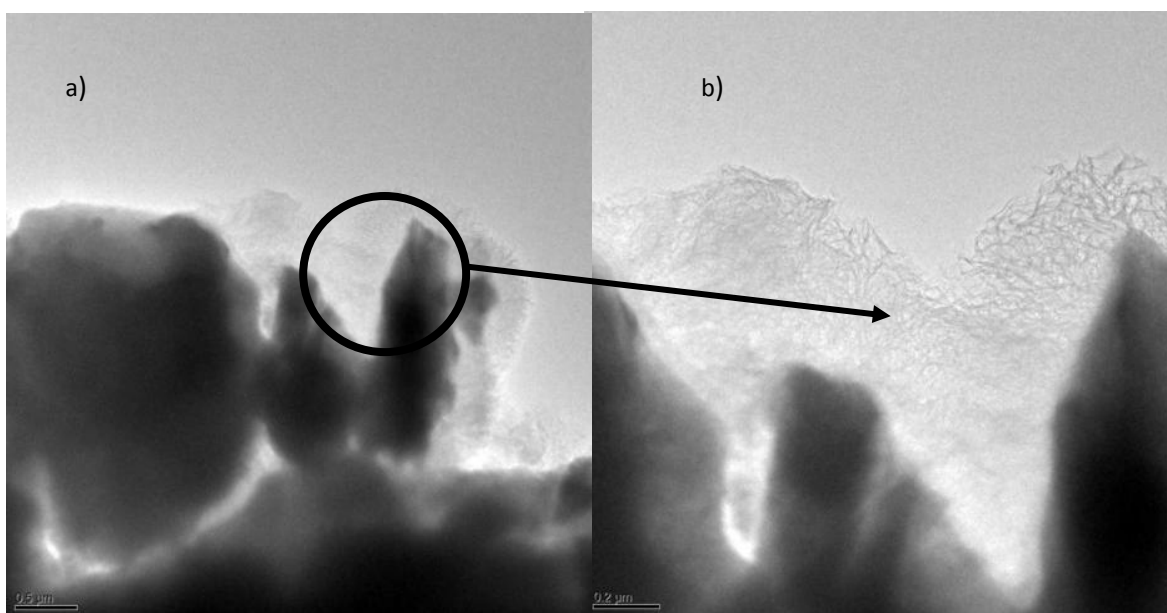


Figura 4.20. Imagen por MET del compuesto MgAZ9E.

En la Figura 4.13, se pudo apreciar claramente que a menor espacio entre partículas, la formación de óxidos interfaciales es menos gruesa, debido a la rápida infiltración en capilares pequeños. Si se comparan las figuras 4.13 y 4.20, se puede apreciar con mayor claridad que en espacios reducidos entre partículas, el producto de reacción es más continuo que en espacios más amplios

Con el fin de monitorear las composiciones en el material, se realizaron perfiles de composiciones mediante EDAX, mostrando de manera detallada la variación de composición química. Dos de estos perfiles se muestran en las Figuras 4.21 y 4.22. En los perfiles se identifica claramente la presencia de Ti, proveniente del TiC y en el exterior de las partículas se muestra un contraste sobre el recubrimiento, el cual revela trazas de Mg, O y Al.

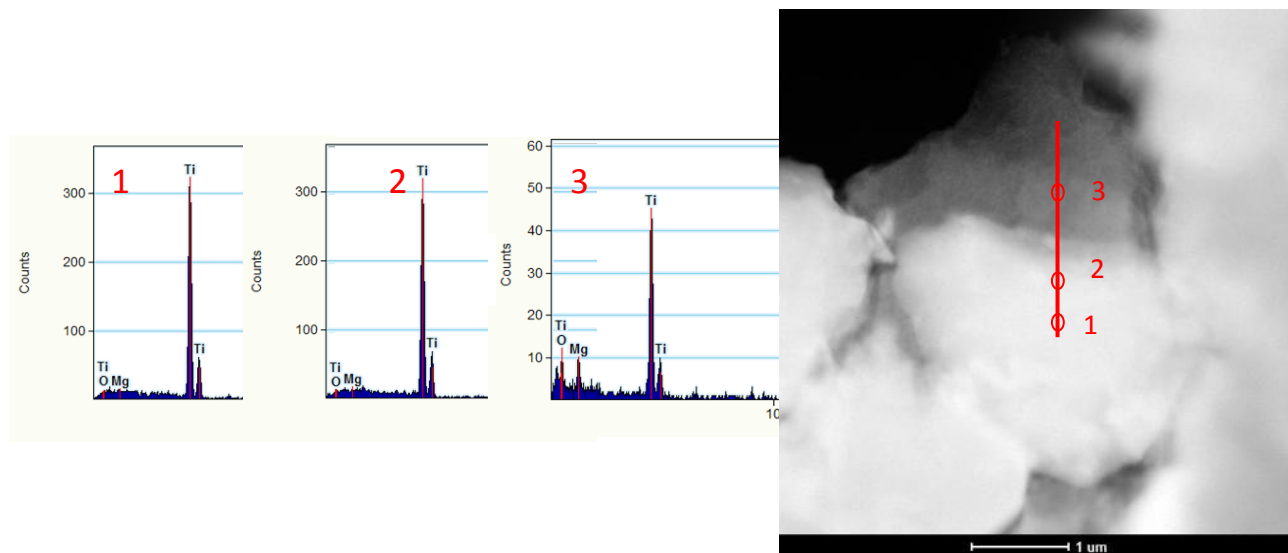


Figura 4.21. Perfil composicional de la interfase TiC-MgAZ91E.

En las Figuras 4.21 y 4.22 se muestran los análisis de contraste Z de dos zonas diferentes en la interfase del material compuesto, se observa claramente en ambas figuras que al alejarse de la zona del refuerzo, los contenidos de oxígeno y magnesio aumentan. La Figura 4.22 muestra además la presencia de aluminio, sin embargo ningún análisis de MET de alta resolución a través de las zonas interfaciales estudiadas arrojó algún compuesto como MgAl_2O_4 , o algún otro óxido de aluminio.

Debido a la morfología del óxido mostrado en la Figura 4.20, no fue posible identificar esta zona en particular mediante MET de alta resolución. En todas las demás zonas analizadas no apareció el aluminio, ya sea como elemento parcial de la aleación, o como compuesto interfacial.

La estructura cristalina ha sido identificada mediante las técnicas de difracción de electrones y alta resolución mediante MET. Las estructuras consideradas para la indización en el presente estudio fueron:

MgO: Cúbica, grupo espacial Fm3m, parámetro de red 0.421 nm.

Al₂MgO₄: Cúbica, grupo espacial Fd3m, parámetro de red 0.8086 nm.

Al₂O₃: Trigonal, grupo espacial R-3C, parámetros de red a = 0.4763 nm y c = 1.3003 nm .

TiC: Cúbica, grupo espacial Fm-3m parámetro de red de 0.4327nm.

TiO₂: Ortorrómbica, grupo espacial Pbcn, parámetros de red a = 0.4531 nm, b = 0.5498 nm y c = 0.49 nm.

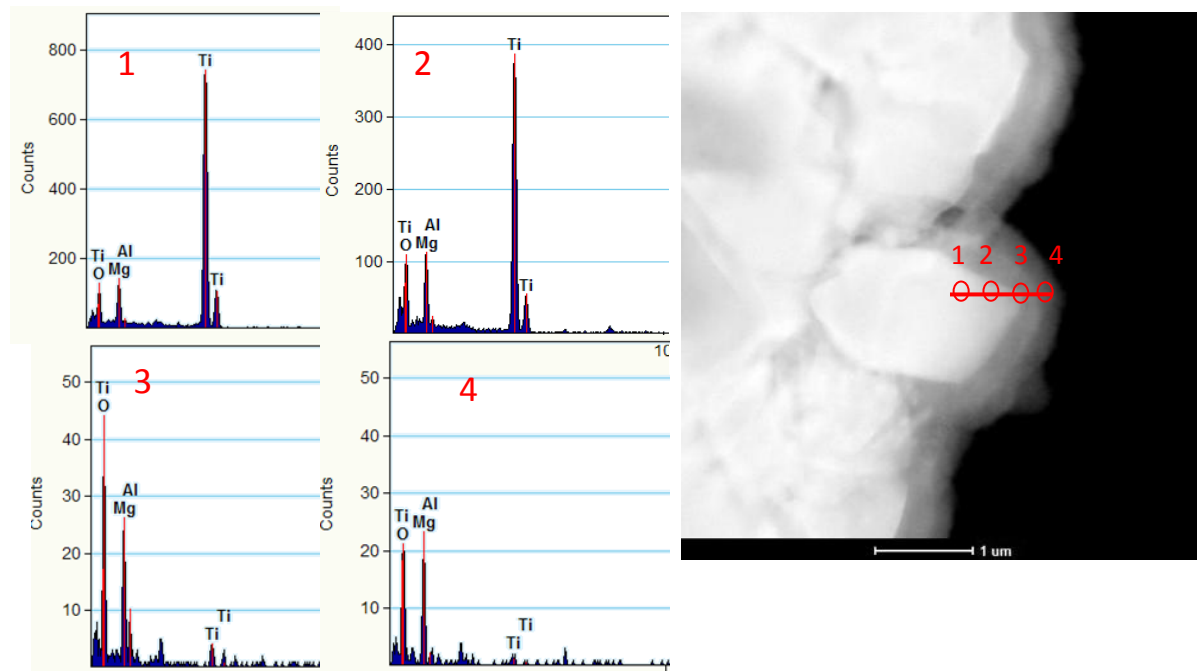


Figura 4.22. Perfil composicional de la interface TiC-MgAZ91 con presencia de aluminio.

La identificación visual de la zona interfacial en el MEB se puede apreciar perfectamente en las Figuras 4.13, 4.14, 4.20 y 4.22 y se observa claramente como un recubrimiento en las partículas de TiC. Como se explicó anteriormente, se revela por los efectos de carga del haz de electrones sobre la muestra en el

análisis de MEB. De tal manera que en la Figura 4.23 se puede observar claramente las dos zonas elegidas para el análisis interfacial mediante MET. La zona 1 corresponde al refuerzo y la zona 2 es la adyacente al refuerzo misma que mediante MEB se observaba recubriendo a la partícula. Se puede establecer que la zona 2 corresponde a la zona interfacial, compuesta básicamente de óxido de magnesio.

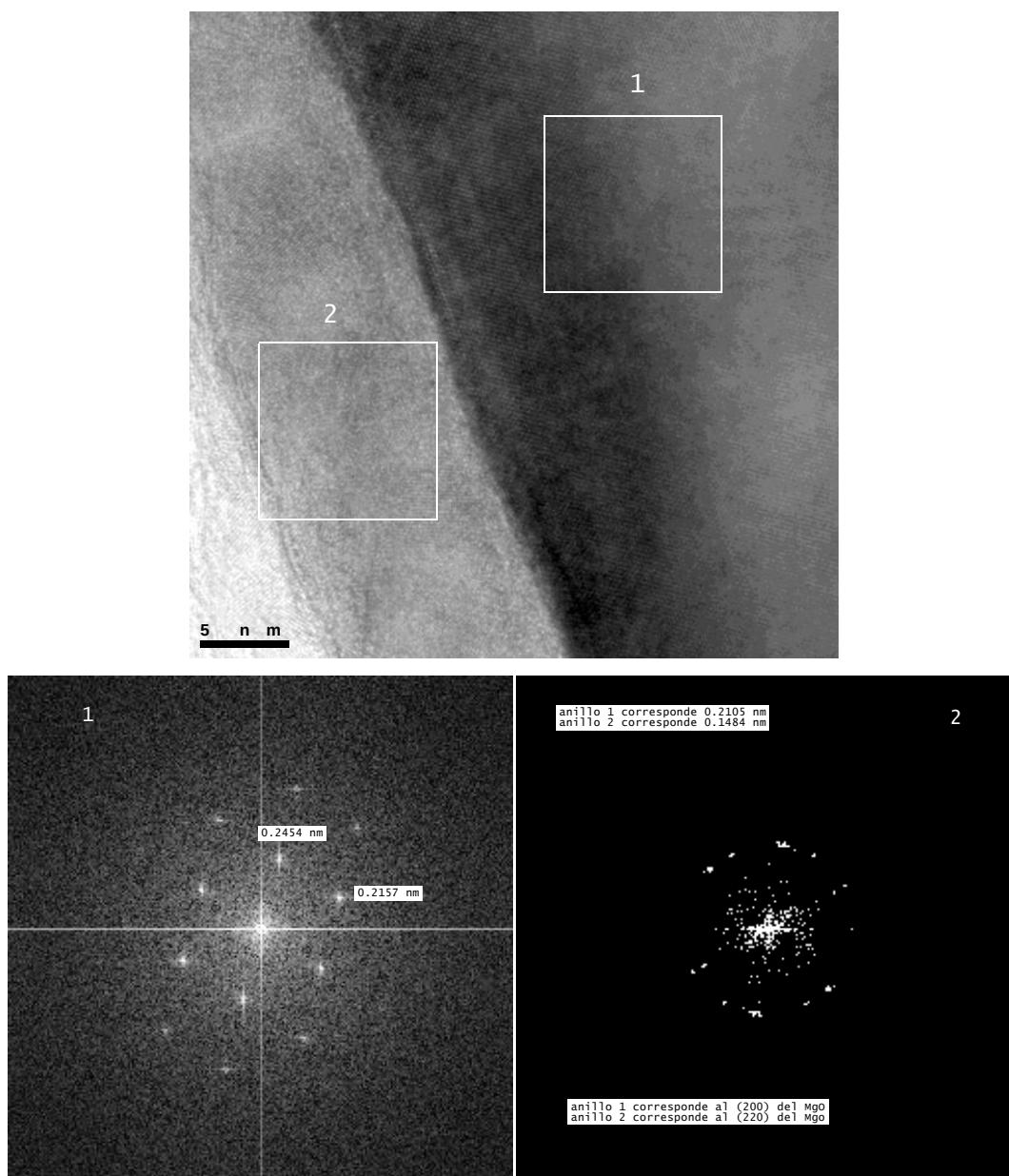


Figura 4.23. Imagen microscopio electrónico de transmisión de alta resolución y las dos transformadas de Fourier (FFT), 1) región de la partícula, y 2) región de la interfase.

La transformada de Fourier del TiC de la zona 1 con su red recíproca y la simulación de la celda, se muestran en la Figura 4.24, en donde se puede observar una desorientación en el eje de zona propuesto, sin embargo la simulación en la Figura 4.24b) y c) es la que mas coincide con la transformada de Fourier de la interfase.

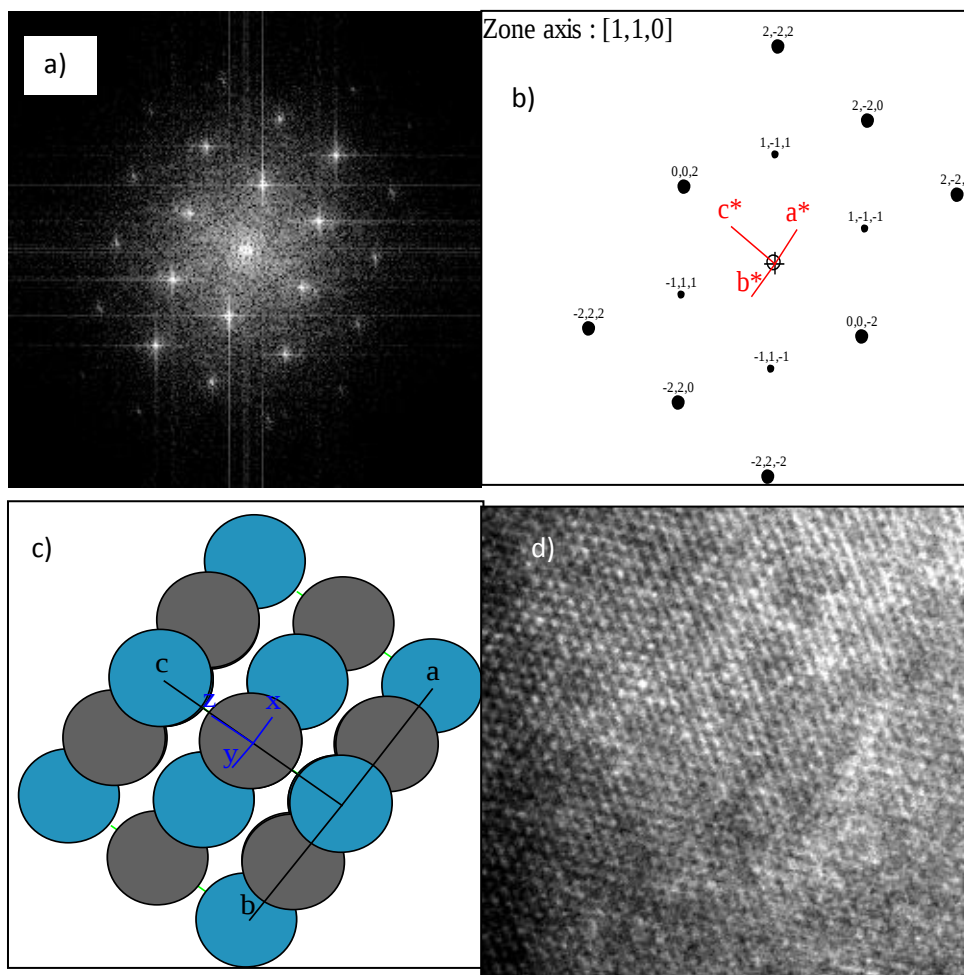


Figura 4.24. a) Transformada de Fourier de la zona 1 que corresponde al carburo de titanio, b) y c) simulación del mismo en el programa CaRIne Crystallography 3.1v. d) imagen obtenida mediante inversa de la transformada de Fourier.

Se debe tener en cuenta que se está estudiando básicamente un sistema Al-Mg-O, donde la habilidad del magnesio de formar óxidos es 8 veces mayor que la del

aluminio a cualquier temperatura [75]. Además, el estudio termodinámico de la estabilidad de los óxidos Mg-Al en aleaciones Al-Mg muestran que la formación de Al_2O_3 , MgAl_2O_4 y MgO , son un proceso competitivo. Para las aleaciones con bajos contenidos de magnesio, la formación de la espinela es energéticamente más favorable pero, cuando el magnesio se encuentra en un contenido encima del 4%, es más factible la formación del MgO [71, 76-77] .

De lo analizado en el párrafo anterior se puede deducir que no se ha considerado en el análisis el Al_4C_3 , debido también a que los sistemas Mg-O, Al-O, tienen enlaces significativamente más fuertes que los sistemas Al-C y Mg-C, así, las fases oxidadas deben prevalecer sobre este compuesto , es decir, fases como MgO , MgAl_2O_3 [78]. Estas consideraciones termodinámicas, sugieren que el óxido más estable en la región interfacial, es el MgO , de tal forma que lo mostrado en los análisis de barrido, y los resultados arrojados en el FactSage, resultan congruentes con la bibliografía y se correlacionan bien con los resultados del análisis por MET.

A partir de las FFT de la Figura 4.23 se realizó la simulación de las estructuras cristalinas antes mencionadas, y se encontró un buen ajuste con el MgO ; dicha simulación se muestra en la Figura 4.25 y 4.26. Esta sección corresponde a la región del recubrimiento contrastado en las partículas de TiC , que es la zona de reacción interfacial de l refuerzo durante la infiltración.

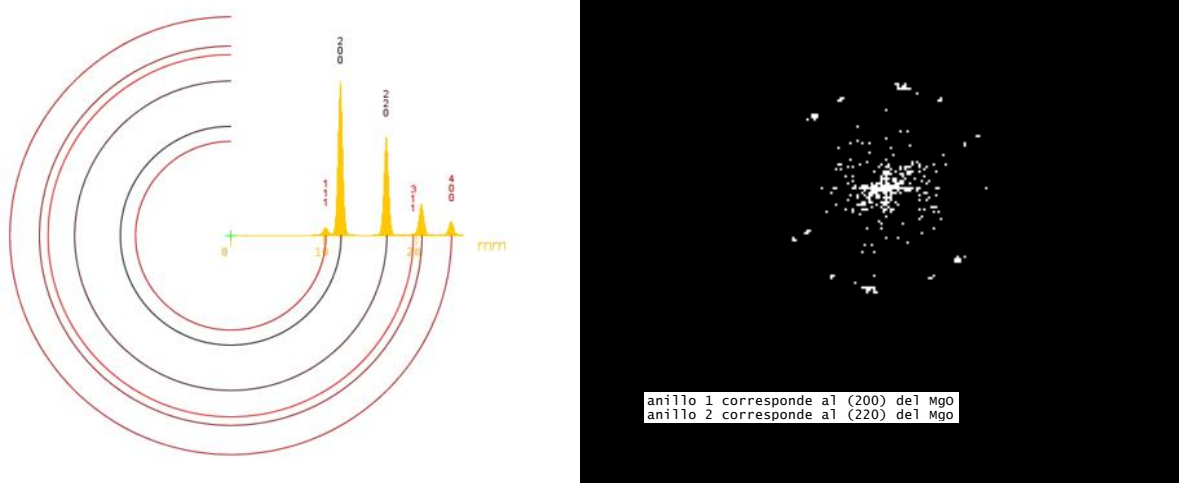


Figura 4.25. Simulación del patrón de difracción policristalino del MgO y la

FFT de la Figura 4.23c.

La Figura 4.26b muestra la simulación de red recíproca y celda de la transformada de Fourier del MgO, la red recíproca en el eje de zona [111] revela una ligera desorientación con respecto a la transformada de Fourier mostrada en la Figura 4.26a, sin embargo es el más aproximado a este patrón. En la Figura 4.26c se presenta la transformada inversa de Fourier de la imagen de alta resolución correspondiente a la interfase del compuesto, se observa a diferencia de la orientación del TiC mostrado en la Figura 4.24c, un crecimiento en varias direcciones.

Los planos (200) del MgO de las zonas analizadas crecen paralelos al (111) del TiC, sin embargo como se puede apreciar en la imagen 4.26d, el crecimiento de los óxidos no mantienen una orientación definida.

Cuando la aleación AZ91 se mantiene debajo de la temperatura de líquido, (595°C), la reacción interfacial en la matriz/refuerzo en un material compuesto es lenta, esto es resultado de la extremadamente baja difusividad de elementos como Mg y Al a través del MgO formado en la interfase[12]. Como se ha mencionado, la infiltración en el material presentado en este trabajo se realiza a 950°C durante 12 minutos. Bajo estas condiciones, la velocidad de reacción interfacial se incrementa, pero el MgO formado en este tiempo no se forma de manera continua y tiende a desintegrarse debido a su fragilidad, misma que se comprobó al preparar las muestras para el MET. Según Hallstedt[79], se requieren horas de exposición a temperaturas por encima de la temperatura de líquido, para lograr la formación de una interfase de MgO consistente. Bajo esta situación, donde se mantiene durante horas por encima de la temperatura de líquido, el magnesio metálico puede existir entre partículas de MgO fino en la capa interfacial, el cual actúa como canal de difusión no solo para el aluminio sino también para el magnesio cuando la matriz está en estado líquido propiciando la reacción interfacial. En los materiales compuestos, durante la exposición por encima de los 600°C, el magnesio metálico fluye a través de los canales en el MgO de la interfase y reacciona con los refuerzos. Cuando partículas MgO cercanas a la interfase-matriz crecen lo suficiente bloquean el paso de la penetración de

cualquier metal, obstaculizando la infiltración y deteniendo el proceso. Como el mecanismo de infiltración ha sido bloqueado por las partículas más grandes de MgO que crecieron en esos espacios entre la matriz y el MgO de la interfase, las partículas de este óxido del lado refuerzo-interfase, no tienen mucho tiempo de crecer como las del lado matriz-interfase. En la Figura 4.26d) se observa una orientación indefinida resultado de las temperaturas elevadas y del crecimiento del óxido de magnesio a partir de la partícula y también de la matriz que es un fenómeno observado por Zheng [12].

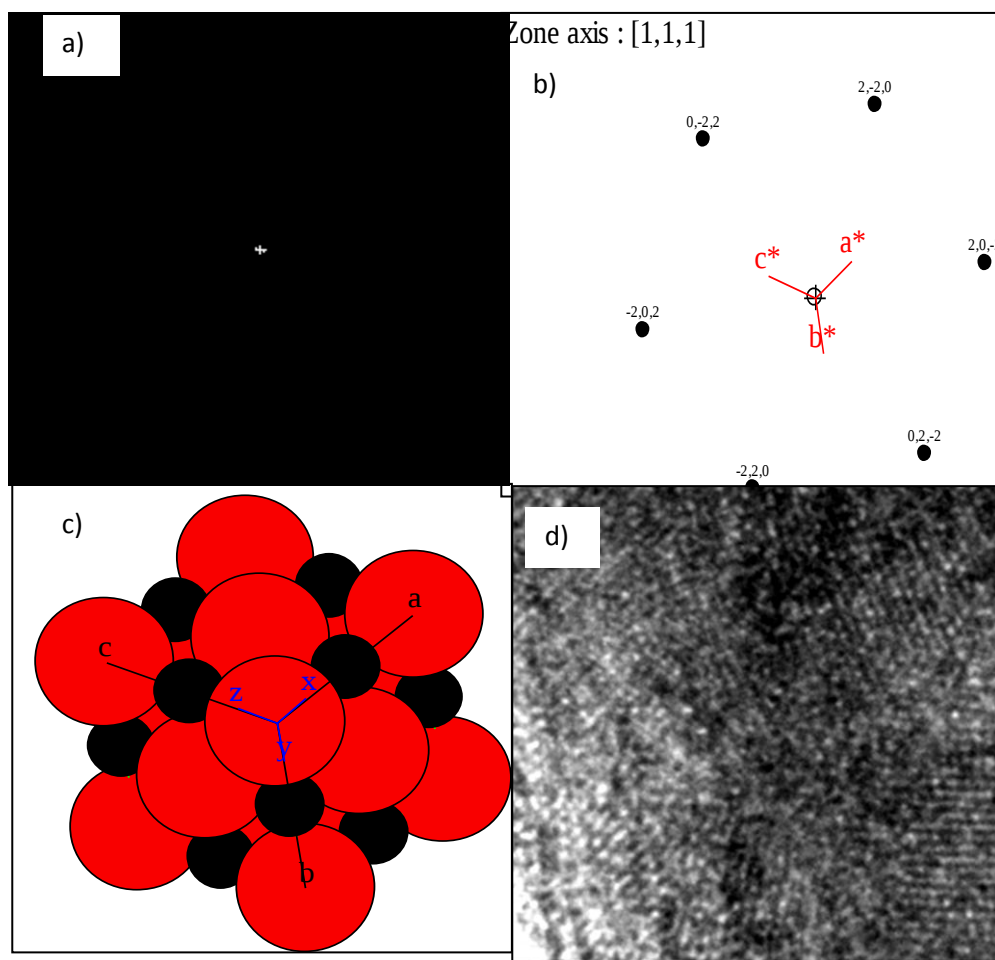


Figura 4.26. a) Transformada de Fourier de la zona 2 que corresponde al óxido de magnesio, b) y c) simulación del mismo en el programa CaRIne Crystallography 3.1v. d) imagen obtenida mediante inversa de la transformada de Fourier.

4.2 Propiedades Mecánicas.

Sin duda, la modificación en las propiedades mecánicas es uno de los mayores atractivos de los materiales compuestos, el cambio en el módulo de elasticidad, resistencia a la deformación, dureza, resistencia a la fatiga, resistencia a la termofluencia etc., es resultado de la adición de las fases de refuerzo en la matriz. Sin embargo, debe esperarse que algunas de estas propiedades mecánicas sean afectadas por la adición del refuerzo; por ejemplo, la ductilidad, es la propiedad que más se ve afectada en los compuestos con altos contenidos de refuerzo. De tal forma que, deben evaluarse tanto los beneficios como pérdidas de propiedades mecánicas que se obtendrán en la fabricación de los materiales compuestos.

4.2.1 Dureza.

El endurecimiento por precipitación involucra la formación de finas partículas (precipitados) que actúan bloqueando el movimiento de las dislocaciones, mecanismo que provoca un aumento en la dureza del metal. En general, el efecto que pueden producir las partículas de refuerzo sobre las propiedades de la matriz es tan importante como el efecto de los precipitados de segunda fase en endurecimiento por precipitación en la aleación metálica.

El análisis de los resultados de los ensayos de dureza en un material compuesto muestran que se logra un mayor endurecimiento si aumenta la capacidad de transferir el esfuerzo desde la matriz a las partículas de refuerzo. Además, se espera un endurecimiento mayor a medida que aumenta el contenido de refuerzo [80].

Como se mencionó, en los materiales compuestos del presente estudio, se presenta un espacio entre partículas de refuerzo de 1 μm en promedio aproximadamente, por lo tanto, se presenta una restricción en el crecimiento de grano, aunado a la dureza elevada del refuerzo [61].

En la Figura 4.27 se presenta la dureza del compuesto y la de la aleación. Se aprecia que mientras el compuesto registra una dureza de 327 Hv, la aleación monolítica muestra una dureza de 80 Hv. El incremento de la dureza que se

obtuvo con respecto a la aleación fue ligeramente mayor al 400%, lo que era de esperarse ya que el carburo de titanio registra una dureza Vickers de 3300.

El análisis de la dureza es indispensable para definir las propiedades mecánicas, y más aún, cuando se desea analizar el comportamiento de cualquier material al desgaste.

Archard [81] establece que en el desgaste por deslizamiento, hay una relación entre la dureza del material y la resistencia del mismo a perder material durante desgaste abrasivo o adhesivo, de tal forma que al analizar la dureza del compuesto, se esperaría una resistencia al desgaste considerablemente mayor del compuesto con respecto a la matriz monolítica. Sin embargo, evidencias demuestran que bajo ciertas condiciones específicas, aún y cuando el material presente una dureza considerable, el desgaste puede ser mucho mayor al predicho por el modelo de Archard [49, 82]

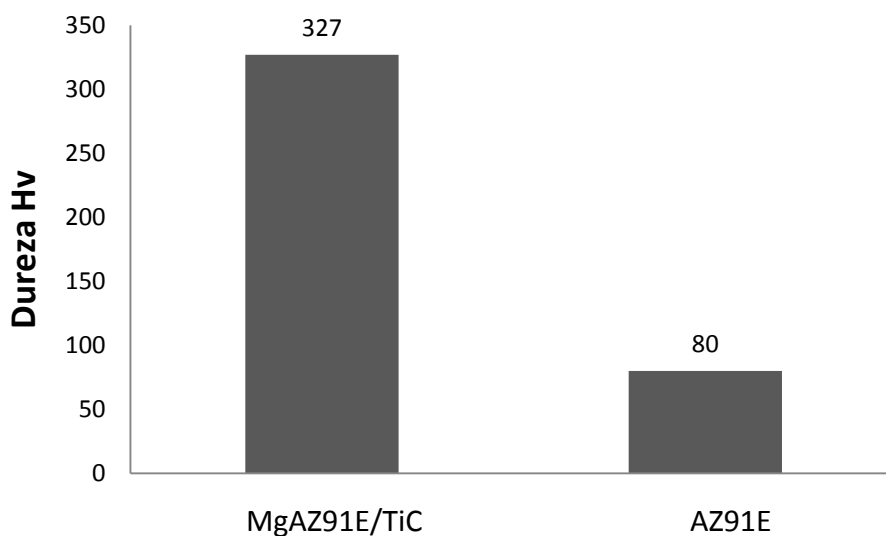


Figura 4.27. Comparación de la dureza del compuesto y la aleación monolítica.

4.2.2 Módulo Elástico.

En la figura 4.28 se presentan el módulo de elasticidad del compuesto y la aleación monolítica, mismos que presentan un valor de 148.25 y 45 GPa

respectivamente, esto representa un incremento en el módulo de elasticidad del compuesto de 329% con respecto a la matriz.

Con la adición de la fase de refuerzo, tanto la resistencia a la tensión como el módulo de elasticidad se incrementan con respecto al que presentan las aleaciones de magnesio. Dentro de un cierto rango, estas dos propiedades mecánicas incrementan linealmente con el incremento de la fracción volumétrica de refuerzo [83].

Como se mencionó, el mecanismo que permite obtener un aumento en las propiedades mecánicas es similar al de endurecimiento por precipitación. La matriz soporta la mayor parte de la carga aplicada y las pequeñas partículas dispersas dificultan o impiden el desplazamiento de dislocaciones, por lo que disminuye la deformación plástica, aumenta tanto la dureza como el módulo de Young.

Se mencionó también al analizar la dureza, que otro factor importante para el refinamiento de grano son los sitios que la partícula provee para la nucleación heterogénea de la matriz metálica, de tal forma que a mayor fracción volumétrica y disminución del tamaño de partícula de refuerzo, los sitios de nucleación aumentan. Aunque no debe ignorarse los esfuerzos residuales, es decir los esfuerzos acumulados alrededor de la partícula por la distorsión de la red. Esta distorsión que aumenta la resistencia del material, provoca que bajo la acumulación de esfuerzos provoque desprendimiento de las partículas a través de la interfase matriz-refuerzo [66]. Estos esfuerzos y el efecto que provocan en el compuesto, aunado a otros factores como la porosidad y la formación de interfases que se analizarán a continuación, provocan que el trabajo de adhesión sea afectado y el compuesto pueda fallar prematuramente o provocar que la resistencia del material se vea afectada, sin olvidar el fenómeno de abrasión de 3 cuerpos se puede dar en el desgaste por deslizamiento debido al desprendimiento de partículas extremadamente duras.

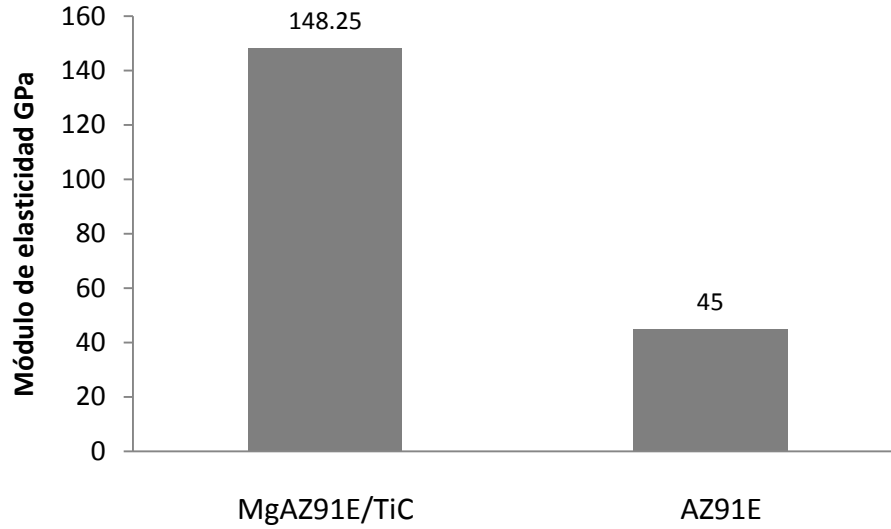


Figura 4.28. Comparación de los módulos de elasticidad para el material compuesto y la aleación monolítica.

Cabe mencionar que se realizaron previamente cálculos sobre el módulo de elasticidad esperado en el compuesto utilizando la regla de las mezclas y el modelo de Halpin – Tsai [84]. Como se observa en la Tabla 4.2 el valor obtenido mediante el modelo de Halpin- Tsai se acerca más al obtenido experimentalmente y la diferencia se puede atribuir al factor de forma y sobre todo que en dicho modelo no se contempla la porosidad del compuesto. Las ecuaciones 4.5 y 4.6 utilizadas, son propuestas por Halpin Tsai para predecir el módulo de elasticidad cuando se usan refuerzos en forma de partícula en la elaboración de materiales compuestos. Para el efecto de forma se consideró un valor de 2.1213, mismo que fue calculado según la ecuación 4.4.7.

$$n = \frac{\frac{E_r}{E_m} + 1}{\frac{E_r}{E_m} + \xi} \quad (4.5)$$

$$E_C = E_m = \frac{1 + \xi n f}{1 - n f} \quad (4.6)$$

$$\xi = 2 + 40V_p^{10} \quad (4.7)$$

Donde:

E_r representa el módulo del refuerzo, 493 GPa.

E_m representa el módulo de la matriz 45 GPa

ξ es la relación de aspecto, 2.1213

V_p es la fracción volumétrica del refuerzo, 0.56

E_c el módulo de elasticidad del material compuesto calculado mediante el modelo, 209 GPa.

Tabla 4.2. Módulos de elasticidad del material compuesto Mg AZ91E/TiC, calculado mediante dos diferentes modelos y el valor medido.

	Regla de las mezclas $E_c = E_m \cdot V_m + E_p \cdot V_p$	Halpin-Tsai	Valor real
Aleación AZ91E	---	---	45 GPa
Refuerzo TiC	---	---	493 GPa.
Compuesto MgAZ91E/TiC	295 GPa	209 GPa	148 GPa

4.3 Comportamiento a la corrosión (Pruebas electroquímicas).

4.3.1 Curvas potenciodinámicas.

Los resultados de las pruebas electroquímicas se muestran en las curvas de polarización de las Figuras 4.29 a la 4.32. Mediante el método de extrapolación de Tafel se calcularon las intensidades de corrosión que presentan la aleación y el compósito, dando como resultado una I_{corr} de este último muy parecida a la que muestran los compósitos con bajos contenidos de refuerzo (5% de refuerzo). Sin embargo, la resistencia mecánica del presente compuesto, es mayor a los reforzados con bajos contenidos de TiC [36, 42]. En las curvas de polarización para la aleación mostrada en la Figura 4.29, no se observa algún efecto de I_L (intensidad limitante), por lo que el proceso de transferencia de masa se descarta,

más bien hay un control por transferencia de carga o activación, tampoco se observa formación de alguna película pasiva eficiente y sí por otro lado, una evolución de hidrógeno que llega a remover los productos de corrosión. Se ha observado, que las aleaciones Mg AZ91 sufren picaduras inmediatamente después de ser inmersas en la solución salina [37].

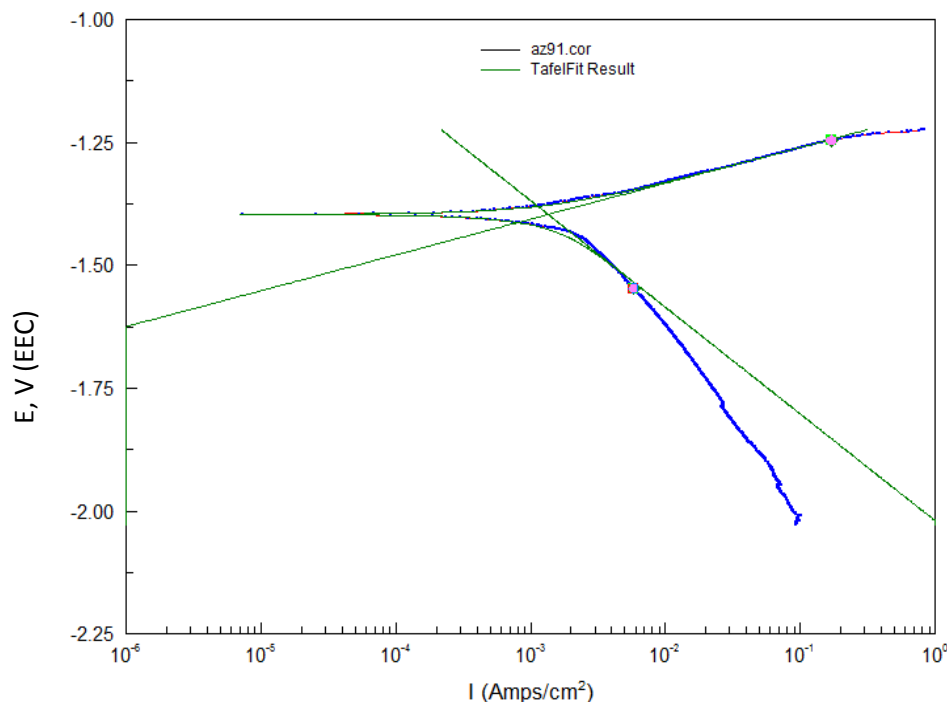


Figura 4.29. Curva potenciodinámica de la aleación AZ91E inmersa en solución acuosa con 3.5% en peso NaCl.

La Figura 4.30 muestra el comportamiento que presenta el carburo de titanio inmerso en la solución de 3.5% en peso NaCl, se observa claramente una intensidad de corrosión muy por debajo de la mostrada por la aleación en la Figura 4.29. Así mismo, se puede observar que el brazo catódico es recortado y tiende a caer, este comportamiento es un ejemplo típico donde la reacción no se prolonga a través del tiempo, observándose una intensidad limitante en la reacción catódica y una combinación más efectiva de los mecanismos de transferencia de carga (activación) y transferencia masa (concentración).

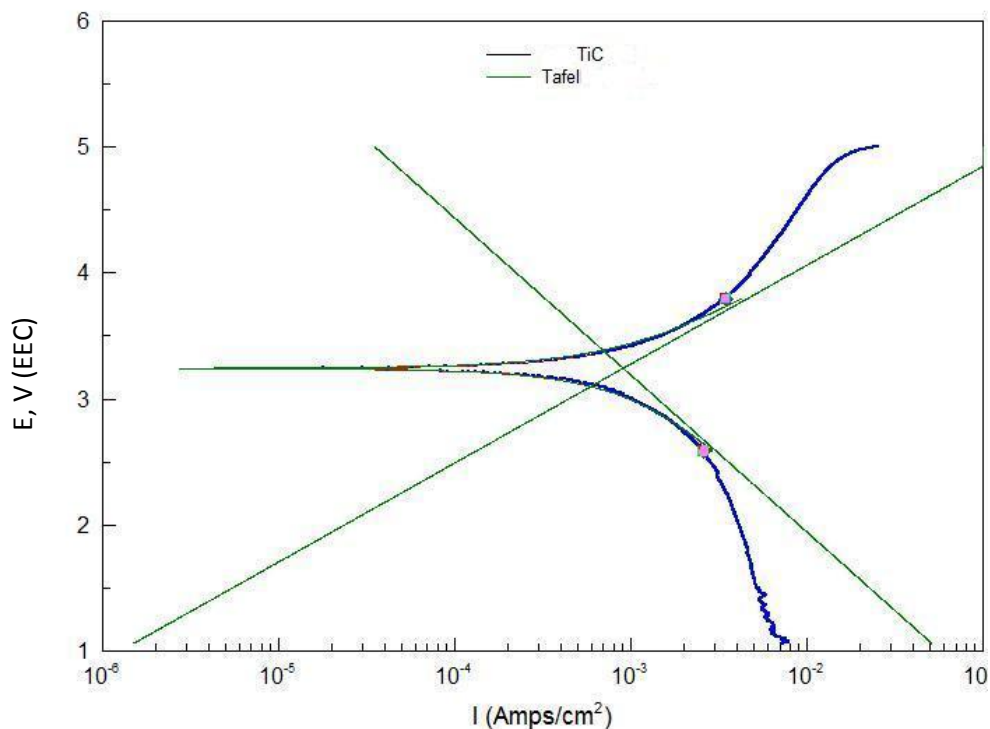


Figura 4.30. Curva potenciodinámica de una muestra de carburo de titanio inmersa en solución acuosa con 3.5% en peso NaCl.

En la Figura 4.31 se muestra la curva potenciodinámica del compuesto, el cual presenta una I_{corr} menor a la de la aleación en un orden de magnitud con un mecanismo de transferencia de carga, y también con un amplio brazo en la reacción catódica que sugiere una corrosión generalizada. Sin embargo, a altos potenciales por encima de E_{corr} presenta un efecto de formación de productos de corrosión que puede llegar a pasivar el compuesto.

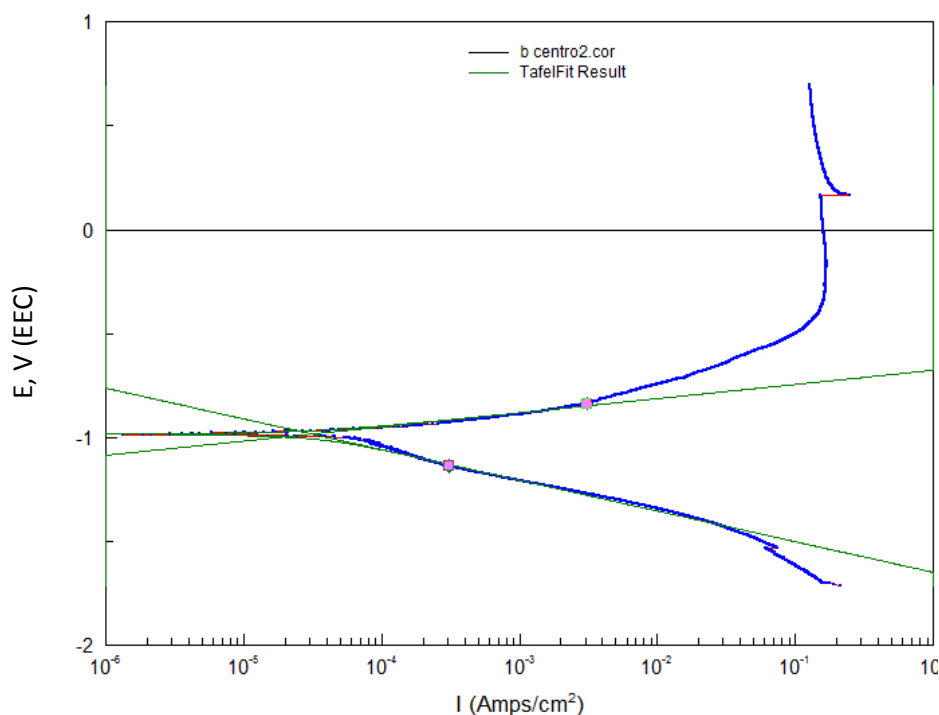


Figura 4.31. Curva potenciodinámica del compuesto inmerso en solución acuosa 3.5% en peso NaCl.

Tabla 4.3. Variables de las curvas potenciodinámicas obtenidas del equipo de pruebas electroquímicas.

	β_a , mV	β_c , mV.	I_o , amp/cm ²	E_o , Volts.	Velocidad de corrosión, MPY
AZ91E	72.9.	217.3	0.0013	-1.39	9.73
TiC	1246	785.3	-0.0009	3.249	0.004
AZ91E/TiC	68.2	147.7	3.139	-0.9	0.14

La Tabla 4.3 permite comparar los resultados de las diferentes variables obtenidas directamente del equipo de pruebas electroquímicas, estas corresponden a las Figuras 4.29, a la 4.31.

El análisis de las curvas potenciodinámicas nos permite obtener información no solo sobre la velocidad de corrosión sino también sobre los diversos fenómenos que ocurren durante la reacción de corrosión de un metal.

Para comparar las velocidades de corrosión arrojadas por el equipo, se calculó esta misma, mediante la ecuación de velocidad de penetración de la corrosión, derivada a su vez de la ecuación de Faraday (ecuaciones 4.8 y 4.9). Mediante esta, se calculó la velocidad de penetración en MPY's (milésimas de pulgada por año por sus siglas en inglés), considerando los valores de peso equivalente de 16, una densidad de 3.5 g/cm^3 , para el compuesto, una densidad de 1.8 g/cm^3 y un peso equivalente de 12 para la aleación, se obtienen los valores mostrados en las Figuras 4.29 y 4.31. 7.21×10^{-8} para el compuesto y 7×10^{-6} para la aleación.

$$MPY = 0.129 \left(\frac{i_{corr}}{D} \right) \left(\frac{1}{N_{eq}} \right) \quad (4.8)$$

$$N_{eq} = \sum \frac{x_i * n_i}{A_i} \quad (4.9)$$

La Figura 4.32 presenta un comparativo de las tres curvas de polarización con su ajuste de Tafel, se puede observar en la línea celeste vertical, que la intensidad de corriente de la aleación está por encima de 10^{-3} Amp/cm^2 , como se puede observar, la curva en rojo que corresponde al compuesto y el refuerzo en color negro, registran una i_{corr} menor a la de la matriz.

De acuerdo a la ecuación 4.7 y 4.8, la velocidad de corrosión en el material no depende únicamente de la densidad de corriente, sino que es inversamente proporcional a la densidad y al peso específico del material. Como se explicará más adelante, en los mecanismos de corrosión, el fenómeno que se presenta en estas curvas de polarización, corresponde a lo establecido en los estudios previos de la aleación Mg AZ91E, que muestran que esta contiene precipitados de $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ (fase β) distribuidos aleatoriamente en el grano, incluyendo las zonas adyacentes a los límites de estos. Generalmente esta fase se presenta como una red sobre la matriz α y durante la corrosión, granos finos de α se disuelven preferentemente haciendo que solo los granos de β que estaban rodeados de la

fase α se desprendan de la aleación, por lo que se forma una nueva superficie que contiene en su mayoría partículas de β que actúan como una barrera contra la corrosión [37, 42]. Esta reacción provoca los brazos largos en la zona catódica.

En el caso del compuesto se observó en todo momento menos evolución de hidrógeno, sin embargo, el ataque es más bien general al principio, para luego desprender material en forma de láminas, que es un ataque localizado pero menos anisotrópico que en la aleación.

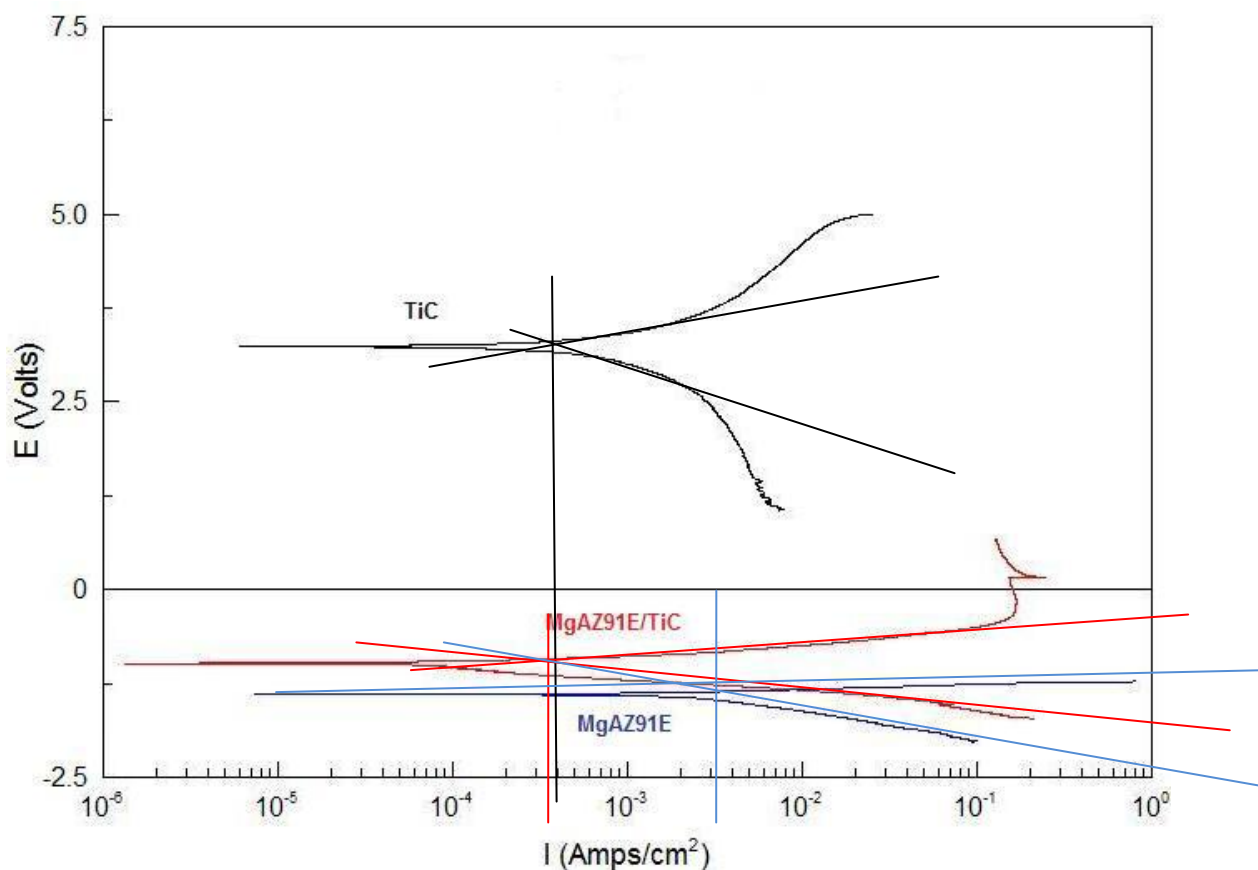


Figura 4.32. Comparación de las curvas potenciodinámicas del compuesto, refuerzo y matriz.

En la Figura 4.33 se muestra como la aleación monolítica de la matriz mantiene valores de potencial de corrosión más activos que los valores del compuesto aún cuando después de cierto tiempo presenta una tendencia a valores nobles. Este comportamiento está relacionado con la disolución de la fase

α , fenómeno que da lugar a la formación de la nueva cara compuesta básicamente de la fase β y el $\text{Mg}(\text{OH})_2$, descrito como el responsable de la disminución de la velocidad de corrosión en la aleación. Por otro lado, la variación del potencial de circuito abierto de la aleación registra transiciones más pronunciadas en las primeras horas, mientras que en el compuesto las diferencias de esos potenciales presentan “saltos” más pronunciados de las 15 a las 25 horas. Estos cambios están relacionados con el inicio de corrosión localizada en los metales [85].

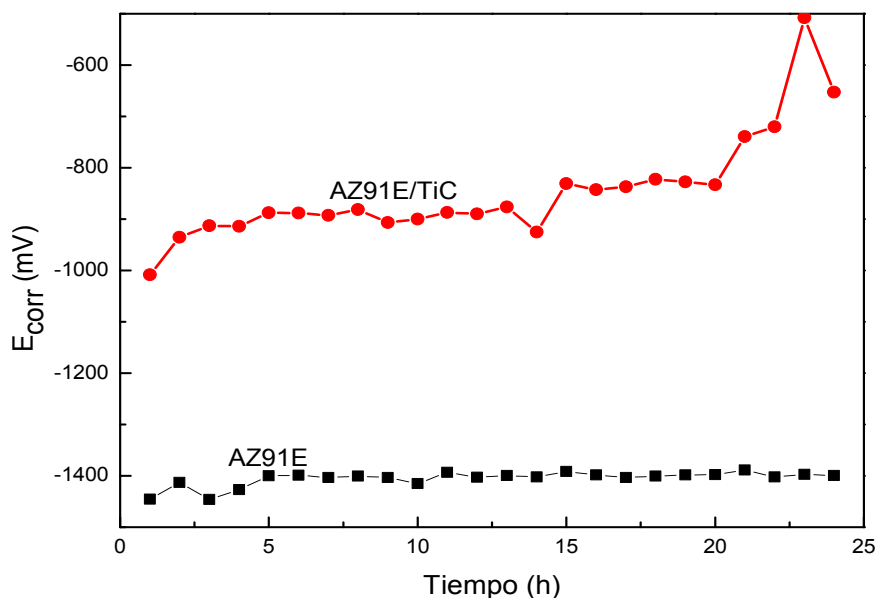


Figura 4.33. Cambio en el valor E_{corr} con respecto al tiempo para la aleación AZ91E y el compuesto Mg AZ91E/TiC en una solución 3.5% NaCl.

El cambio en la resistencia a la polarización, R_p , tanto para la aleación como para el compuesto, es mostrado en la Figura 4.34. Se puede apreciar claramente que la aleación AZ91E presenta valores menores de R_p , y por lo tanto, mayor velocidad de corrosión que el compuesto Mg AZ91E/TiC. Sin embargo, el valor de R_p para la aleación y para el compuesto marca una tendencia

a decrecer conforme el tiempo transcurre, por lo tanto, se incrementa la velocidad de corrosión en ambos casos. El compuesto se presenta al inicio con un valor cercano a los 400 ohm/cm² y finaliza con un valor aproximado a los 200 ohm/cm², muy cercano al valor de la aleación monolítica, mostrando que no hay una capa de productos de corrosión que proteja eficientemente, es decir, que la nueva cara propuesta en los modelos de corrosión de la aleación monolítica, si es más noble, pero en conjunto con los productos de corrosión, no protege eficientemente a la aleación del ataque corrosivo.

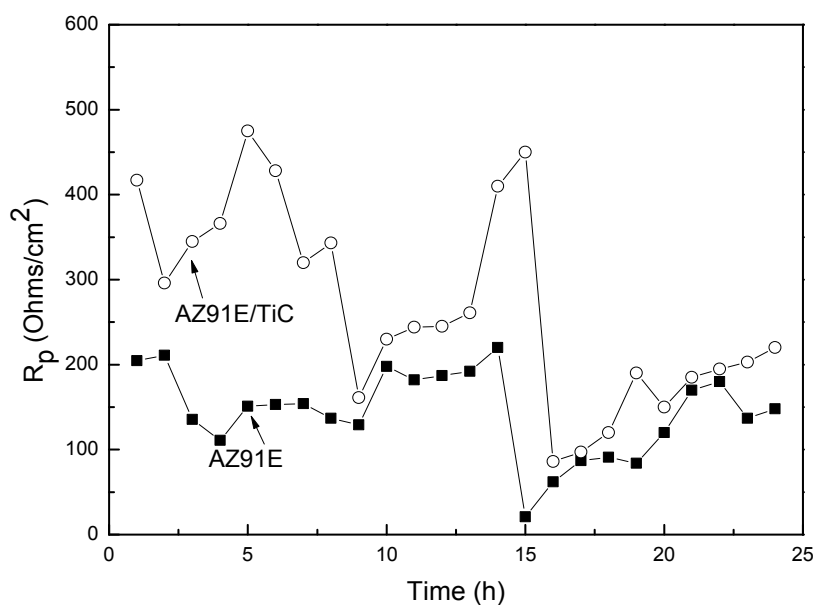


Figura 4.34. Cambio del valor de R_p con respecto al tiempo para la aleación Mg AZ91E y el compuesto MgAZ91E/TiC en una solución 3.5% NaCl.

4.3.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica.

Los diagramas de Nyquist para la aleación monolítica se presentan en la Figura 4.35, en estos se observa a altas frecuencias un semicírculo típico del comportamiento capacitivo. Sin embargo, a frecuencias intermedias y bajas, los datos obtenidos durante el ensayo describen una línea recta, la cual indica que la

corrosión ocurre bajo un proceso combinado por dos mecanismos; transferencia de carga desde el metal a la interfase a través de la doble capa eléctrica y la difusión de los iones agresivos a través de los productos de corrosión. Como se puede comprobar mediante el análisis de las curvas de polarización de la Figura 4.29, el diámetro del semicírculo capacitivo de alta frecuencia describe como la resistencia a la transferencia de carga, R_{ct} , equivale a la resistencia a la polarización, R_p , en la gráfica se observa como este semicírculo capacitivo, decrece conforme transcurre el tiempo de exposición de la muestra a la solución salina, con un incremento en la velocidad de corrosión con respecto al tiempo. Este decremento en el valor de R_{ct} conforme aumenta el tiempo, es similar al decremento en el valor de R_p mostrado en la Figura 4.35.

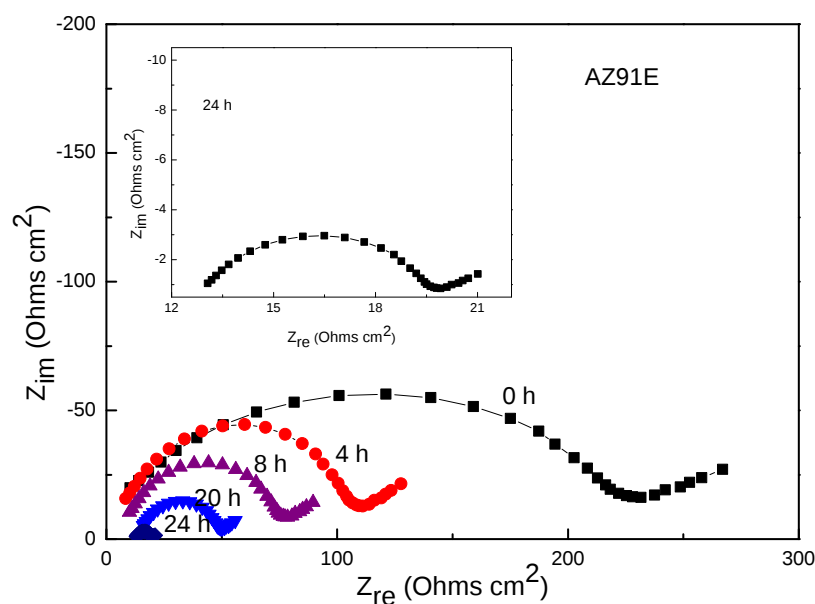


Figura 4.35. Variación en los diagramas de Nyquist con respecto al tiempo de la aleación MgAZ91E inmersa en una solución 3.5% NaCl

En la Figura 4.36 se muestran las gráficas obtenidas directamente del programa Z-view, se pueden observar tanto el diagrama de Nyquist como los dos diagramas de Bode de la Figura 4.36b correspondientes a la prueba de impedancia electroquímica de la aleación monolítica MgAZ91E. En estos

diagramas se advierte con claridad que al aumentar la frecuencia, el valor de la impedancia no presenta una disminución tan marcada como en las curvas de Bode para el compuesto (Figura 4.38), también el retraso es menor y muestra a frecuencias bajas, un valor máximo de impedancia y un retardo también menor, que se puede relacionar con la línea recta mostrada en el diagrama de Nyquist conocida como línea de Warburg [86] .

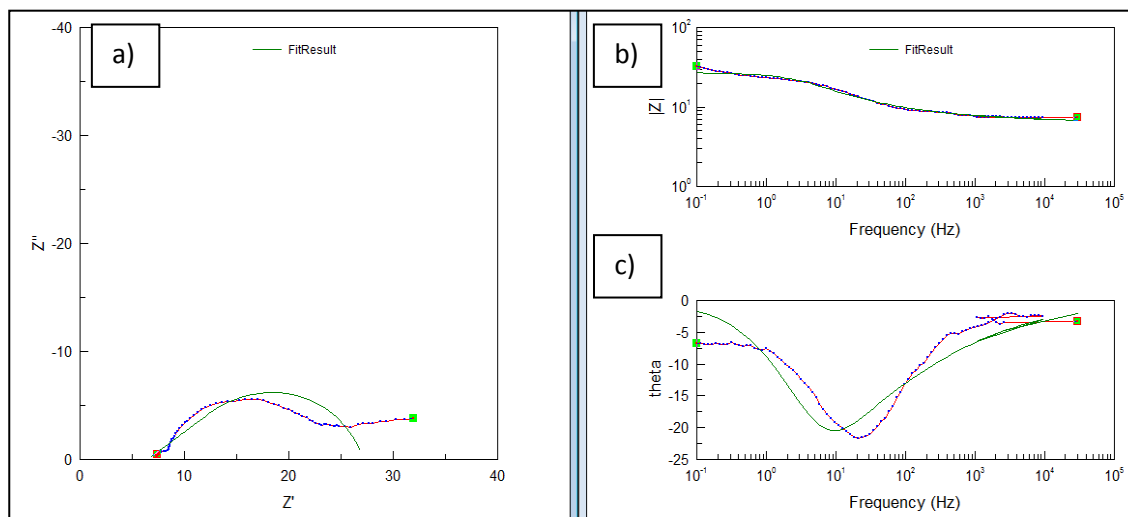


Figura 4.36. Análisis en Z-view de la impedancia de la aleación MgAZ91E, a) diagramas de Nyquist, b) diagramas de Bode.

Los diagramas de Nyquist para el material compuesto se muestran en la Figura 4.37, en donde se aprecia un semicírculo capacitivo a altas frecuencias con una variación justo abajo de las frecuencias más altas, seguido por una curva (similar a un gancho) a frecuencias intermedias y bajas. Este comportamiento indica que el proceso de corrosión está controlado por la adsorción de iones cloruro en la interfase metal/solución. En este caso el diámetro del semicírculo también decrece conforme se aumenta el tiempo de exposición de los materiales a la solución.

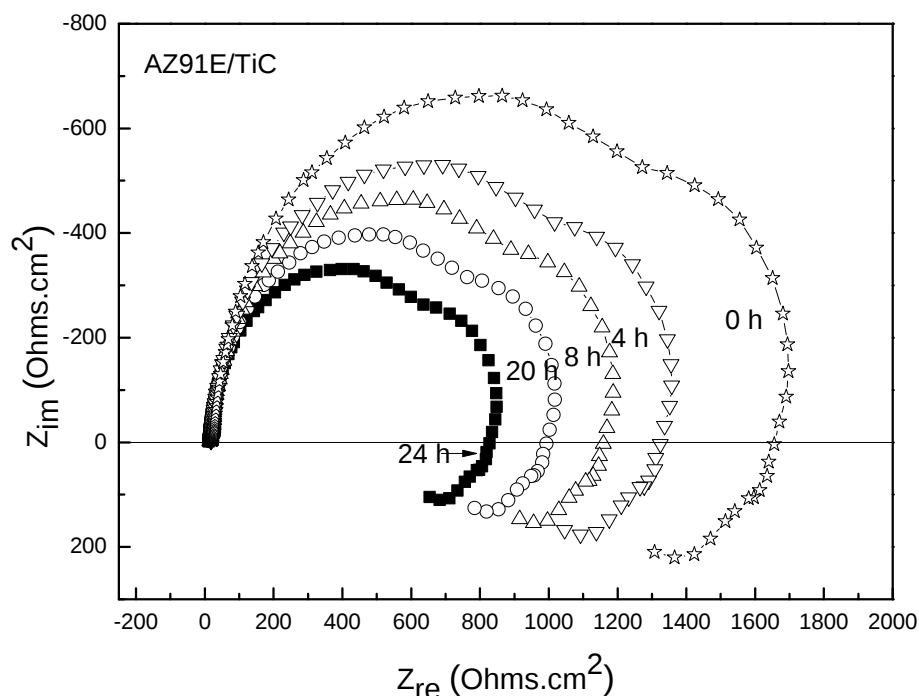


Figura 4.37. Cambio del diagrama de Nyquist con respecto al tiempo para el compuesto Mg AZ91E/TiC inmerso en una solución 3.5% NaCl.

Así, los resultados de la curva de Nyquist, tienen relación directa con los resultados de la curva de Bode presentados en la Figura 4.38 b. Las 5 curvas de Nyquist del compuesto se analizan mediante Z-view, ya que todas ellas presentan el mismo comportamiento de arcos capacitivos a altas y bajas frecuencias y un arco inductivo a bajas frecuencias, los arcos de baja frecuencia están relacionados según Yuchang [87] con procesos irreversibles o formación de iones Mg^{+1} que son especies intermedias, mientras que los arcos inductivos a bajas frecuencias, se relacionan con un comportamiento inductivo provocado por la precipitación y migración de Mg^{+2} por difusión, esta zona se relaciona con la desaparición del producto de corrosión conforme transcurre el tiempo [87-88]. En otros trabajos [89-90], reportan que la resistencia a la corrosión de los materiales compuestos permanece sin cambio por el refuerzo de las partículas. Mediante el análisis de las curvas de Nyquist y observando el semiarco inductivo, que podemos relacionar con la adsorción de los iones cloruro en la interfase metal-

solución, la consideración de las observaciones de las gráficas de impedancia electroquímica son que para el compuesto, el proceso más importante es difusión de iones agresivos a través capa de los productos de corrosión.

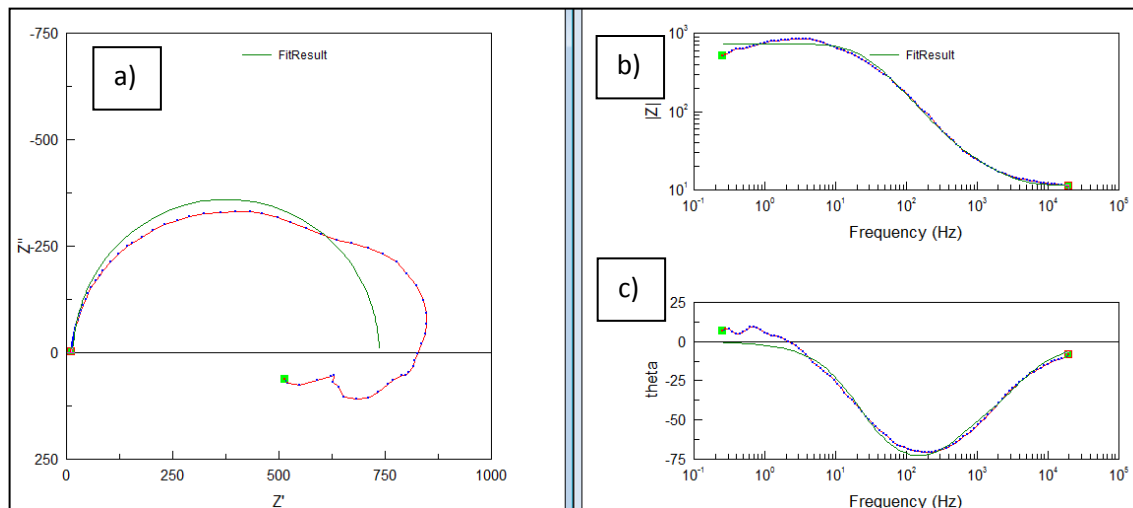


Figura 4.38. Analisis en Z-view de la impedancia del compuesto MgAZ91E/TiC, a) diagramas de Nyquist, b) diagramas de Bode.

La impedancia según Bode mostrada en la Figura 4.38b exhibe 3 extremos, 2 retrasos de fase máximos y un retraso mínimo. Esto implica que existen 3 constantes de tiempo, dos capacitivas y una inductiva para el compuesto MgAZ91/TiC, en soluciones con 3.5% NaCl. Estos 3 extremos coinciden perfectamente con la gráfica de Bode para frecuencia vs impedancia, donde se observa que a bajas frecuencias la impedancia es máxima.

4.3.3 Ruido electroquímico.

Las siguientes gráficas muestran el espectro del ruido electroquímico para la aleación y el material compuesto MgAZ91E/TiC así como las gráficas de valores de pico a pico (desviación estándar).

El registro de interpretación del ruido electroquímico para el estudio de la corrosión involucra una forma completamente diferente de concebir el fenómeno de la corrosión, con respecto al razonamiento empleado por los métodos

electroquímicos tradicionales. Según estos, la corrosión es considerada como un proceso en equilibrio y de cinética constante, mientras que en el caso del ruido electroquímico, se registran desequilibrios en las reacciones electroquímicas en intervalos de tiempo muy cortos. El ruido en corriente y potencial es una medición de la variación estocástica del potencial con respecto al electrodo de referencia y de la corriente del sistema [32].

La Figura 4.39 muestra las series de tiempo de potencial y corriente de la aleación monolítica. Se puede ver en ambos casos que las series de tiempo presentan variaciones o transitorios en alta intensidad o amplitud, con un súbito decremento en sus valores. Cada transitorio representa la ruptura de los productos de corrosión, y así, un incremento en la densidad de corrosión localizada. Una vez que los productos de corrosión se forman y vuelven a cubrir la superficie expuesta, la densidad de corriente disminuye. Así la aleación monolítica exhibe una alta susceptibilidad a la corrosión localizada como las picaduras.

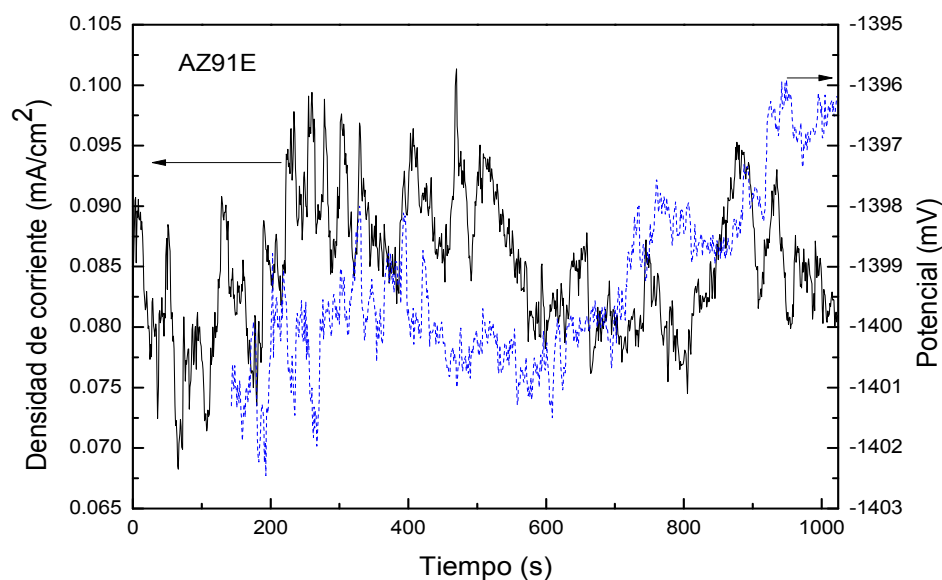


Figura 4.39. Ruido en potencial y corriente para la aleación AZ91E a en una solución 3.5% NaCl

Por otro lado, las series de tiempo del compuesto expuestas en la Figura 4.40, muestran transitorios de mucho menor intensidad que los exhibidos en la aleación, lo cual indica una tendencia a la corrosión localizada mucho menor que la aleación MgAZ91E que es la matriz del compuesto. En el caso del compuesto, estos transitorios de corriente se pueden relacionar fácilmente, tanto con la susceptibilidad a la corrosión localizada como con la porosidad residual que presenta el compuesto, producto del proceso de fabricación del mismo, ya que estos poros actúan o reportan una señal similar a la formación de picaduras en la superficie, aún así, las señales de cambios de corriente en el compuesto, siempre resultaron menores a los de la aleación monolítica

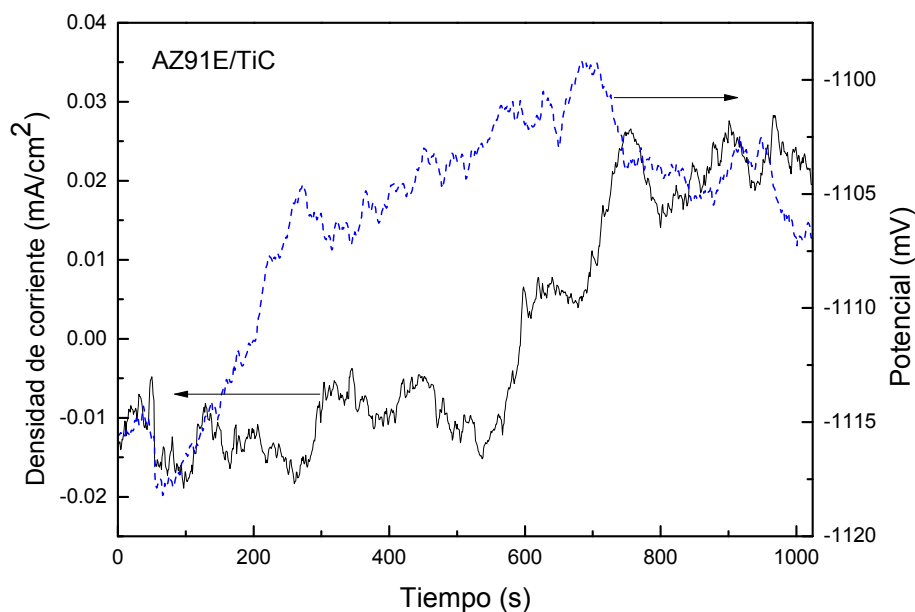


Figura 4.40. Ruido en potencial y corriente para el compuesto Mg AZ91E/TiC en una solución 3.5% NaCl.

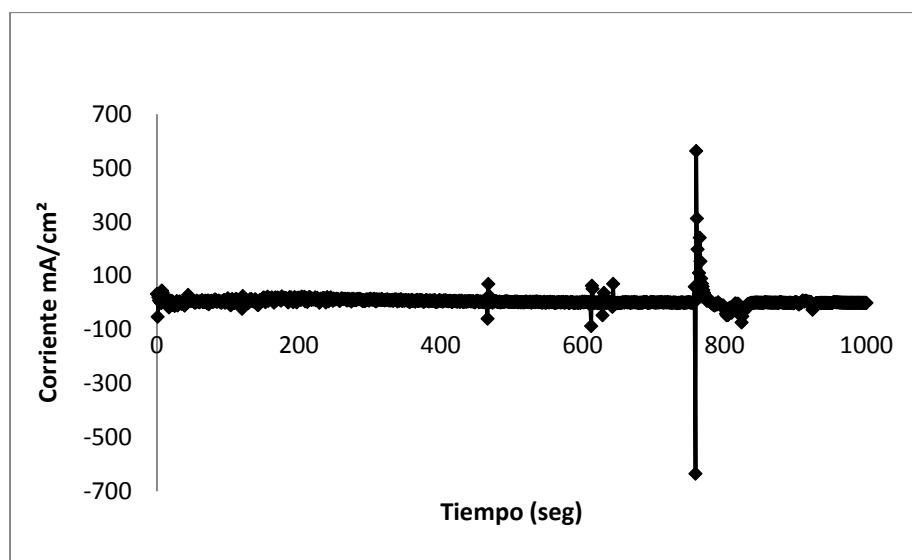
Un análisis en la variación de estos transitorio de corriente para la aleación y para el compuesto, se presentan en las Figuras 4.41 y 4.42, estas gráficas son conocidas como gráficas de valor “pico a pico “ y presentan la desviación de las

señales en corriente. Si comparamos las Figuras 4.41 y 4.42 se puede observar claramente la diferencia en el valor de la desviación estándar, lo cual es indicativo de un ataque localizado en mayor medida para la gráfica mostrada en la Figura 4.39, que corresponde a la aleación Mg AZ91 E.

El factor llamando índice de localización, I_L , se define como:

$$I_L = \frac{\sigma_i}{i_{rms}} \quad (4.10)$$

Donde σ_i es desviación estándar del ruido de corriente y i_{rms} es la raíz cuadrada del promedio de estos valores de corriente [91]. Mediante un análisis de la desviación estándar de las gráficas del ruido electroquímico en corriente, se calcularon los índices de localización. El índice de localización, es una relación de la raíz cuadrada de la media aritmética, de los valores del espectro del ruido en corriente entre la desviación estándar de los mismo valores. Los valores alcanzados fueron de 0.74 para la aleación monolítica y 0.2 para el compuesto. Si comparamos los resultados anteriores con la Tabla 4.4, donde nos muestra los criterios para los índices de localización. Podemos considerar que la aleación presenta una corrosión claramente localizada, mientras que el compuesto presenta una corrosión apenas encima del valor de la corrosión mixta, esto coincide con las pruebas de inmersión, ya que el compuesto presenta corrosión localizada al momento de ser inmerso en la solución, tiempo después el óxido que se forma entre los refuerzos, detiene aparentemente la corrosión y es en el momento en que en el compuesto se desprenden capas tipo láminas, es en este momento donde pueden presentarse aumentos en las intensidades de corriente y por lo tanto, un ligero aumento en el índice de localización (IL).



4.41. Gráfica de valores de pico a pico correspondiente a la Figura 4.39.

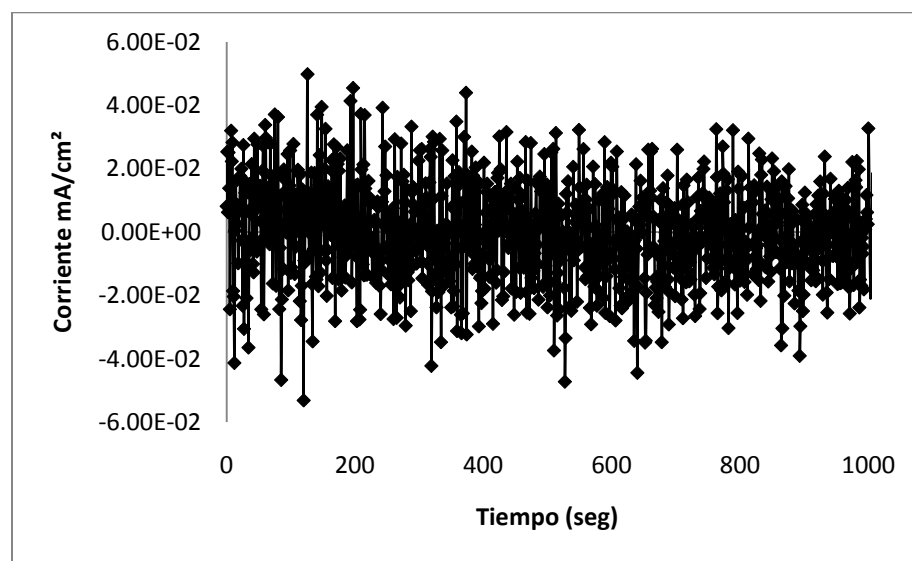


Figura 4.42. Gráfica de valores de pico a pico correspondiente a la Figura 4.40.

Tabla 4.4. *Criterios de localización [92].*

Índice de localización	Tipo de corrosión
0.001-0.01	Generalizada
0.01-0.1	Mixta
0.1-1	Localizada
>1	Iniciación de picado.

La Tabla 4.4 establece que valores entre 1 y 0.1, el tipo de corrosión que sufre el material es localizada. Cuando el índice de localización está entre 0.1 y 0.01, se puede decir que es una combinación de corrosión localizada y uniforme; finalmente para índices de localización entre 0.01 y 0.001 se dice que hay una tendencia del sistema a la corrosión uniforme. Los índices de localización registrados para la aleación AZ91E y para el compuesto AZ91E/TiC fueron de 0.78 y 0.2, respectivamente. En vista de tales resultados, se puede establecer que ambos tienen una tendencia a la corrosión localizada, siendo la aleación monolítica más susceptible a este tipo de ataque. Interpretando la desviación estándar del ruido en voltaje, σ_v y dividiendo este por la desviación estándar del ruido en corriente, σ_i , se obtiene la resistencia en ruido, R_n y su cambio con el tiempo para los dos materiales se muestran en la Figura 4.43. Esta Figura muestra que el R_n decrece conforme el tiempo transcurre, presentando un comportamiento similar al descrito en las curvas de polarización del valor de R_p , mostrado en la Figura 4.34 y a la resistencia a la transferencia de carga de las Figuras 4.35 y 4.37. La aleación MgAZ91E, exhibe valores de R_n mayores a los que exhibe el compuesto. La Figura 4.43 muestra que los valores de R_p de la aleación son menores, y por lo tanto, exhibe mayores velocidades de corrosión que el compuesto. Después de las pruebas electroquímicas practicadas a la aleación monolítica y al compuesto fabricado se concluye, que este último, es más resistente a la corrosión en el medio salino que la aleación.

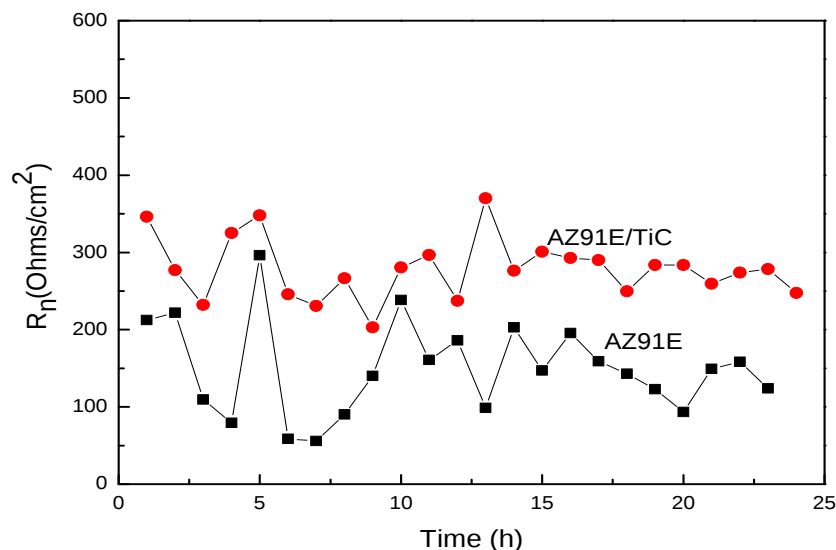


Figura 4.43. Cambio de la resistencia en ruido con respecto al tiempo, R_n , para la aleación AZ91E y el material compuesto MgAZ91E/TiC en una solución 3.5% NaCl.

Los análisis mediante ruido electroquímico han mostrado que la aleación y el compuesto, son susceptibles a la corrosión por picadura debido a la adsorción de los iones cloruro, aunque el fenómeno de la difusión es menos pronunciado en la aleación monolítica. El mecanismo de inicio de la picadura involucra 3 pasos:

- 1) La adsorción y penetración de los iones cloruro en la superficie del óxido.
- 2) La formación de una sal de hidroxiclорuro de magnesio soluble.
- 3) La disolución de los óxidos donde la película es más delgada.

Considerando que la adsorción de los iones cloruro es el primer paso del ataque localizado se puede inferir que la susceptibilidad a la corrosión por picadura es más pronunciada en el compuesto que para una aleación monolítica. Ha sido reportado que la resistencia a la corrosión de los compuestos, que en general contienen bajos contenidos de refuerzo, es menor que en las aleaciones Mg-Al. Dicho fenómeno se debe a que los sitios interfaciales refuerzo actúan como sitios potenciales de corrosión por picadura [93-94]. Por el contrario, algunos otros autores reportan que la resistencia a la corrosión de los

compuestos es mayor a la de las aleaciones monolíticas que se usaron como matriz [95]. En dichos trabajos establecieron el mecanismo de crecimiento de las picaduras, mismo que estaba restringido por la presencia de partículas en el área de la matriz y frenada como se comenta por la presencia del refuerzo. En el presente trabajo se observa dicho comportamiento; la susceptibilidad a la corrosión por picaduras del compuesto fue menor que la de la aleación monolítica MgAZ91 debido a que el crecimiento localizado es frenado inmediatamente por una nueva zona de refuerzos, además de la aglomeración de los productos de corrosión entre los refuerzos, misma que limitan la difusión de la solución del electrolítico hacia el interior del material, es decir, presentando un comportamiento muy similar al propuesto para la corrosión de la aleación MgAZ91, pero con una área mayor de fase catódica, que provoca que la velocidad de la corrosión localizada se detenga.

4.3.4 Mecanismos de corrosión.

Si se analiza nuevamente la figura 4.6, la fase eutéctica a un lado de la fase β , es más rica en aluminio que la fase primaria α [96-98], la fase β tiene un doble efecto en el comportamiento a la corrosión: puede actuar como cátodo (debido a su mayor contenido de Al) [96, 98]. Pero también, si se encuentra en alta fracción volumétrica además de bien distribuida en los granos de α , esta distribución y cantidad mejora la resistencia a la corrosión. Los potenciales de la fase β y α , en soluciones acuosas con iones Cl^- , muestra potenciales de -1.6 y -1.3. [99]

Estas fases presentes y la diferencia en sus potenciales electroquímicos generan en cualquier momento un par galvánico. El factor predominante que determina la velocidad de la corrosión galvánica es la relación de áreas anódicas y catódicas. La relación cátodo/ ánodo debe ser mayor a 0.5 para que haya una corrosión galvánica. Bajo esta consideración, y observando la figura 4.6 es posible deducir que el par galvánico efectivo sería entre la fase β y el eutéctico, aunque la diferencia en el potencial sea menor que entre la fase β y la fase α .

En la aleación AZ91E los precipitados de $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ (fase β) están distribuidos aleatoriamente en el grano, incluyendo las zonas adyacentes a los

límites de estos. Generalmente esta fase se presenta como una red sobre la matriz α y durante la corrosión, granos finos de α se disuelven preferentemente haciendo que solo los granos de β que estaban rodeados de la fase α se desprendan de la aleación, por lo que se forma una nueva superficie que contiene en su mayoría partículas de β que actúan como una barrera contra la corrosión [36-37]

En el caso del compuesto se nota menos evolución de hidrógeno, sin embargo el ataque es más bien general al principio, para luego desprender material en forma de láminas, que es un ataque localizado pero menos agudo que en la aleación. También se observa que los productos de corrosión permanecen en los huecos de la preforma original de carburo de titanio, lo que en etapas subsecuentes de la exposición al medio salino disminuye la difusión del electrolito a través de la capa de productos.

Las Figuras 4.44 y 4.45 muestran los modelos propuestos para la corrosión tanto de la aleación como del compuesto MgAZ91. En la Figura 4.44 se puede observar la distribución en la fase β que tiene tamaños mucho mayores a los tamaños de partícula utilizados en el refuerzo. Para explicar este modelo, podemos analizar la figura 4.6 y darle un valor aproximado de 50 μm .

Cuando la aleación se pone en contacto con la solución acuosa, la fase α reacciona y da lugar a una nueva cara compuesta básicamente por la fase β y el producto de corrosión de la fase α , esto es $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Un comportamiento muy similar se presenta en el compuesto MgAZ91E/TiC, donde el refuerzo se extiende sobre una primera cara en contacto con el electrolito. Al reaccionar la fase α de la aleación, el producto de corrosión queda entre las partículas de refuerzo, disminuyendo la difusión de la solución hacia el interior del compuesto.

Debido a que los espacios entre la fase noble y la fase activa son mayores en la aleación que en el material compuesto, tanto la fase β como los productos de corrosión pueden desprenderse con más facilidad, por lo tanto, en el compuesto el entrampamiento del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ entre los refuerzos de TiC resulta con mayor compactación y hay menos desprendimiento de material, esta

compactación disminuye la difusión del electrolito hacia el interior del material sin reaccionar, de forma más eficiente que en la aleación monolítica donde los espacios entre las fases catódicas son mayores. Las Figuras 4.44 y 4.45 presentan de forma esquemática la distribución de las fases catódicas tanto en la aleación como en el material compuesto, estas figuras permiten observar claramente el fenómeno de corrosión presentado en la formación de la nueva superficie catódica en ambos materiales, en el material compuesto se puede relacionar fácilmente este fenómeno si se observa la zona anódica de la Figura 4.31.

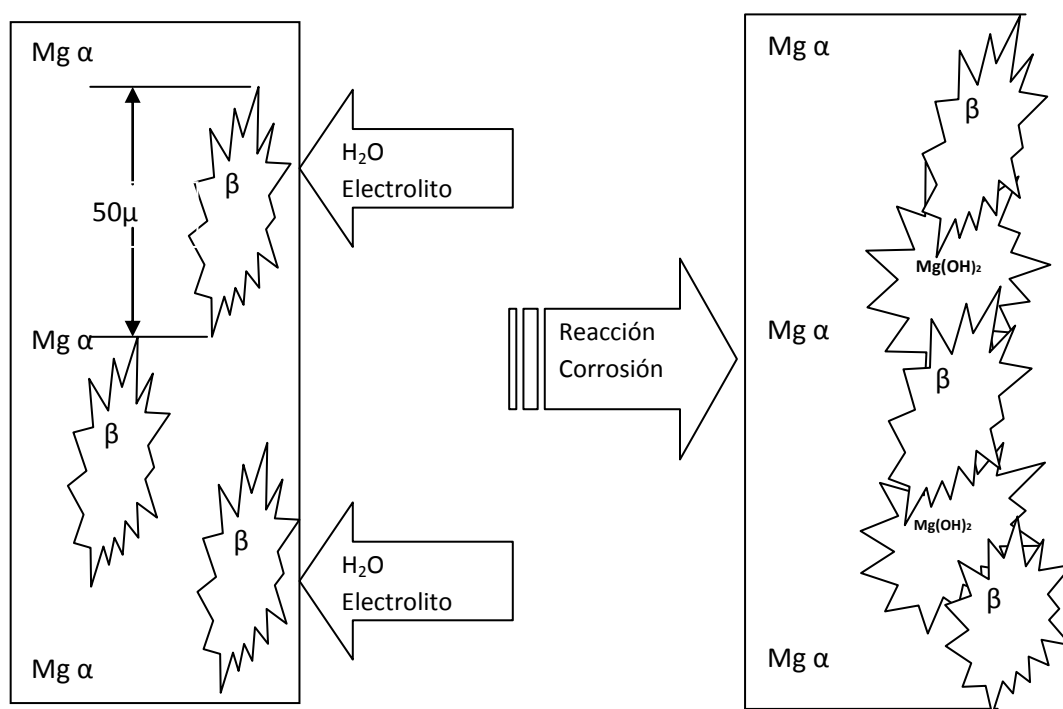


Figura 4.44. Modelo de la formación de la cara pasivada en la aleación MgAZ91E, al reaccionar con una solución acuosa.

En la Figura 4.46 se observa una imagen digital de las probetas utilizadas en las pruebas de inmersión, se puede ver claramente la diferencia en los ataques. Es evidente que la muestra que corresponde a la aleación MgAZ91E

(Figura 4.46a), presenta un ataque visiblemente más agresivo que la muestra b, que corresponde al material compuesto.

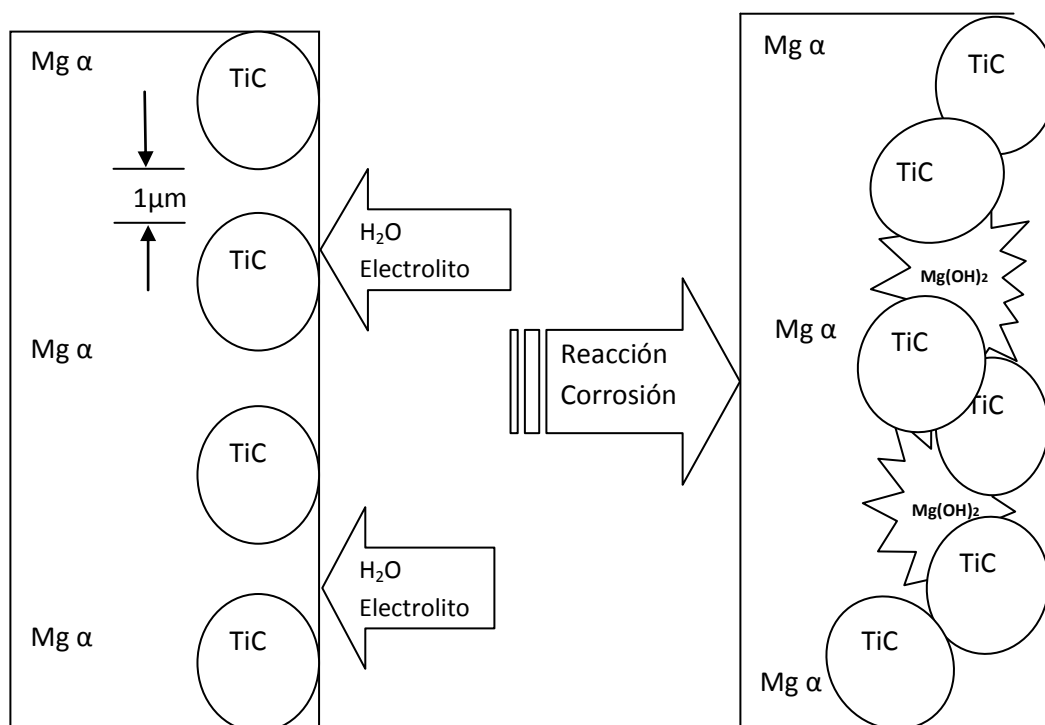


Figura 4.45. Modelo de la formación de la cara pasivada para el compuesto MgAZ91E/TiC al reaccionar con una solución acuosa.

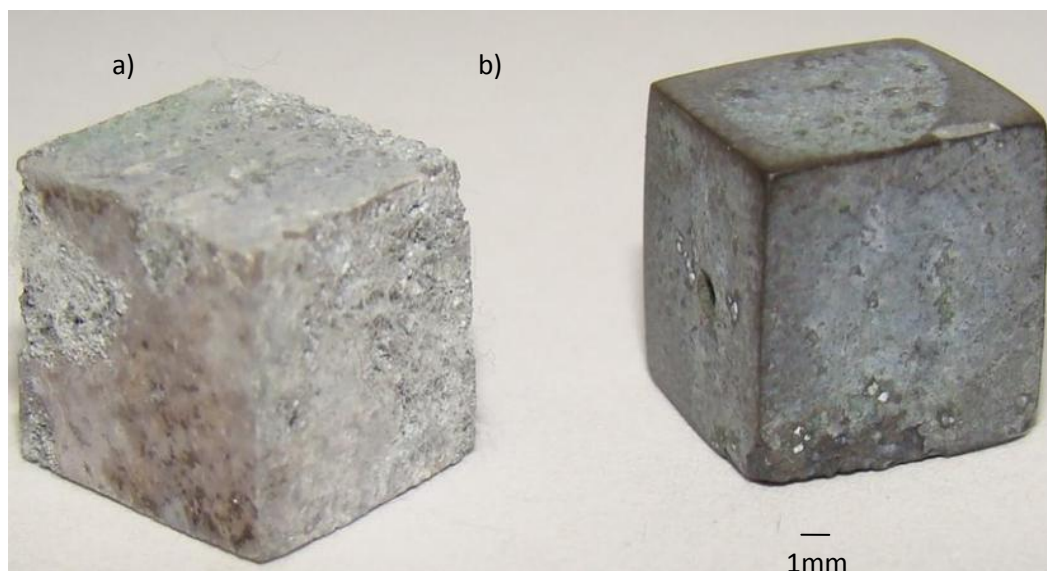


Figura 4.46. Imagen del tipo de ataque a) para la aleación monolítica y b) compuesto Mg AZ91E/TiC a un mismo tiempo de inmersión.

En la Figura 4.47 se observan las imágenes que se obtuvieron mediante MEB de las superficies de la aleación y del material compuesto. Se puede observar en la Figura 4.47a, que la superficie de la aleación AZ91E, tiene zonas de mayor extensión de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ que en el compuesto, debido a los espacios más amplios entre las fases α y β . Las Figuras 4.44 y 4.45 complementan la explicación del ataque mostrado en las Figuras 4.46 y 4.47.

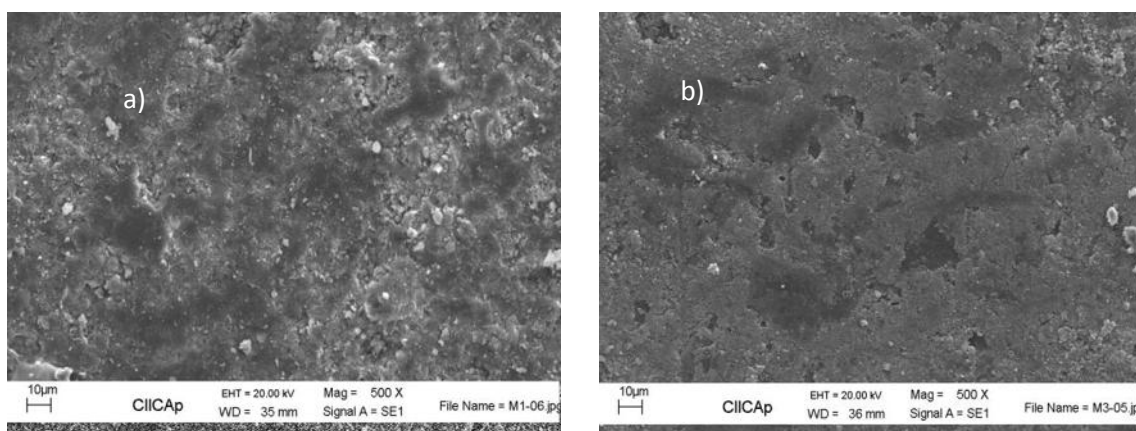


Figura 4.47. Imagen MEB, a) la aleación MgAZ91 muestra un ataque localizado y profundo, b) en el compuesto se observa corrosión más uniforme

En los análisis previos se ha demostrado que los productos de corrosión, generados cuando la muestra del compuesto se expone en un medio salino, permanecen en los huecos de la preforma original del carburo de titanio, dando como resultado una disminución de la difusión del electrolito a través de la capa de dichos productos. Un análisis mediante un mapeo en MEB de la sección transversal del compuesto inmerso en la solución, muestra la presencia de una capa que consiste en una mezcla de hidróxido de magnesio y carburo de titanio. La preparación de la muestra, se logró encapsulando la probeta en resina después de permanecer inmersa 24 horas en la solución acuosa 3.5% en peso NaCl, con un enjuague previo al encapsulamiento solo con agua destilada, procurando no agitar para no remover la capa de producto de reacción.

Las imágenes obtenidas en MEB y los análisis de rayos-X de los productos de corrosión de los especímenes corroídos son presentados a continuación. Se puede observar que en la aleación monolítica, algunas partículas corroídas se han desprendido de la matriz, estas son las que provocan los transitorios de corriente en las pruebas de ruido electroquímico mostrados en la Figura 4.39 y 4.41. Por otro lado, la superficie corroída del compuesto muestra una capa si bien algo porosa y fragmentada, pero que no permite que el electrolito entre en contacto con el metal, y por lo tanto, que se presenten transitorios menores a los presentados por la aleación (ver las Figuras 4.40 y 4.42). Además los análisis por rayos-X de los productos de corrosión revelan que el principal producto de corrosión es el Mg(OH)_2 . Esto se debe a que las fases anódicas mostradas en las Figuras 4.10 y 4.11 promueven la reacción de hidrólisis. Una vez que esta reacción inicia durante el proceso de corrosión, la reacción del Mg genera el Mg^{2+} resultando luego el Mg(OH)_2 de acuerdo a la reacción siguiente.



Los iones Mg^{2+} son generados después de la oxidación del magnesio ($\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$) al tiempo que el OH^- es producto de la reacción catódica de reducción de oxígeno, de acuerdo a la siguiente reacción.



Debido a la insolubilidad del Mg(OH)_2 en la solución, este se acumula en la interfase del electrodo metal-solución resultando en la formación de una capa de productos de corrosión. La formación del Mg(OH)_2 con el incremento del potencial en la región anódica con su acumulación subsecuente en las interfases del electrodo, parece ser la razón principal para que ocurra el comportamiento anódico de la difusión limitante en la región anódica de la aleación y la polarización del compuesto observado en la Figura 4.31. Por otro lado, la presencia de partículas de TiC, representan sitios catódicos en la matriz, las cuales producen efectos galvánicos entre estas y la matriz, la cual es anódica, incrementando así la velocidad de corrosión del compuesto.

En lo relacionado a la nueva cara formada en la zona interfacial material-solución, en la Figura 4.48a, se puede observar claramente la capa de óxidos, aunque ligeramente desprendida del compuesto, esto, debido a las etapas de desbaste y pulido durante la preparación de la muestra. En este caso, espesor de la capa de óxidos es aproximadamente de 6 μm .

En las Figuras 4.48b y 4.48c podemos observar, el mapeo de los elementos magnesio y titanio mediante microscopio electrónico de barrido. Se puede distinguir, como estos elementos se extienden en toda la sección en donde se encuentra tanto el material compuesto, como la capa de productos de reacción. Podemos considerar que el Mg y el Ti encontrados en el área de la resina, son residuos del material incrustados durante el desbaste y pulido.

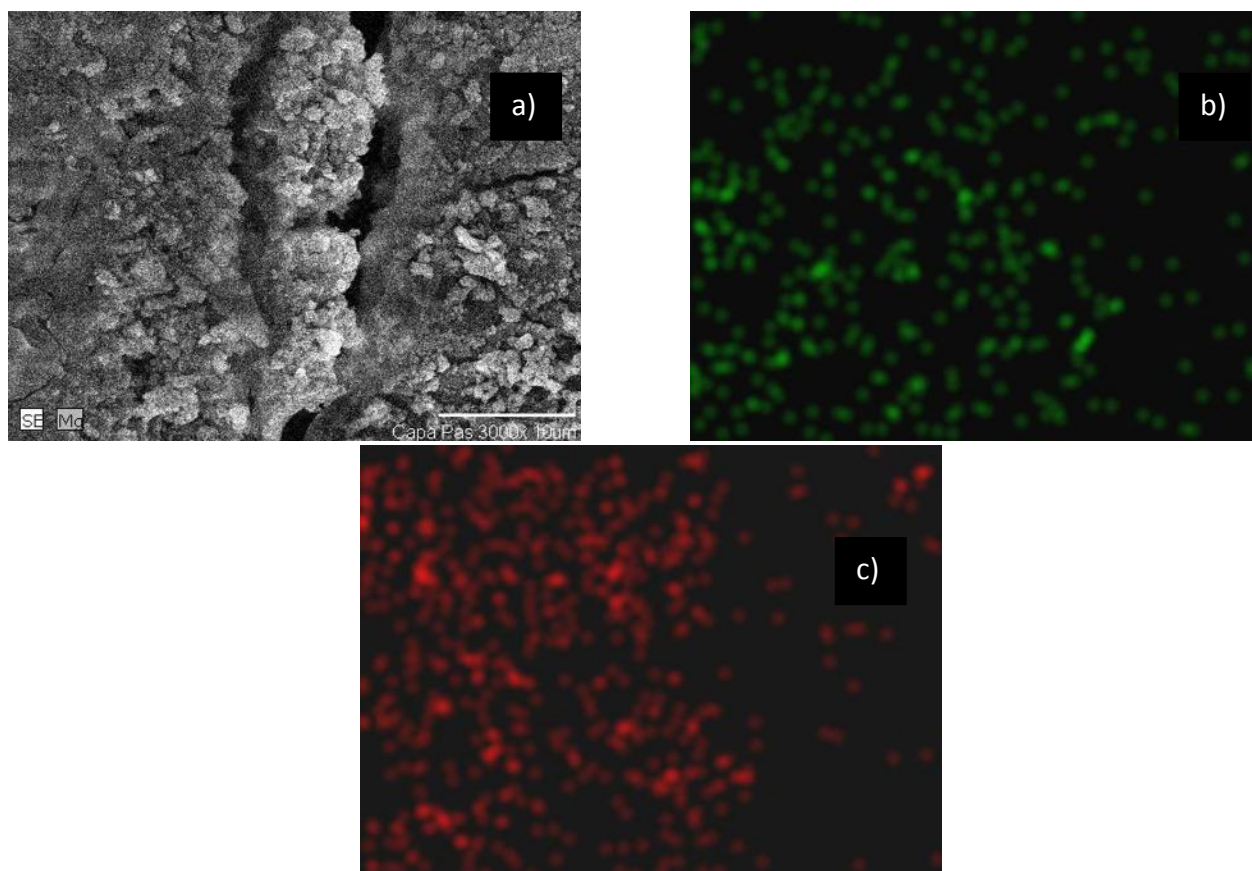


Figura 4.48. Imagen obtenidas por MEB: a) capa de producto de reacción del compuesto MgAZ91E/TiC en una solución acuosa 3.5% de NaCl, b) mapeo para el elemento magnesio, c) mapeo para el elemento titanio.

En la Figura 4.49 se observa a detalle la imagen por MEB y el mapeo para la capa de óxidos del compuesto MgAZ91E/TiC y su mapeo para magnesio y titanio. Esta muestra corresponde a las láminas de óxidos desprendidos durante la reacción en la solución acuosa. Se puede observar en las Figuras claramente que estas láminas corresponden a una mezcla heterogénea pero bastante compacta de hidróxido de magnesio y carburo de titanio.

En etapas subsecuentes de este estudio, mediante difracción de rayos X de estos productos, se puede determinar claramente la mezcla de productos, en esta etapa solo mediante análisis óptico y el mapeo mostrado se puede establecer que hay un aglomerado de productos de corrosión de la matriz metálica y el refuerzo de TiC. Esto concuerda con las reacciones anódica y catódica, propuestas para la reacción del magnesio y sus aleaciones en soluciones acuosas que contienen NaCl. Reacción 2.4.



Durante las pruebas de inmersión de la aleación de magnesio y del compuesto, se nota con claridad la evolución de hidrógeno. Las ecuaciones 2.4 y 4.11 suponen la formación de la valencia estable de magnesio y la evolución de hidrógeno. En soluciones neutras, la reacción catódica es:

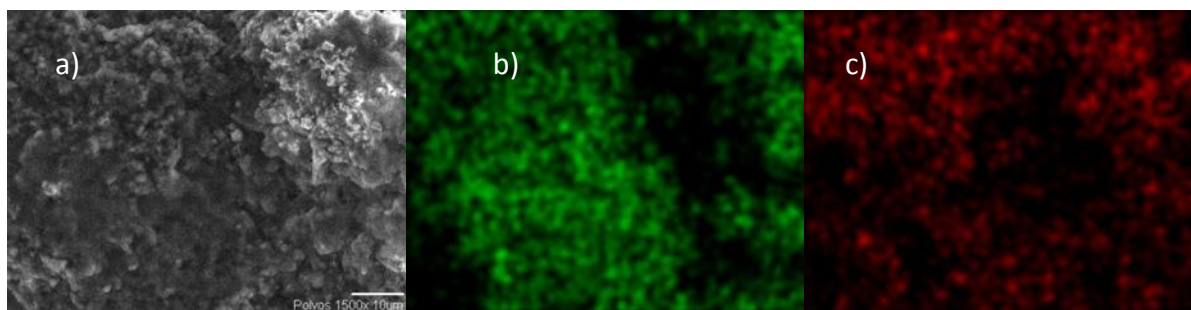


Figura 4.49. Imagen obtenida por MEB, a) capa superficial formada durante la reacción del compuesto MgAZ91E/TiC en contacto con la solución acuosa, b) mapeo para magnesio, c) mapeo para titanio.

La Figura 4.50 muestra el difractograma del compuesto expuesto a la solución acuosa 3.5% en peso de NaCl, donde se observa una capa relativamente gruesa de productos, lo que posiblemente no permite que otras especies sean detectadas, ya que en este análisis se observó la formación básicamente de Mg(OH)_2 como producto de reacción y TiC que se encuentra en la misma superficie con el hidróxido.

Aunque se han reportado diversos compuestos en la reacción de corrosión del magnesio y sus aleaciones en medios salinos [37], según el diagrama de Pourbaix presentado en la Figura 4.51 se observa que, para los potenciales y pH obtenidos, el producto de la reacción presente es el Mg(OH)_2 .

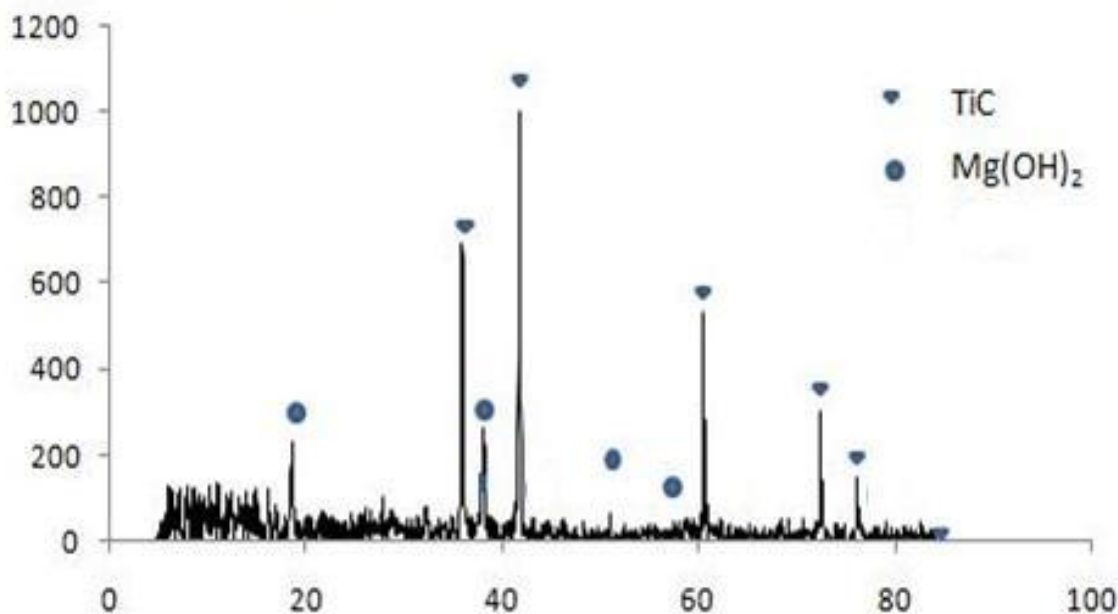


Figura 4.50. Difractograma del compuesto Mg AZ91E/TiC inmerso en una solución acuosa con 3.5% en peso NaCl durante 24 h.

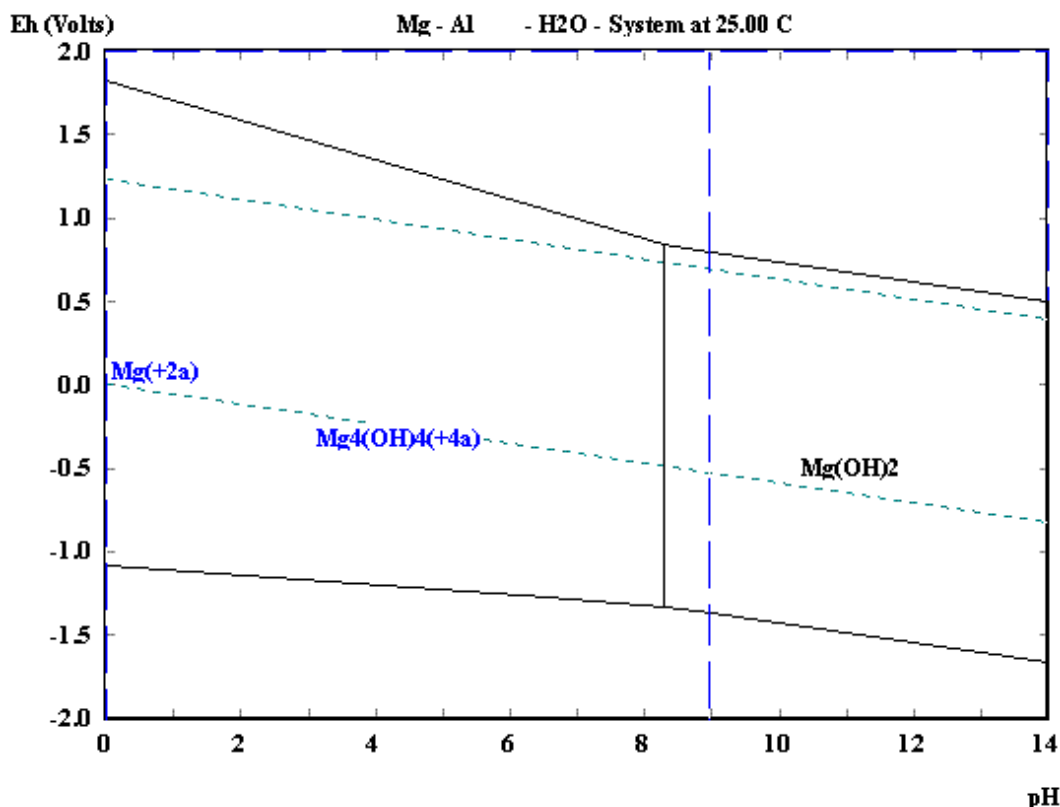


Figura 4.51. Diagrama de Pourbaix para el magnesio [100].

4.3.5 Pérdidas de peso, pruebas de inmersión total.

La variación de la corrosión en función del tiempo de exposición se muestra en la Figura 4.52a), donde se observa que la velocidad de corrosión es mayor en el compuesto que en la aleación hasta 5 veces en algunos casos. Esto, podemos relacionarlo con el cambio del pH mostrado en la Figura 4.52b), donde se puede ver claramente, que en la solución que contenía la aleación, el pH tiende a ser más básico, debido a que se acumuló un mayor producto de reacción, en el fondo del recipiente, donde se mantenían inmersas las probetas.

4.3.6 Análisis de localización de picaduras.

Para el análisis de localización de picaduras, se realizó el mismo procedimiento de inmersión que en el análisis de pérdida de peso, en este caso el

tiempo utilizado fue el de 24 horas para analizar el área afectada o donde la localización del ataque es más evidente.

El conteo de las picaduras se hizo conforme la norma ASTM G 46-94 [16], en cuanto a la morfología, la aleación se acerca más al modelo b, que es el modelo elíptico, aunque también muestra algún ataque del tipo horizontal que es el modelo f y corresponde a una orientación microestructural. En el caso del compuesto, el ataque se presenta anisotrópico (angosto y profundo) correspondiente al tipo a. Este último argumento, no contradice los resultados anteriores, solo que este estudio fue orientado específicamente al desarrollo de las picaduras y no al área pasivada, es decir se midieron las picaduras en las zonas muy específicas donde se presentaron. Además, como parte del proceso, a las muestras se les retiraron los óxidos de acuerdo al procedimiento descrito en el procedimiento experimental para el análisis de la pérdida de peso.

En la Tabla 4.5 se aprecia como el compuesto mantiene siempre un mejor comportamiento a la corrosión, con respecto al material monolítico. Esto es importante pues valida los resultados de las pruebas electroquímicas realizadas con anterioridad a estos materiales.

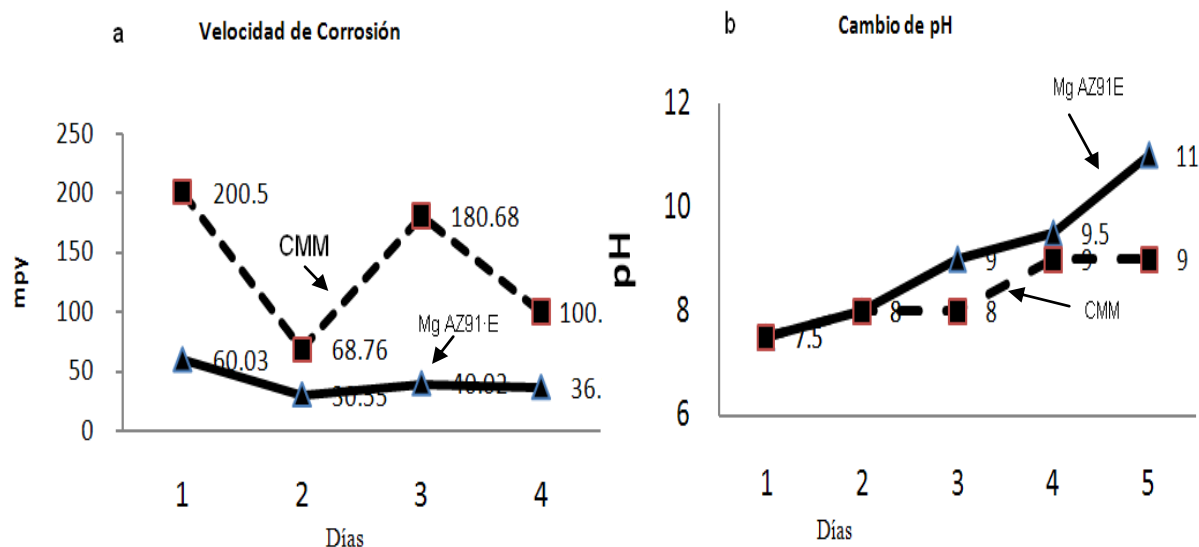


Figura 4.52. Las gráficas muestran: a) la velocidad de corrosión del compuesto y aleación AZ91E y b) el cambio del pH para cada uno de los casos.

Tabla 4.5. Valores de ataque localizado conforme a la norma ASTM G 46-94 [16].

Material	Tiempo (h)	Densidad (m^{-2})	Diámetro (μm)	Profundidad (μm)	Morfología
MgAZ91E	24h	1×10^5	600	1000	Elíptica
MgAZ91E	48 h	5×10^5	1000	1800	Elíptica- horizontal.
MgAZ91E/TiC _p	24 h	3×10^5	250	600	Elíptica-amplia
MgAZ91E/TiC _p	48 h	3×10^5	400	600	Elíptica-amplia

Las Figuras 4.53 y 4.54, muestran las imágenes de microscopio óptico, según la norma ASTM, bajos aumentos. Debido a la naturaleza del microscopio óptico, las imágenes se muestran difusas, sin embargo, se alcanza a notar en la Figura 4.53a) una zona de ataque amplia. Esta imagen corresponde a la aleación inmersa durante 24 horas, mientras que en la Figura 4.53b) se nota el ataque del material compuesto es evidentemente menor.

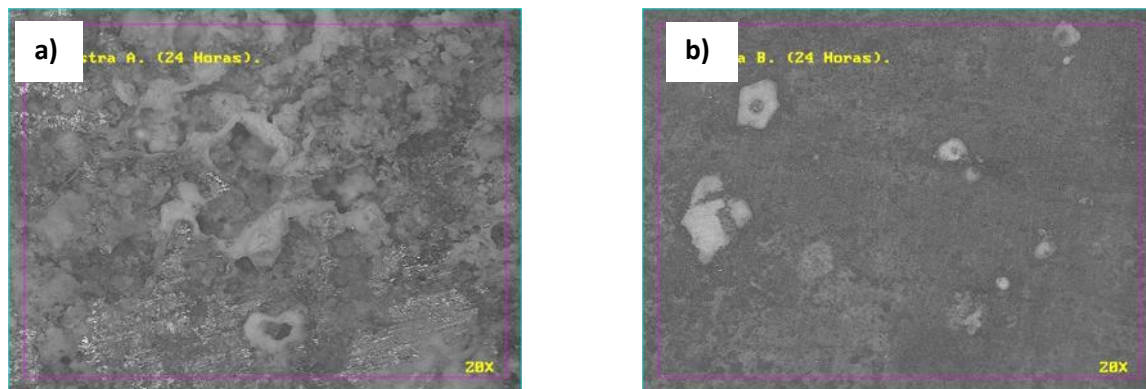


Figura 4.53. Imagen de microscopio óptico de la superficie después de 24 horas de inmersión en solución salina. La muestra a) corresponde a la aleación y la muestra b) al compuesto MgAZ91E/TiC.

Las Figuras 4.54 a y b, muestran el ataque localizado de la aleación y el material compuesto respectivamente. Aún y a pesar de la dificultad para enfocar, se observa la evidente diferencia entre los ataques que sufren ambos materiales.

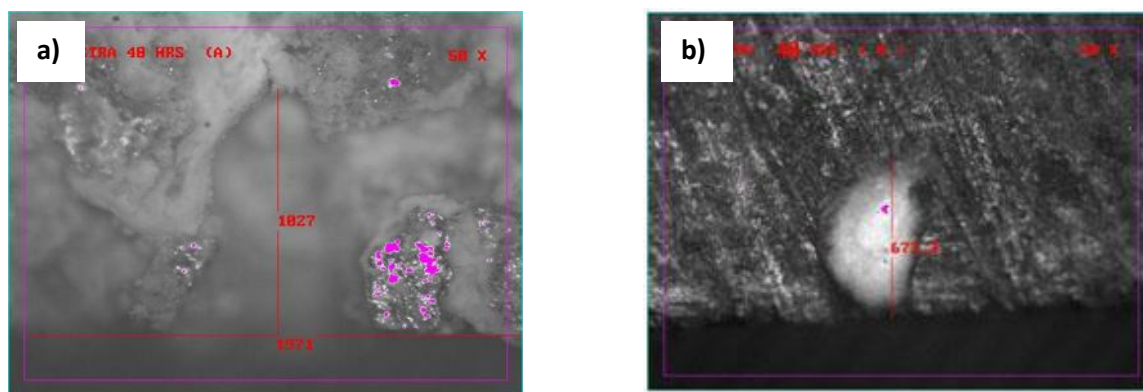


Figura 4.54. Imagen de microscopio óptico de la sección transversal después de permanecer inmersos en solución salina a) aleación AZ91E y b) compuesto. Mg AZ91E/TiC.

4.3.7 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X. Análisis químico superficial.

El análisis superficial de las muestras de la aleación y del compuesto, se analizaron mediante espectroscopia fotoelectrónica de emisión de rayos-X. En la Figura 4.55 se observa el muestreo (survey) de la aleación Z91E sometida a inmersión en la solución acuosa 3.5 % en peso NaCl. Es importante hacer notar que las energías de enlace para el magnesio y para el oxígeno se observan claramente en dicho muestreo, no así en el caso del aluminio, cuya energía no se distingue en esta gráfica. Dicha observación es importante, ya que en EFRX para identificar compuestos formados, se analizan las curvas de cada elemento de forma independiente. La Figura 4.56 representa el muestreo del compuesto reaccionado en la misma solución acuosa, tanto en la Figura 4.55 y 4.56, se pueden observar claramente las señales de Mg1s, O1s y C1s pero no se presenta ningún tipo de señal de algún otro elemento. El caso de la señal Ca2p, ese pico corresponde también a la señal MgKLL de energías Auger, que no son analizadas en el presente trabajo.

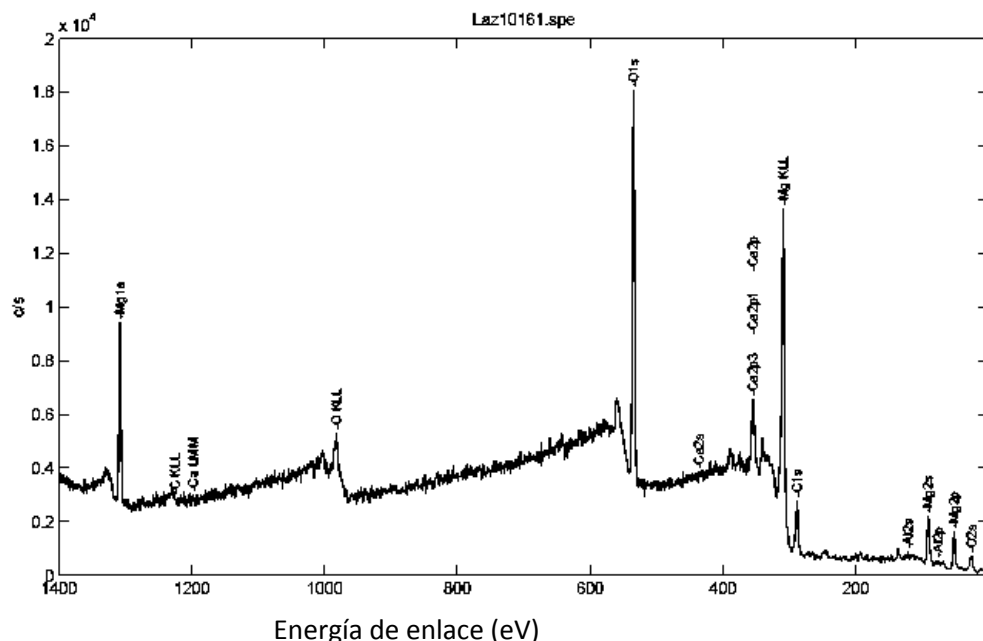


Figura 4.55. Muestreo de EFRX de la aleación reaccionada con la solución acuosa 3.5% en peso NaCl.

Los espectros del compuesto y aleación obtenidos mediante esta técnica presentaron una gran similitud, incluso las muestras inmersas en solución salina de ambos materiales, son muy similares. En el espectro de la imagen 4.56, se señalaron los elementos que se supone podrían ser componentes de la superficie. Sin embargo, dentro de los 10 nm de profundidad de la EFRX es complicado detectar incluso el titanio del compuesto sin atacar, esto se debe a la rápida oxidación del magnesio de la matriz y su tendencia a recubrir la superficie. Esa puede ser la razón por la cual la señal de titanio es muy baja, sin embargo, se analiza la curva del óxido de titanio y aluminio, ya que el hecho de que no aparezcan en el muestreo (survey), no significa que no estén modificando las curvas de oxígeno. De forma más clara: puede ser reportado el Al_2O_3 o el MgAl_2O_4 , si las energías de enlace en la curva del oxígeno coinciden, con las curvas de oxígeno de estos compuestos, aún y cuando las energías del aluminio sean bajas o no se reporten [40, 101-103].

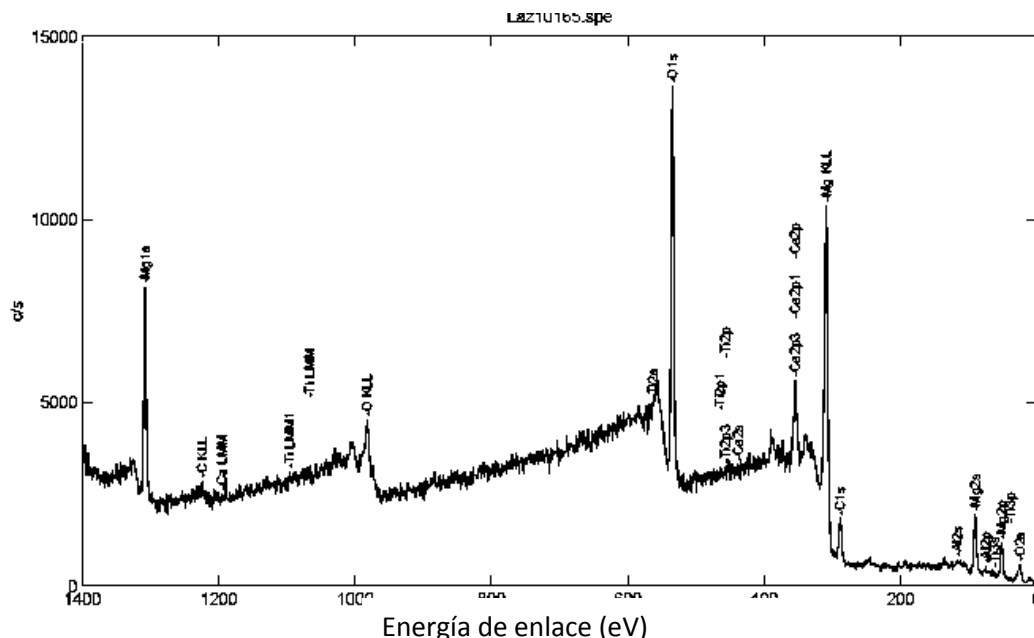


Figura 4.56. Muestreo de EFRX de la superficie del compuesto reaccionada con la solución acuosa 3.5% NaCl.

Las energías de enlace del O1s se muestran en la Figura 4.57. Se observa en la curva a, correspondiente a la aleación sin ataque, una amplitud que tiende a energías por debajo de 531 eV, es decir se vuelve amplia a energías bajas, en cambio la curva b, correspondiente a la aleación inmersa en el agua salada, tiene una amplitud similar a la curva a, solo que es más uniforme; las curvas correspondientes al compuesto tanto pulido, como atacado (c y d respectivamente) presentan menor intensidad y una desviación estándar mayor a las presentadas en las curvas a y b, lo cual es lógico pues el contenido de material metálico es mucho menor en el compuesto que en la aleación. Además, de los reportes presentados anteriormente, se sabe que los óxidos e hidróxidos de magnesio tienden a cubrir la superficie tanto en la aleación como en el compuesto [41, 104].

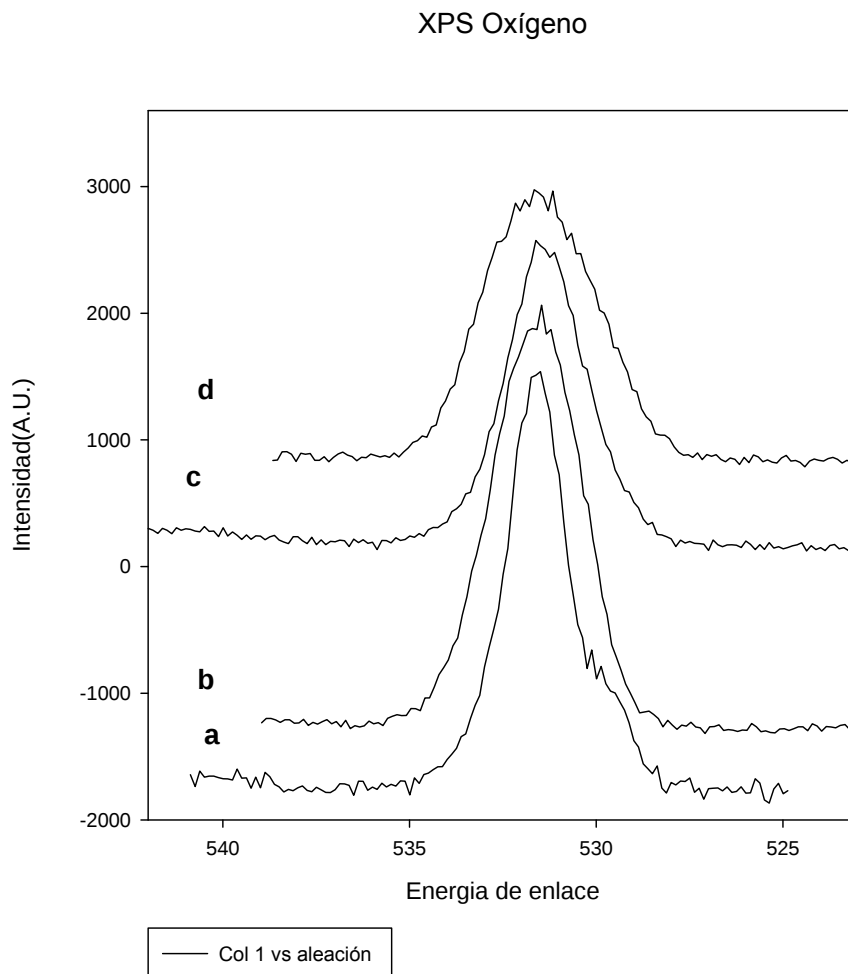


Figura 4.57. Curvas de las energías de enlace del O1s correspondientes a: a) aleación, b) aleación oxidada, c) compuesto, d) compuesto oxidado.

En la Figura 4.58, se analiza las características de la curva O1s de la aleación sin ataque. Se observan los tres picos característicos en los estudios mencionados en la bibliografía de este reporte [38, 40-41, 69, 101-102].

Si bien, hay variaciones leves en los valores de energía de enlace dependiendo la base de datos consultada, de tal modo que esta energía característica puede variar, los intervalos a los cuales se presentan estos, se deben mantener, es decir, en este caso se presentan en 533 para el MgCO_3 , 531 para Mg(OH)_2 y MgO en 529. De tal forma que para todas las curvas la variación es básicamente las cantidades en que se presentan cada uno de los materiales.

En la primera curva correspondiente a la energía O1s se observa una mayor intensidad en el pico correspondiente al $\text{Mg}(\text{OH})_2$, luego sigue un pico a menor energía correspondiente al MgO y en 533 eV la energía correspondiente al MgCO_3

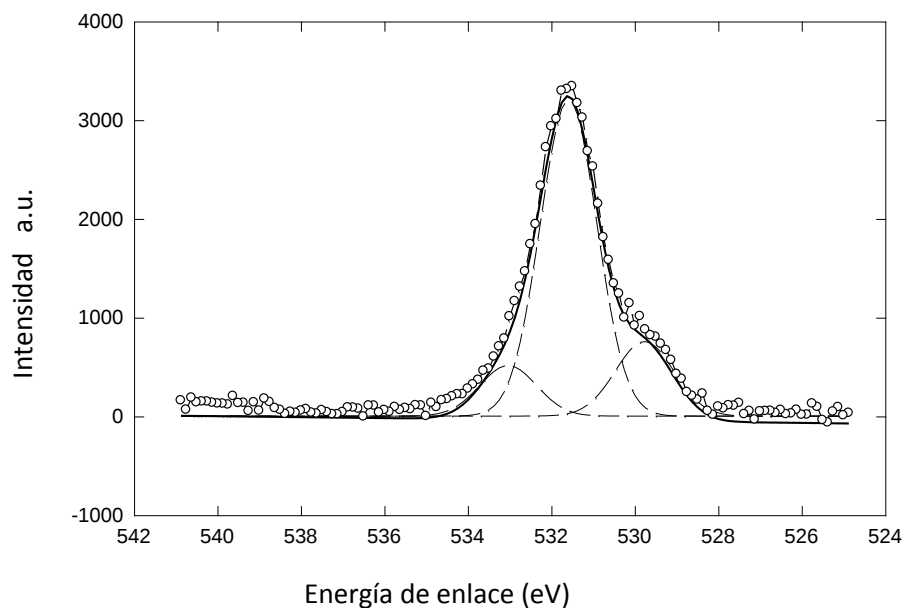


Figura 4.58. Deconvolución de la curva O1s, para la aleación sin reaccionar.

En el análisis de la Figura 4.59, se puede comentar que cuando la aleación es atacada, aumentan las intensidades de los óxidos y de los carbonatos, esto debido a que aumentan los productos de reacción del magnesio y la desviación estándar de la curva obtenida en EFRX es mayor. La formación del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y el contacto con el ambiente y el CO_2 contenido en el mismo, promueven la formación del MgCO_3 en la superficie del material [101].

La Figura 4.60, es muy similar a la de la aleación sin ser oxidada, y corresponde al material compuesto también sin reaccionar con la solución salina. Se observa una desviación estándar baja, y más MgCO_3 , debido a que los materiales compuestos, presentan más óxidos interfaciales generados durante el proceso de fabricación, mismos que se han presentado en el capítulo de análisis microestructural en el presente trabajo. Estos óxidos debido a las razones

mencionadas en el párrafo anterior, forman MgCO_3 y la curva es más amplia con respecto a la de la aleación no corroída.

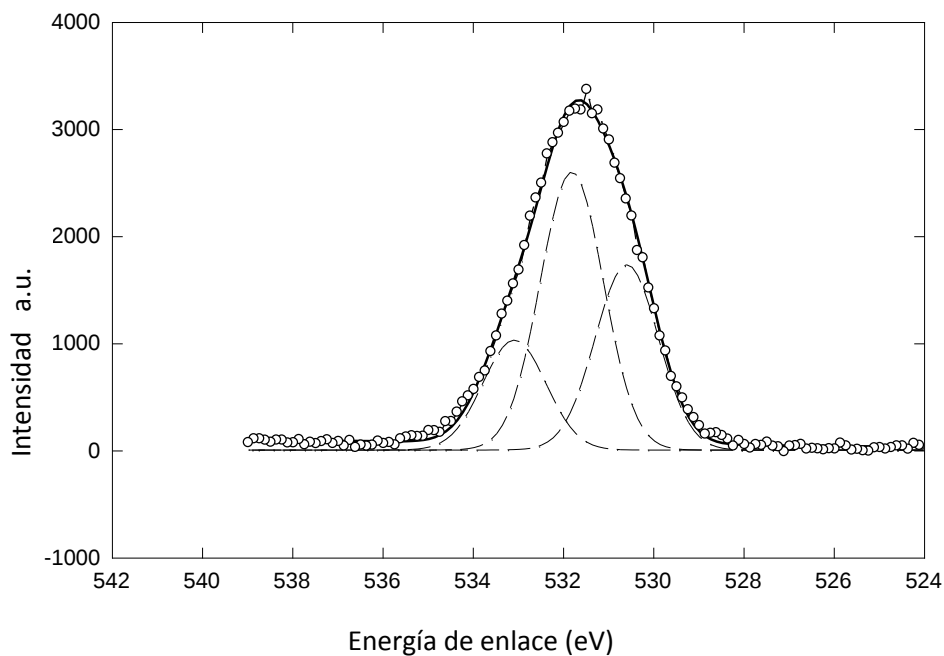


Figura 4.59. Deconvolución de la curva O1s, para la aleación inmersa en solución salina

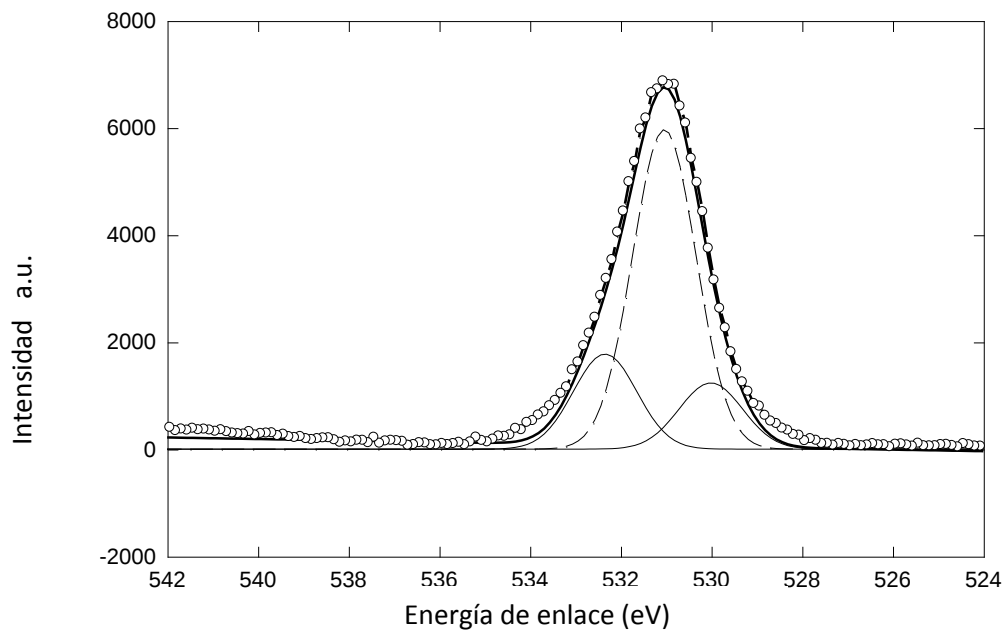


Figura 4.60. Deconvolución de la curva O1s, para el compuesto MgAZ91E/TiC sin reaccionar.

En la Figura 4.61 se observa la energía de enlace del O1s para el compuesto reaccionado con la solución salina. Tal y como se observa en esta curva, la desviación estándar es mayor. En el análisis superficial se observa una curva adicional, esta curva aparece a bajas energías y para esta curva adicional, no se encontró un dato o valor que relacione la energía con este pico. Algunos autores, consideran esta cuarta curva a bajos niveles de energía como efectos de carga de los óxidos de la superficie bajo fotoionización [40, 103-104].

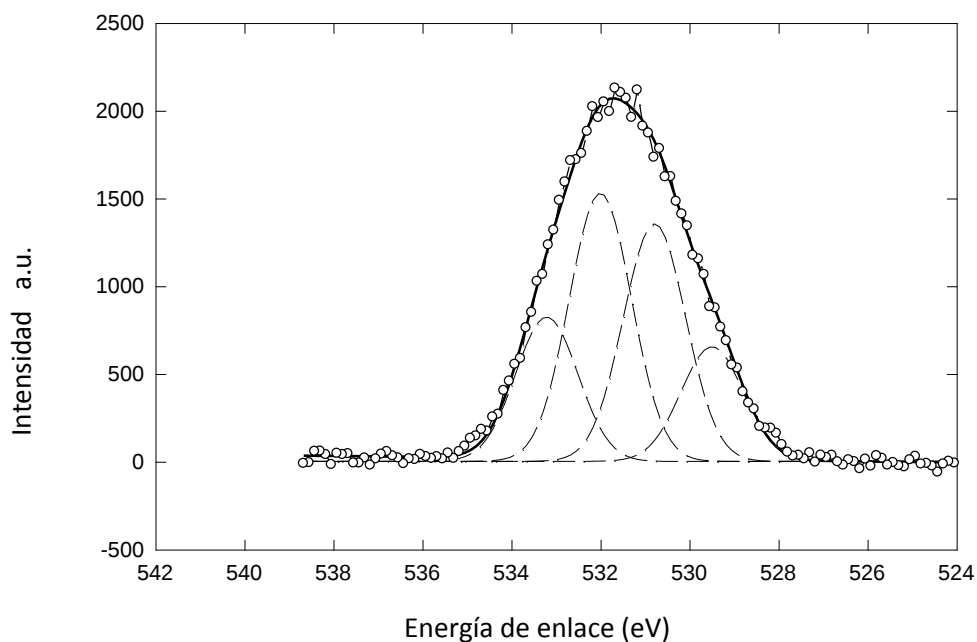


Figura 4.61. Deconvolución de la curva O1s, para el compuesto MgAZ91E/TiC inmerso en solución salina.

4.4 Desgaste por deslizamiento.

4.4.1 Análisis de las curvas de desgaste para la aleación MgAZ91E y el compuesto Mg AZ91E/TiC.

En la Figura 4.62 se presenta el comportamiento al desgaste de la aleación monolítica y el compuesto de matriz de magnesio a una carga de 8 N y usando los 3 discos de acero como contraparte descritos en el capítulo 3. Inicialmente, se aprecia una alta velocidad de desgaste y una pérdida de volumen prácticamente proporcional a la distancia recorrida. A distancias mayores de los 2000 metros se

presenta una ligera variación en la velocidad de desgaste. Esto lo podemos relacionar con un primer comportamiento abrasivo, para luego convertirse en adhesivo. El cambio de la velocidad de desgaste puede ser atribuido a la adhesión de material al disco (contraparte), este material adherido consiste principalmente de óxidos de magnesio así como partículas de carburo de titanio que siguen desgastando el material a pesar de que los óxidos formados pueden lubricar el sistema.

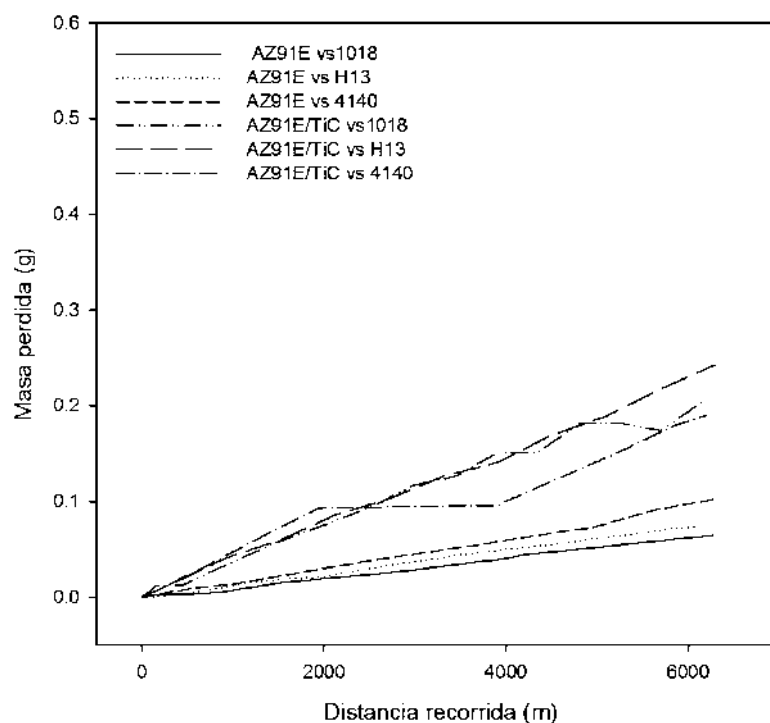


Figura 4.62. Curvas de desgaste de la aleación monolítica y compuesto $MgAZ91E/TiC_p$, contra distancia recorrida a 0.5 m/s y carga de 8 N.

La Figura 4.63 muestra el desgaste al aumentar la carga de 8N a 12 N, se pudo observar, que la velocidad de desgaste en el caso del material compuesto aumentó casi el doble. Sin embargo, el mecanismo es similar a los mostrados a 8N de carga, un desgaste proporcional a la distancia recorrida que se presenta en la primera etapa de la prueba y variaciones arriba de los 2000 m.

En cuanto a los mecanismos presentados, al analizar a detalle las gráficas de desgaste contra diferentes contrapartes y a dos cargas diferentes, se nota

claramente el mecanismo abrasivo en la primera etapa del recorrido, éste se reconoce porque se presenta como un desgaste proporcional a la distancia recorrida. Sin embargo, en prácticamente todas las curvas de desgaste se presentan variaciones en las rectas que demuestran cambios en las velocidades de desgaste, relacionadas con la formación de una capa de óxidos. En el caso de la aleación monolítica, esta capa de óxidos es bastante delgada y no se forma sobre el disco o contraparte, solamente sobre el pin lo cual disminuye el desgaste del material de prueba.

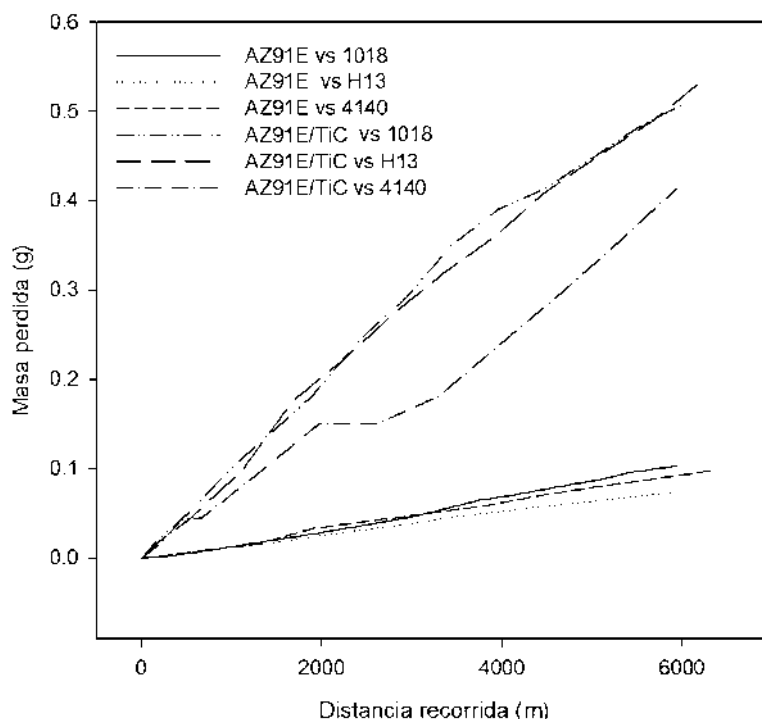


Figura 4.63. Curvas de desgaste de la aleación monolítica y compuesto MgAZ91E/TiC_p, contra distancia recorrida a 0.5 m/s y carga de 12 N.

El mecanismo abrasivo del compuesto presenta cambios marcados de velocidad de desgaste, esto puede indentificarse en las mesetas en las curvas de desgaste, sobre todo con la superficie del acero AISI 4140, donde hay formación de óxido y lubricación del sistema por reacción triboquímica. En la Figura 4.63, se observa la diferencia de desgaste del material compuesto y la aleación mucho más marcada, es decir, hay un aumento considerable en el desgaste del compuesto, relacionado con la ruptura de los óxido de la reacción triboquímica y

además en el caso del acero AISI H13, hay indicios de fatiga superficial, que genera grietas por debajo de la superficie, y por lo tanto, aumenta considerablemente la pérdida de material.

Los análisis de las las velocidades de desgaste a 8 N de carga aplicada se muestran en la gráfica de la Figura 4.64. se puede observar que en los primeros 500 metros en general se observa un desgaste intenso y a partir de los 1000 m, existe una zona de estabilidad que concuerda con la gráfica mostrada en la Figura 4.62. Tanto el compuesto como la aleación presentan comportamientos similares a 8 N con las diferentes contrapartes, solo el caso del compuesto contra el acero AISI4140 presenta una disminución pronunciada de la velocidad de desgaste arriba de los 3000 metros para comportarse exactamente igual que la aleación monolítica contra el mismo acero AISI 4140. La disminución en la velocidad de desgaste mencionada se puede observar en la Figura 4.62 donde el material compuesto presenta una zona donde se detiene la pérdida de masa entre 2000 y 4000 m.

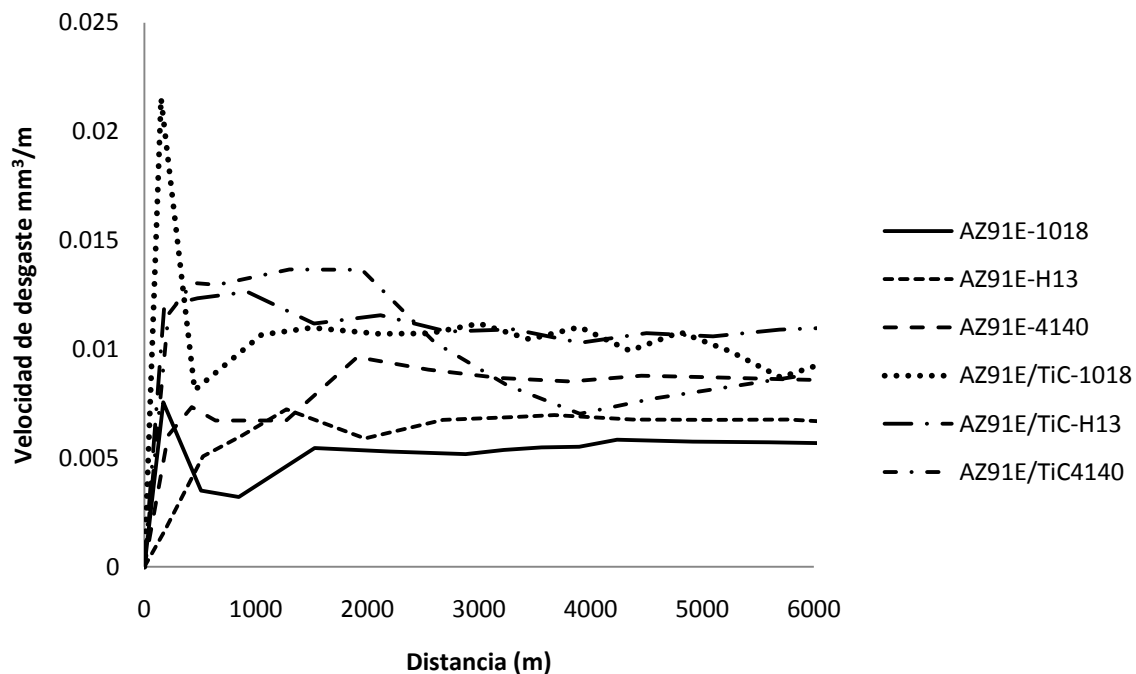


Figura 4.64. velocidad de desgaste de la aleación AZ91E y del compuesto MgAZ91E/TiC contra 3 las contrapartes diferentes a 8 N de carga.

Por otro lado, la gráfica de la Figura 4.65, muestra claramente el efecto de la carga sobre el comportamiento al desgaste del material compuesto, ya que se observan una diferencia bastante amplia entre las velocidades de desgaste de la aleación monolítica y el material compuesto al aumentar la carga de 8 N a 12 N. Sin embargo, de igual manera que a 8 N el comportamiento del compuesto presenta una disminución de la velocidad de desgaste por encima de los 2000 metros. Aunque en este caso, si hay una diferencia considerable en el desgaste en relación al presentado por la aleación AZ91E contra el acero AISI 4140.

Este comportamiento, es típico en los tribosistemas donde la formación de productos triboquímicos presentan una lubricación eficiente en el sistema. Kumar y colaboradores [45, 105] presentan un trabajo donde se observa que al aumentar la carga los materiales compuestos presentan una disminución considerable en su pérdida de material en pruebas de desgaste, esto en comparación con la aleación monolítica.

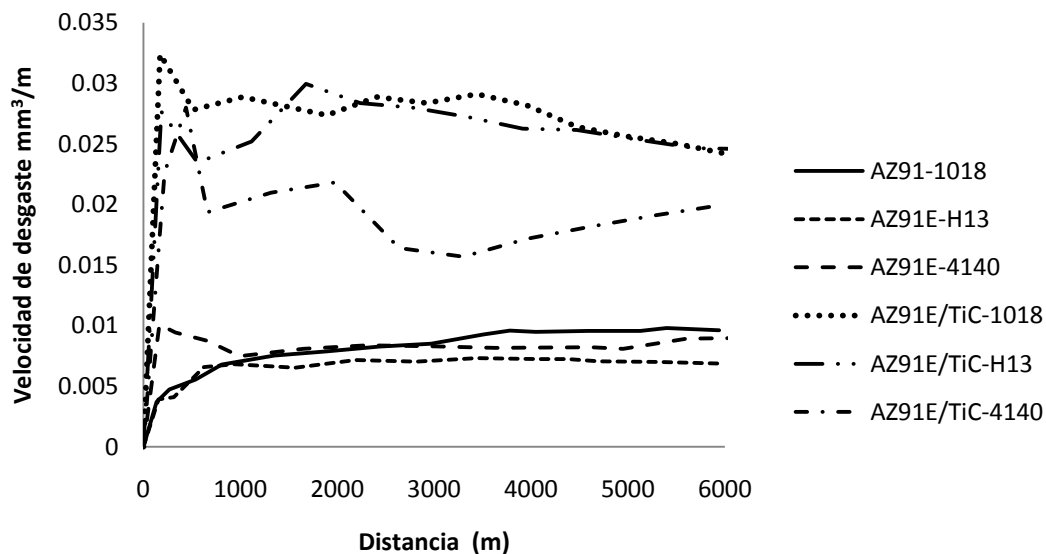


Figura 4.65 velocidad de desgaste de la aleación MgAZ91E y del compuesto MgAZ91E/TiC contra las 3 contrapartes diferentes a 12 N de carga.

La gráfica de la Figura 4.66 muestra el efecto de la carga en los materiales de estudio, se observa que al aumentar la carga, el compuesto experimenta un aumento importante en la velocidad de desgaste. A una carga de 8 N la diferencia en la velocidad del desgaste entre el compuesto y aleación es mucho menor en promedio a la registrada a 12 N. También, se observa que contrario a lo que se esperaría según el principio de Archard [81], al aumentar la dureza de la contraparte, esto es al desgastar el compuesto a 12 N de carga contra la superficie del acero 4140, la velocidad de desgaste del compuesto tiende a disminuir. Sin embargo, un análisis de la gráfica de la Figura 4.63 muestra que al final del recorrido, hay un aumento súbito en el volumen perdido del compuesto contra el acero 4140, este aumento no se registra en las gráficas de velocidad de desgaste; la razón es que la velocidad de desgaste presentada en la Figura 4.66 corresponde a la zona de estabilidad, es decir los primeros 4000 metros en promedio, al igual que se calcula del coeficiente de Archard [81].

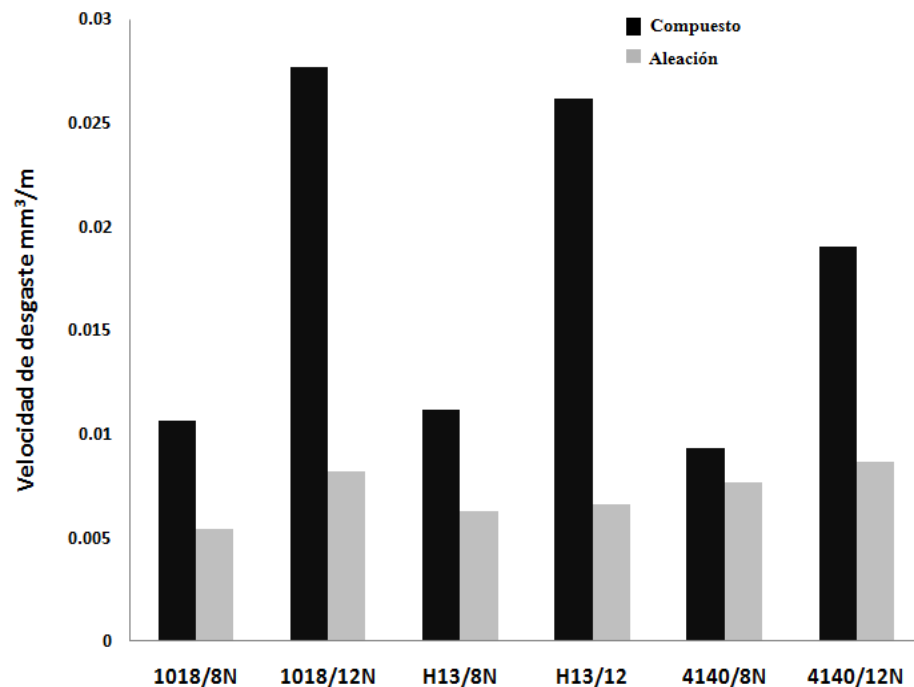


Figura 4.66. Gráfica de velocidad de desgaste de los primeros 4000 m del compuesto y la aleación monolítica contra las diferentes contrapartes a las dos cargas utilizadas

4.4.2 Huellas de desgaste.

La Figura 4.67 muestra las huellas de desgaste de la aleación Mg AZ91E cuando se usa como contraparte el acero AISI H13 y AISI 4140. Las huellas son similares para las dos cargas y 3 contrapartes usadas en este estudio. La imagen muestra claramente la combinación de los tres mecanismos que se presentan durante el proceso, la adhesión y en su mayor parte abrasión, observada en las líneas oscuras que son pruebas evidentes de microcorte. Las zonas claras están relacionadas con el óxido de magnesio de la reacción triboquímica que lubrica el sistema en algunas etapas del ensayo.

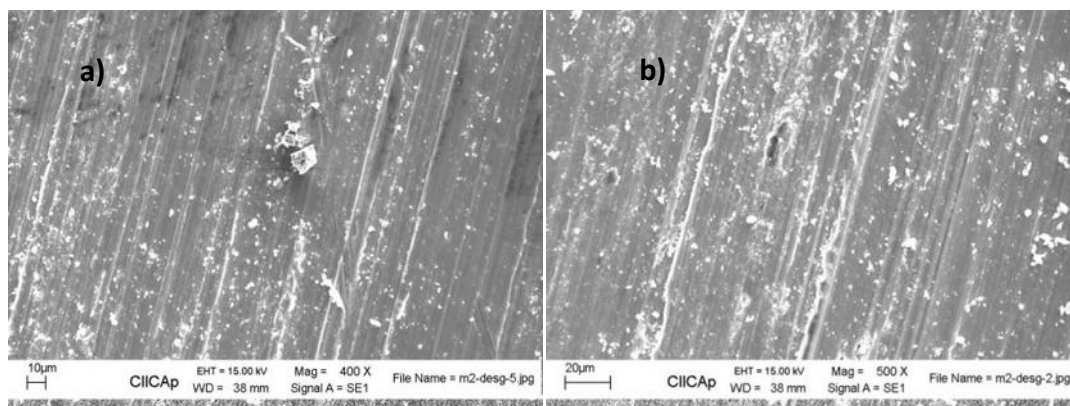


Figura. 4.67. Imagen de MEB de la huella de desgaste de la aleación AZ91E, a) contra el acero AISI H13, b) contra el acero AISI 4140. Con 8 N de carga a 0.5 m/seg.

La formación de una capa de óxidos, no significa precisamente una disminución notoria del desgaste, esto se muestra en las Figuras 4.62 y 4.63, al analizar cuidadosamente estas gráficas se observa que con varias de las contrapartes se muestran zonas de disminución de velocidad, debido a productos triboquímicos que se analizarán a detalle mas adelante. Estos exhiben una consistencia gruesa y frágil, y que con el deslizamiento prolongado se rompen para continuar con el desgaste a una velocidad considerablemente alta. El caso más obvio se presenta en la Figura 4.63, donde el compuesto desgastado contra el acero AISI 4140 con 12N de carga, presenta una zona muy clara de estabilidad

entre 2000 y 3000 metros y después de los 3000 m ocurre el rompimiento de esta capa de óxidos o de productos de desgaste conocida como capa mezclada mecánicamente (MML, mechanically mixed layer). En general, los tribosistemas donde se estudia el compuesto contiene una capa mezclada mecánicamente que contiene óxidos de magnesio y partículas de carburo de titanio desprendidas del compuesto, estas partículas además de provocar la abrasión y disminuir la adhesión de esta capa, son la principal causa del incremento súbito de la velocidad de desgaste.

En la Figura 4.68 se observan las huellas de desgaste del compuesto contra el acero AISI 1018. Se pueden apreciar rayas paralelas en la superficie, que son efectos típicos de desgaste abrasivo. En la Figura 4.68b) se muestran 2 zonas, en la zona 1 se observa una zona de acumulación de productos de reacción triboquímica y en la zona 2 un tipo de desgaste abrasivo [48].

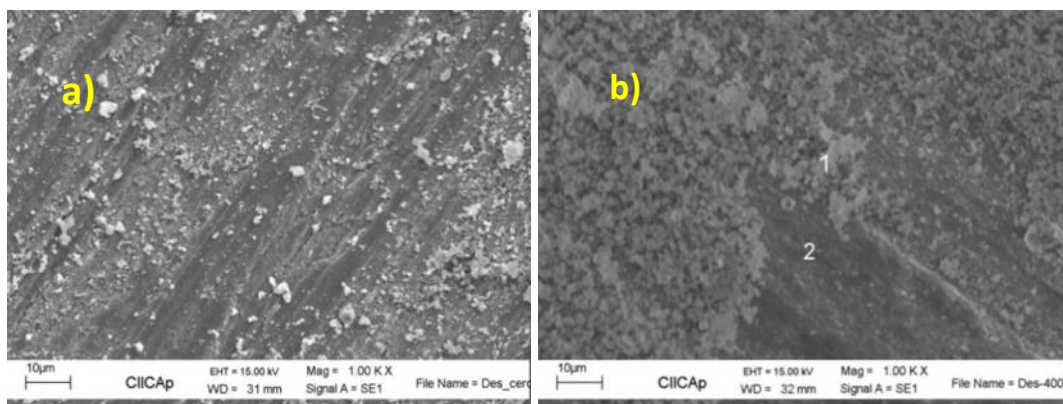


Figura 4.68. Imagen por MEB a 1000x del compuesto desgastado contra el acero AISI 1018, a) con 8N y b) con 12N de carga

La imagen obtenida mediante microscopía electrónica de barrido en la Figura 4.69a muestra la morfología del desgaste, se puede observar desprendimiento de algunas partículas de carburo de titanio, esto posiblemente se deba a algún defecto en la síntesis y la fatiga superficial que puede presentarse en el desgaste con el acero AISI H-13. La imagen por MEB de la Figura 4.69b

muestra la huella del desgaste de la probeta del compuesto después de 6 km de recorrido. Se observan huellas claras de adherencia.

El desgaste en el compuesto contra el acero AISI 4140 como contraparte, presenta también huellas de mecanismos de abrasión y adhesión, la Figura 4.70 a y b, corresponden al compuesto deslizado contra el acero AISI 4140 a cargas de 8 y 12 N, en esta huella es donde se observa el ejemplo más claro de la degradación del compuesto en las pruebas de deslizamiento, ya que se observa claramente un desprendimiento y una textura granular de los compuestos. En el caso de la carga de 12 N, se advierte un mayor ataque y más signos de adherencia, debido al aumento de la carga.

Al analizar los mecanismos de desgaste que se presentan en los materiales compuestos a diferentes velocidades de deslizamiento, se deben tomar en cuenta muchas consideraciones.

En el caso de los compuestos, no hay uniformidad de criterios ya que los autores citados como referencia en este trabajo, varían de manera drástica sus conclusiones [48-51], ya que la misma preparación del compuesto, arroja diferentes resultados para una misma prueba de desgaste. Por otro lado, existen diferentes pruebas de desgaste, que varían velocidades, cargas, distancias etc. Por lo tanto, debe considerarse el hecho que cada prueba intenta simular de manera más cercana posible el tribosistema en el cual el material de estudio desempeñará su función (o posible función según sea el caso).

Sin embargo, considerando que en general el material compuesto fabricado en este proyecto, sigue un método de síntesis que ha demostrado ser más susceptible al desgaste que los fabricados por otros métodos, también, se ha comprobado que un material duro no es precisamente más resistente al desgaste, como lo establece la ley de Archard para un desgaste adhesivo [48-49, 81].

Tanto el efecto de la porosidad y en un momento dado, la presencia en el tribosistema de una abrasión de 3 cuerpos, genera un aumento en la velocidad de desgaste de un material, más aún, si consideramos la diferencia de las durezas de la matriz y el refuerzo [59].

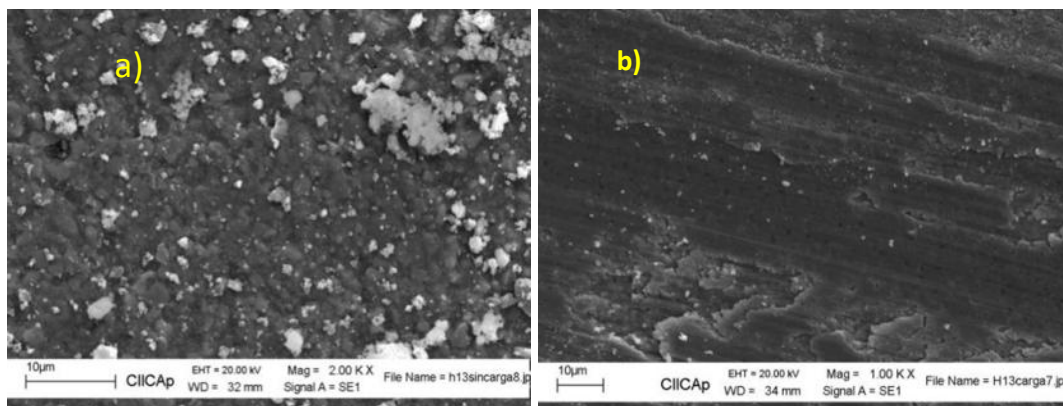


Figura 4.69. Huella de desgaste del compuesto contra una superficie de acero AISI H13. a) con 8N y b) con 12N de carga

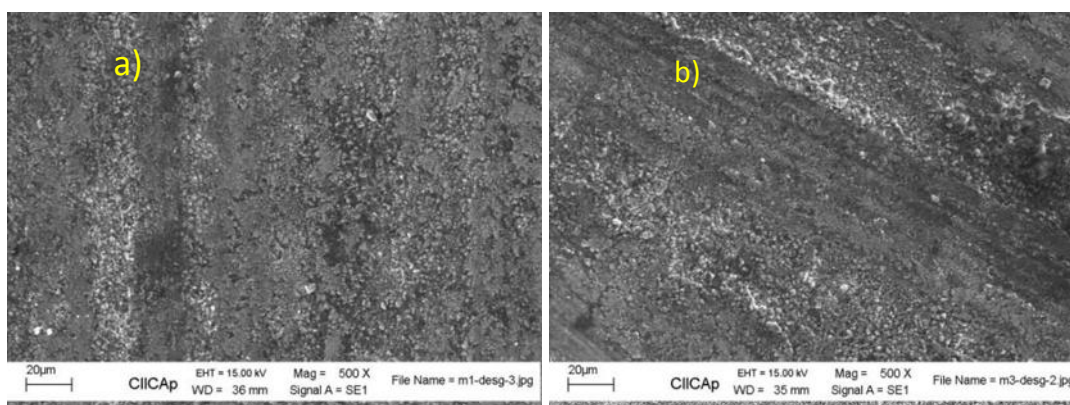


Figura 4.70. Imagen obtenida por MEB a 500x compuesto MgAZ91E/TiC desgastado contra el acero 4140, a) con 8N y b) con 12N de carga

En la Figura 4.71 se muestra la imagen de microscopio óptico la huella de desgaste en los discos de acero utilizados como contraparte, en este caso es el acero AISI 1018 donde puede observarse que en general al aumentar las cargas hay mas adhesión del compuesto en la superficie de los discos. En la Figura 4.71b, se observa como al aumentar la carga de 8 a 12 N hay mas material adherido a la superficie.

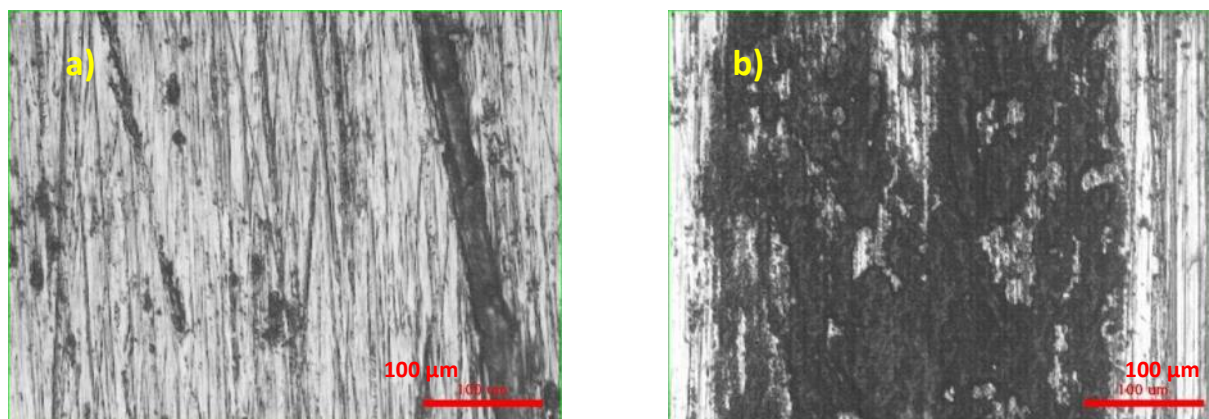


Figura 4.71. Huella de desgaste obtenida mediante microscopia óptica del compuesto en el acero AISI 1018, a) 8N y b) 12N.

El desgaste acelerado presentado por el material compuesto durante el proceso de deslizamiento, sobre todo cuando se utilizó una carga de 12 N, se puede atribuir a fenómenos como una adhesión inadecuada entre el refuerzo de carburo de titanio y la matriz de la aleación de magnesio y a un volumen mayor al crítico de la interfase. Estos fenómenos facilitan el desprendimiento y fractura de partículas de refuerzo, provocando una abrasión de tres cuerpos en el tribosistema, mismo que aumenta la velocidad de desgaste. El volumen de la interfase y los productos de reacción se estudiaron mediante microscopia electrónica de transmisión y barrido de emisión de campo. Como se mencionó en los antecedentes fue necesario definir el crecimiento de la matriz una vez solidificada; su orientación, su dimensión y los productos formados durante las reacciones que se ven favorecidas por la temperatura y el tiempo que permanecen en contacto la matriz líquida y el refuerzo para dar una explicación más completa del comportamiento que tiene este material tanto en las pruebas de corrosión como de desgaste, debido a que las características de la interfase están ligadas intimamente al comportamiento mecánico de los materiales compuestos [8, 65].

4.4.3 Análisis de los productos de desgaste.

El espectro de difracción de rayos-X mostrado en la Figura 4.72, permite confirmar la formación de productos de reacción que contienen MgO, lo cual se atribuye a las reacciones químicas provocadas por las temperaturas alcanzadas durante la prueba de deslizamiento del material compuesto sobre la contraparte de acero. Se muestra básicamente el desprendimiento de partículas de refuerzo, magnesio metálico, óxido de magnesio y pequeñas cantidades de metal del disco. Debido a la alta reactividad del magnesio y a su baja dureza no hay desprendimiento considerable del metal de la contraparte, por lo tanto es el magnesio que debido a las temperaturas de la prueba reacciona con el oxígeno para formar el MgO.

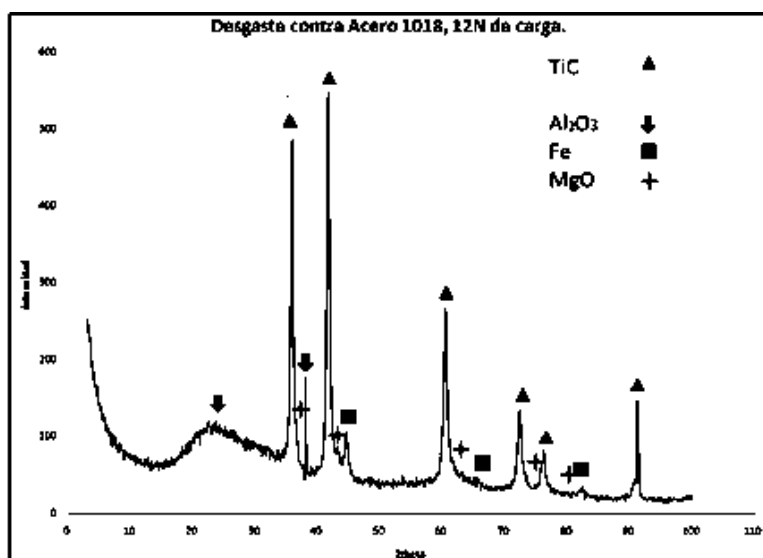


Figura 4.72. Patrón de difracción de los productos de desgaste de la prueba del compuesto contra el acero AISI 1018, 8N de carga y 0.5m/s de velocidad.

La Figura 4.73 muestra el difractograma del producto de la degradación de la prueba. En los patrones de difracción se observa solamente los resultados del análisis de los productos de desgaste de las contrapartes AISI 1018 sin carga y el AISI 4140 con carga, ya que son las condiciones de menor y mayor agresividad,

respectivamente. Como puede verse no hay variación notoria en la formación de productos de desgaste. Esto se debe a la capa delgada de óxido de magnesio que se forma como capa mezclada mecánicamente (MML), que es su equivalente a una capa pasiva en los procesos de corrosión.

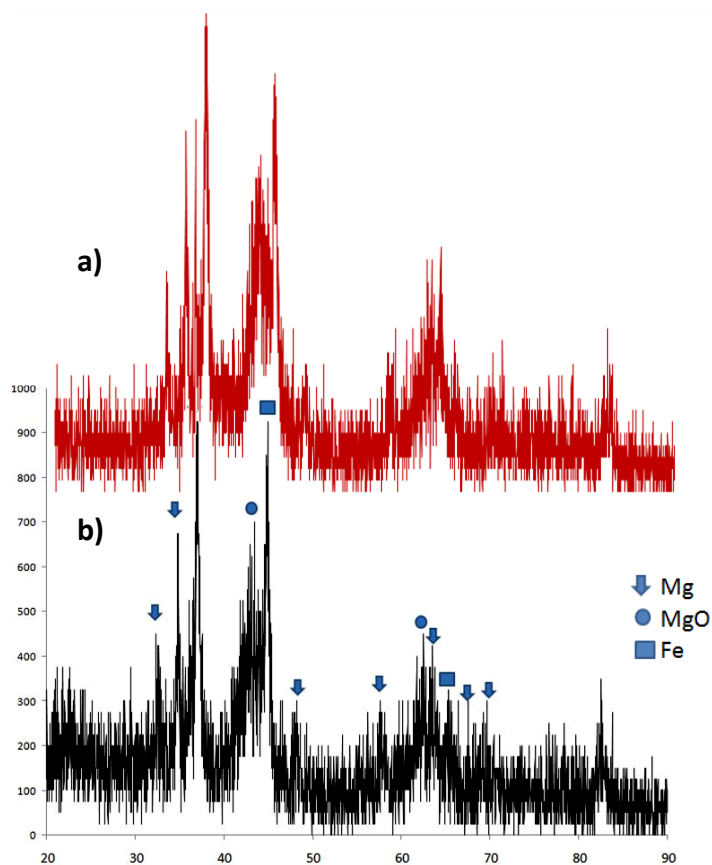


Figura 4.73. Patrón de difracción de los productos de desgaste de la aleación AZ91E, a) contra el acero AISI 1018 y b) contra el acero AISI 4140.

4.4.4 Cálculos de desgaste.

La velocidad de desgaste mostrada en las pendientes de las curvas de las Figuras 4.62 y 4.63 están definidas por la zona recta y el ajuste que se hace de las mediciones experimentales. En la Tabla 4.4 se muestran, los valores de los análisis de las curvas de desgaste con las dos cargas utilizadas, y los tres diferentes aceros utilizados como contrapartes. Como se esperaba, el factor de

desgaste de los compuestos y la aleación resultó mayor al aumentar la carga de 8 a 12 N.

Las muestras sometidas a una carga de 8 N presentan un factor de desgaste menor y proporcional. Es importante señalar que el factor de desgaste en el material compuesto decrece en promedio 58% cuando la carga cambia de 12 a 8 N, mientras que en la aleación la disminución es en promedio del 21 % cuando se disminuye la carga, lo cual indica la fuerte dependencia de la carga aplicada en el caso del desgaste del material compuesto MgAZ91E/TiC. Los resultados en la Tabla 4.6 muestran que el material podría trabajar favorablemente sobre acero AISI 4140, ya que en todos los casos el deslizamiento de los materiales contra este acero, presentan las menores variaciones de valores de desgaste

Tabla 4.6. Factor de desgaste para la aleación Mg AZ91E y el material compuesto MgAZ91E/TiC a las diferentes condiciones de desgaste.

Material	Factor de desgaste [g/m]					
	Acero AISI 1018		Acero AISI H13		Acero AISI 4140	
	8N	12 N	8N	12 N	8N	12 N
	Carga	Carga	Carga	Carga	Carga	Carga
Mg AZ91	2.05×10^{-6}	1.35×10^{-5}	2.32×10^{-6}	1.25×10^{-5}	1.74×10^{-6}	8.15×10^{-6}
Mg AZ91/TiCp	5.18×10^{-6}	3.03×10^{-5}	1.84×10^{-5}	7.91×10^{-5}	1.27×10^{-5}	9.67×10^{-5}

Aunque en algunos casos, no se considera la dureza del material e incluso de la contraparte como un factor determinante en la resistencia al desgaste, [82, 105], en general el comportamiento al desgaste de un material se relaciona intrínsecamente con la dureza. Es por eso, que es importante considerar la dureza del refuerzo y del material compuesto dentro de las condiciones experimentales. Ya que utilizando estos datos, además de la velocidad del disco, tamaño de la muestra y carga aplicada se puede utilizar el modelo de Sarkar para calcular el coeficiente de fricción[106-107]. Por otro lado, también se puede calcular mediante el uso de una celda de carga que define la fuerza tangencial. La

Tabla 4.7 muestra los coeficientes de fricción para las diferentes condiciones de prueba, donde se puede ver que el coeficiente es del orden de 10^{-8} para el compuesto y de 10^{-9} para la aleación, indicando que hay una variación en el coeficiente con el aumento de la carga aplicada de 8N a 12 N. Estos resultados sugieren también que las muestras desgastadas contra el acero AISI 4140 presentan un mejor comportamiento al desgaste comparado con los aceros H13 y AISI 1018 utilizados como contrapartes. Así, el proceso de deslizamiento de la aleación y el compuesto contra los aceros provoca una severa disminución en la cara de la probeta en al interfase probeta-contraparte, de modo que esto da lugar a una elevada fricción en los tribosistemas del material compuesto MgAZ91E/TiC. El análisis de las Tablas 4.6 y 4.7 deja en claro que al aumentar la carga normal aplicada a las muestras provoca un efecto evidente en el aumento en el coeficiente de fricción. Lo anterior se puede comprobar si se observa el valor del coeficiente del compuesto contra el acero AISI 4140 a 8N y 12 N de carga donde el cambio es más notorio y está relacionado con el desprendimiento de material durante la prueba.

Tabla 4.7. Coeficiente de fricción para la aleación AZ91E y el material compuesto MgAZ91E/TiC a las diferentes condiciones de desgaste.

Material	Coeficiente de Fricción					
	Acero 1018		Acero H13		Acero 4140	
	8N	12N	8N	12N	8N	12N
	Carga	Carga	Carga	Carga	Carga	Carga
MgAZ91E	2.72×10^{-9}	5.5×10^{-9}	2.66×10^{-9}	2.81×10^{-9}	1.19×10^{-9}	5.7×10^{-9}
MgAZ91/TiCp	1.12×10^{-8}	2.95×10^{-8}	1.16×10^{-8}	5.01×10^{-8}	2.51×10^{-9}	1.27×10^{-8}

V CONCLUSIONES.

- El tiempo óptimo para infiltración de las preformas de TiC fue de 12 minutos a una temperatura de 950°C.
- La dureza y módulo de elasticidad reales del material compuesto MgAZ91/TiC fueron semejantes en magnitud a los compósitos similares fabricados anteriormente y a las calculadas teóricamente de acuerdo a la regla de las fases y utilizando el modelo de Halpin- Tsai.
- La interfase formada en los compuestos es básicamente MgO y presenta un espesor de 200 nm en promedio.
- Los productos interfaciales presentan características de policristalinidad y no presentan una orientación definida, además de una primera capa de producto interfacial amorfo de aproximadamente en la zona adyacente al refuerzo.
- El tipo de corrosión en el material compósito es uniforme. En la aleación monolítica se presentó un ataque claramente localizado.
- En las pruebas electroquímicas, se demostró que el CMM, presenta una intensidad de corrosión menor que aleación monolítica, en un orden de magnitud y un potencial más positivo
- El control de la reacción electroquímica en la aleación monolítica es una combinación de transferencia de carga y adsorción. Mientras que en los compuestos el control de la reacción es por difusión.

- Las pruebas de inmersión mostraron que el compuesto sufre menor ataque corrosivo que la aleación Mg AZ91E y en ambos casos, el tipo de ataque es inicialmente localizado y tiende a ser general. En la aleación se formaron picaduras mas agudas, mientras que en el compuesto sufre más bien desprendimiento de material tipo “laminar”. Se identificó que el producto de corrosión adherido a la superficie es básicamente $Mg(OH)_2$.
- Las pérdidas por desgaste de material son prácticamente proporcionales a la distancia recorrida durante todo el transcurso de la prueba, salvo el caso de 8 N contra el acero 1018, donde el desgaste es más variable con respecto a la distancia recorrida.
- El compuesto presenta mayor susceptibilidad al desgaste al aumentar la carga, esto debido al débil enlace interfacial de la matriz y el compuesto.
- El mecanismo de desgaste principal en los sistemas estudiados es por abrasión, seguido por adhesión y reacción triboquímica (formación de óxidos), excepto en el de cargas de 8N contra el acero AISI H-13, el cual presenta notorio daño por fatiga superficial.

Referencias Bibliográficas.

- 1.-** D.D.L. Chung, "Applied Materials Science: Applications of Engineering Materials in Structural, Electronics, Thermal, and Other Industries" Buffalo, USA, State University of New York, 2001.
- 2.-** K.K. Chawla "Ceramic Matrix Composites" 1993, Chapman & Hall, ISBN 36740-8, Hardback, . Materials & Design, 1995. 16(2): Pag. 119-120.
- 3.-** D.R. Askeland, "Ciencia e Ingeniería de los Materiales" 3ª Ed, Ed. I.T. Ediciones, 2003.
- 4.-** G.R. Blackwell, "The Electronic Packaging Handbook". Ed. C.P. LLC. 2000.
- 5.-** O. Beffort, "Metal Matrix Composites (MMC'S) Properties, Applications and Machining", in 6 Internationales IWF- Kolloquium, EMPA: Egerkingen, CH. 2002.
- 6.-** S. Naher, D. Brabazon, and L. Looney, "Development and Assessment of a New Quick Quench Stir Caster Design for the Production of Metal Matrix Composites" Journal of Materials Processing Technology, 2005. 166(3): Pag. 430-439.
- 7.-** A. Contreras, "Fabricación y Estudio Cinético de Materiales Compuestos de Matriz Metálica Al-Cux y Al-Mgx Reforzados con TiC: Mojabilidad e Infiltración", Facultad de Ciencias Químicas, UNAM: México, DF. 2002.
- 8.-** A. Contreras, C.A. Leon,R.A.L Drew, E. Bedolla., "Wettability and Spreading Kinetics of Al and Mg on TiC", Scripta Materialia 2003. 48: Pag. 1625-1630.
- 9.-** F.U. Rehman, S. Fox,H.M. Flower , D.R.F. West , "Mechanical Behavior of Composites Based Magnesium". Journal Material Science, 1994. 29: Pag. 1636.-1641.
- 10.-** J. Hack, R. Page, and G. Leverant, "Tensile and Fatigue Behavior of Aluminum Oxide Fiber Reinforced Magnesium Composites: Part I. Fiber Fraction and Orientation", Metallurgical and Materials Transactions A, 1984. 15(7): Pag. 1389-1396.
- 11.-** M. Zheng, K. Wu, and C. Yao, "Effect of Interfacial Reaction on Mechanical Behavior of SiCw/AZ91 Magnesium Matrix Composites". Materials Science and Engineering A, 2001. 318(1-2): Pag. 50-56.
- 12.-** M. Zheng, K. Wu , C. Yao, T. Sato, H. Tezuka, A. Kamio, D. X. Li, "Interfacial Bond Between Sicw and Mg in Squeeze Cast SiCw/Mg Composites", Materials Letters, 1999. 41(2): Pag. 57-62.
- 13.-** T.W. Clyne, "Thermal and Electrical Conduction in MMCs", Metal Matrix Composites Vol. 3. 2000: Eds. Amsterdam:Elsevier. Pag. 447-468.
- 14.-** E.A. Brandes, and G.B. Brook, Eds. "Smithells Light Metals Handbook" B. H., 1998.
- 15.-** C. A. León , Y Arroyo, E. Bedolla, E. A. Aguilar, R. A. L. Drew "Properties of AlN-Based Magnesium-Matrix Composites Produced by Pressureless Infiltration", MATERIALS SCIENCE FORUM, 2006, 509: Pag. 105-110.
- 16.-** L.J. Korb, and D.L. Olson, Eds. "ASM Handbook", Ed. ASM. Vol. 13. 1992.

- 17.-** X. Zhang, and R.A.L. Drew, C. Leon, "Processing and Microstructural Development of Squeeze Cast Magnesium Alloy AJ52/Al₂O_{3f} Composites", in *VI International Conference on Composites and Materials*, Editor Mexico, 2003, Pag. 136-144.
- 18.-** J.H. Hsieh, and C.G. Chao, "Effect of Magnesium on Mechanical Properties of Al₂O₃/AlZnMgCu Metal Matrix Composites Formed by Squeeze Casting", *Materials Science and Engineering A*, 1996. 212(1), Pag. 102-107.
- 19.-** A. Luo, "Processing, Microstructure, and Mechanical Behavior of Cast Magnesium Metal Matrix Composites", *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1995. 26(9): Pag. 2445-2455.
- 20.-** C. Da Costa L. Velazco C. Torralba M. Jose, "Materiales Compuestos de Matriz Metálica. Parte I: Tipos, Propiedades, Aplicaciones", *Revista de Metalurgia*, 2000. 36 Pag. 179-192.
- 21.-** Y. Sahin, and M. Acilar, "Production and Properties of SiCP-Reinforced Aluminium Alloy Composites", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2003. 34(8): Pag. 709-718.
- 22.-** G.R., Ortiz, "Síntesis de Compósitos de Magnesio con Alto Contenido de Nitrógeno de Aluminio", in *IIM. UMSNH: Morelia, Mich*, 2006.
- 23.-** A. Evans, C. SanMarchi, and A. Mortensen, "Metal Matrix Composites in Industry: an Introduction and a Survey", 2003.
- 24.-** "El Magnesio y sus Aleaciones", Available From: [Http://Www.Textoscientificos.Com/Quimica/Magnesio](http://www.Textoscientificos.Com/Quimica/Magnesio).
- 25.-** D.A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion" Ed. M.P. Co. 1991. Pag. 568.
- 26.-** J. Ávila, and J. Genescá, "Más Allá de la Herrumbre", *Fondo de Cultura Económica*, 1996.
- 27.-** P.L.A. Godoy, "Mecánica Avanzada de Materiales", Department of Civil Engineering and Surveying, Available From: [Http://Www.Uprm.Edu/Civil/Circ/Newsite/Webresearchers/Luisgodoy/Courses/INCI6017/Inci6017.Htm](http://www.Uprm.Edu/Civil/Circ/Newsite/Webresearchers/Luisgodoy/Courses/INCI6017/Inci6017.Htm), 2007.
- 28.-** J.R. Galvele, "Corrosion", in *Serie Química, Monografía No. 21.*, D.D.A.C. Organización de Estados Americanos, OEA., Editor. 1979.
- 29.-** P.R. Roberge, "Handbook of Corrosion Engineering". McGraw-Hill, 2000.
- 30.-** M.G. Fontana, "Corrosion Engineering". McGraw-Hill Book Company, Ed. R. Edition. 1985.
- 31.-** R.C.A.S. Turgoose, "Electrochemical Impedance and Noise", Ed. N. International. 1999.
- 32.-** J. M. Malo, J. Uruchurtu, Y. Measa J. Genescá, "Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión", México D.F: UNAM, 2002.
- 33.-** T. Zhang, Y Shao, G. Meng, F. Wang., "Electrochemical Noise Analysis of the Corrosion of AZ91D Magnesium Alloy in Alkaline Chloride Solution", *Electrochimica Acta*, 2007. 53(2): Pag. 561-568.

- 34.-** M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions" Ed. N.A.O.C. Engineers;. 2nd Edition 1974.
- 35.-** F.A. Champion, "Ensayos de Corrosión", Urmo, 1976 .
- 36.-** J. Suqiu, Et Al., "The Corrosion Behaviour of Mg Alloy AZ91D/TiC_p Metal Matrix Composite", Materials Science Forum 2005. Pag. 488 - 489.
- 37.-** A. Pardo, M.C. Merino , A.E. Coy, R. Arrabal, F. Viejo, E. Matykina, "Corrosion Behaviour of Magnesium/Aluminium Alloys in 3.5 Wt.% NaCl A", Corrosion Science Article in Press, Xxx(Xxx), 2007.
- 38.-** J.F. Watts, and J. Wolstenholme, "An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES", Ed. Wiley, 2005.
- 39.-** M. Fishkis, "Interfaces and Fracture Surfaces in Saffil/Al-Mg-Cu Metal-Matrix Composites", Journal of Materials Science, 1991. 26(10): Pag. 2651-2661.
- 40.-** Y. Li, J. Lin, Loh F. C, K. L. Tan, H. Jones, "Characterization of Corrosion Products Formed on a Rapidly Solidified Mg Based EA55RS Alloy", Journal of Materials Science, 1996, 31(15): Pag. 4017-4023.
- 41.-** K.M. Ismail, and S. Virtanen, "Electrochemical Behavior of Magnesium Alloy AZ31 in 0.5 M KOH Solution", Electrochemical and Solid-State Letters, 2007, 10(3): Pag. C9-C11.
- 42.-** C. A. Nunez-Lopez, P. Skeldon, G. E. Thompson, P. Lyon, H. Karimzadeh, T. E. Wilks, "The Corrosion Behaviour of Mg Alloy ZC71/SiC_p Metal Matrix Composite", Corrosion Science, 1995. 37(5): Pag. 689-708.
- 43.-** S. Tiwari, R. Balasubramaniam, and M. Gupta, "Corrosion Behavior of SiC Reinforced Magnesium Composites", Corrosion Science, 2007, 49(2): Pag. 711-725.
- 44.-** "Standard Terminology Relating to Wear and Erosion", ASTM G40-95 Annual Book of ASTM Standards, . (1999) Vol 03.02.
- 45.-** A. Bedolla, "Apuntes de Tribología y Desgaste de Materiales", IIM-UMSNH, Editor. 2007, Morelia, Mich, Méx.
- 46.-** B. Bhushan, "Introduction to Tribology" Ed. J.W. Sons. 2002. pag. 752.
- 47.-** "Normalización", D.I.F.N.-I.A.D., DIN 50320: Wear, Definitions and Terminology. 1980.
- 48.-** J. D. Kim, H. Jin Kim, S. W. Koh, "Wear Characteristics of Particulate Reinforced Metal Matrix Composites Fabricated by a Pressureless Metal Infiltration Process", Materials Science Forum 2006. 510 - 511: Pag. 234-237.
- 49.-** Y. Sik Kim, K. T. Kim, S. J. Kim, J. D. Kim, "Microstructures and Wear Properties of Al Matrix Composites Fabricated by Two Different Processes". Materials Science Forum, 2006. 510 - 511: Pag. 202-205.
- 50.-** A. Kumar Mondal, B.S.S. Chandra Rao, and S. Kumar, "Wear Behaviour of AE42+20% Saffil Mg-MMC. Tribology International", 2007. 40(2): Pag. 290-296.
- 51.-** J. Idris, and J.C. Tan, "Wear Resistance Property and Microstructure of Magnesium AZ91 Composite in Magnesium Technology 2000", Nashville, TN; USA, 2000.

- 52.-** ASTM, ASTM C20 - 00 Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water. 2010.
- 53.-** ASTM, ASTM E1876 - 09 Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration. 2009.
- 54.-** B.W. Chua, L. Lu, and M.O. Lai, "Influence of SiC Particles on Mechanical Properties of Mg Based Composite", *Composite Structures*, 1999. 47(1-4): Pag. 595-601.
- 55.-** D. Chatterjee, and H. Lipsitt, "Observations on the Early Stages of Oxidation of Titanium Carbide", *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1982, 13(10): Pag. 1837-1841.
- 56.-** K. Nisancioglu, O. Lunder, T.K. Aune, "Corrosion Mechanism of AZ91 Magnesium Alloy in 47th World Magnesium Association", Mcleen, Virginia, 1990.
- 57.-** G.L. Makar, and J. Kruger, "Corrosion Studies of Rapidly Solidified Magnesium Alloys J. Electrochem", Soc, 1990. 137 (2): Pag. 414-421.
- 58.-** C.B. Baliga, and P. Tsakiroopoulos, "Development of Corrosion Resistant Magnesium Alloys Part 2 Structure of Corrosion Products on Rapidly Solidified Mg-16Al Alloys", *Materials Science and Technology*, 1993. 9: Pag. 513-519.
- 59.-** Z. Lin, Q. Xuan-hui, D. Bo-hua, H. Xin-bo Q. Ming-li, "Effect of Porosity on Wear Resistance of SiC_p/Cu Composites Prepared by Pressureless Infiltration". *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2002, 18 Pag. 1076-082.
- 60.-** G. Nussbaum, P. Saintfort, G Regazzoni, H. Gjestland, "Strengthening Mechanisms in the Rapidly Solidified AZ 91 Magnesium Alloy". Elmsford, NY, ETATS-UNIS: Pergamon Press, Vol. 23. 1989.
- 61.-** Lü Li, M. O. Lai, M. Gupta, B. W. Chua, A. Osman, "Improvement of Microstructure and Mechanical Properties of AZ91/SiC Composite by Mechanical Alloying", *Journal of Materials Science*, 2000. 35(22): Pag. 5553-5561.
- 62.-** E. M. Gutman, Y. Unigovski, M. Levkovitch, Z. Koren, "Influence of Porosity and Casting Conditions on Creep of Die-Cast Mg Alloy", *Journal of Materials Science Letters*, 1998. 17(21): Pag. 1787-1789.
- 63.-** J. B. González-Campos, "Compósitos Mg/AlN_p por Infiltración de Aleaciones AE42, AM60B Y AJ52", in Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSNH. UMSNH: Morelia, Mich., 2004.
- 64.-** R. Asthana, and S.N. Tewari, "Interfacial and Capillary Phenomena in Solidification Processing of Metal-Matrix Composites". *Composites Manufacturing*, 1993. 4(1): Pag. 3-25.
- 65.-** B.L. Mordike, and P. Lukáč, "Interfaces in Magnesium-Based Composites", *Surface and Interface Analysis*, 2001. 31(7): Pag. 682-691.
- 66.-** B. Inem, and G. Pollard, "Interface Structure and Fractography of a Magnesium-Alloy, Metal-Matrix Composite Reinforced With SiC Particles", *Journal of Materials Science*, 1993. 28(16): Pag. 4427-4434.

- 67.-** J. Klein, "Composite Materials", Ed. N.Y.A.L. Academic Press, Vol. 1. 1974.
- 68.-** G. Ortríz R., "Síntesis de Compósitos de Magnesio con Alto Contenido de Nitruro de Aluminio", in Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSNH, 2006.
- 69.-** B. C. Pai, G. Ramani, R. M. Pillai, K. G. Satyanarayana, "Role of Magnesium in Cast Aluminium Alloy Matrix Composites", *Journal of Materials Science*, 1995. 30(8): Pag. 1903-1911.
- 70.-** M. Y. Zheng, K. Wu, M. Liang, S. Kamado, Y. Kojima, "The Effect of Thermal Exposure on the Interface and Mechanical Properties of Al18B4O33w/AZ91 Magnesium Matrix Composite". *Materials Science and Engineering A*, 2004. 372(1-2): Pag. 66-74.
- 71.-** A Mcleod,. and C. Gabryel, "Kinetics of the Growth of Spinel, $MgAl_2O_4$, on Alumina Particulate in Aluminum Alloys Containing Magnesium". *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1992. 23(4): Pag. 1279-1283.
- 72.-** K. Lee, J. Choi, and H. Kwon, "Characteristic Reaction Products in The AZ91/SiC Composite Fabricated by Pressureless Infiltration Technique". *Metals and Materials International*, 2009. 15(1): Pag. 33-36.
- 73.-** K. Lee, H. Sim, and H. Kwon, "Reaction Products of Al/TiC Composites Fabricated by the Pressureless Infiltration Technique", *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2005. 36(9): Pag. 2517-2527.
- 74.-** W.G. Jung, and H. Kwon, "Fabrication of BN/Al(-Mg) Metal Matrix Composite (MMC) by Pressureless Infiltration Technique", *Materials Science Forum* 2004. 449 - 452: Pag. 301-304.
- 75.-** D.R. Gaskell, "Introduction to Metallurgical Thermodynamics", Ed. N.Y. Hemisphere. 1981.
- 76.-** C. Levi, G. Abbaschian, and R. Mehrabian, "Interface Interactions During Fabrication of Aluminum Alloy-Alumina Fiber Composites", *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1978. 9(5): Pag. 697-711.
- 77.-** A. Munitz, M. Metzger, and R. Mehrabian, "The Interface Phase in Al-Mg/ Al_2O_3 Composites". *Metallurgical Transactions A* ,10(10): Pag. 1491-1497.
- 78.-** D.R. Stuhl, and H. Prophet, JANAF "Thermochemical Tables", National Bureau of Stand: Gaithersburg, MD, 1971.
- 79.-** B. Hallstedt, Z.K. Liu, and J. Ågren, "Fibre-Matrix Interactions During Fabrication of Al_2O_3 ---Mg Metal Matrix Composites", *Materials Science and Engineering: A*, 1990. 129(1): Pag. 135-145.
- 80.-** L. Salvo, M. Suéry, D. Towle, C. M. Friend, "Age-Hardening Behaviour of Liquid-Processed 6061 Alloy Reinforced With Particulates and Short Fibres", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 1996. 27(12): Pag. 1201-1210.
- 81.-** J.F. Archard, "Contact and Rubbing of Flat Surfaces", *Journal of Applied Physics*, 1953. 24(8): Pag. 981-988.

- 82.-** G. Straffelini, "Experimental Observations of Subsurface Damage and Oxidative Wear in Al-Based Metal-Matrix Composites", *Wear*, 2000. 245(1-2): Pag. 216-222.
- 83.-** B. A. Mikucki, S. C. Shook, W. E. Mercer, E.G. Green, "Magnesium Matrix Composites", in *43rd World Magnesium Conference International Magnesium Associations (IMA)*, Mclean, VA, USA, 1986.
- 84.-** J.C. Halpin-Tsai, "Primer on Composite Materials Analysis". Technomic Publishing Company, Inc, 1992: Pag.161-171.
- 85.-** P.E. Zapp, and J.W.V. Zee, "Mechanism of Pitting Corrosion Prevention by Nitrite in Carbon Steel Exposed to Dilute Salt, U.S.D.O. Commerce", Editor. National Technical Information Service: Springfield, VA., 2010.
- 86.-** J., M.F. and D.R. R., "Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en Corrosión", Notas, U.-. IMP, Editor.
- 87.-** X. Yunchang, L. Chenglong, Z. Xinmeng, T. Guoyi, T. Xiubo, C. Paul K. "Corrosion Behavior of Biomedical AZ91 Magnesium Alloy in Simulated Body Fluids", *Journal of Materials Research*, 2007. 22(7): Pag. 2004-2011
- 88.-** Y. Hamlaoui, F. Pedraza, and L. Tifouti,, "Comparative Study by Electrochemical Impedance Spectroscopy on the Corrosion Resistance of Industrial and Laboratory Zinc Coatings", *American Journal of Applied Sciences*, 2007 4(7): Pag. 430-438.
- 89.-** H. Sun, E.Y. Koo, and H.G., "Corrosion Behavior of SiCp/6061 Al Metal Matrix Composites". *Corrosion*, 1991. 47: Pag. 13.
- 90.-** L. Pinto and E. Zschech, "Mechanical Properties and Corrosion Behavior of Extrusions for Aircraft Applications Made by Discontinuously Silicon-Carbide-Reinforced Aluminum Matrix Composites", *Materials Science Forum*,, 1996. 217-222: Pag. 1593.
- 91.-** H.H. Huang, W.T. Tsay, and J.T. Lee, "Corrosion and Cracking Behavior in An API X-80 Steel Exposed to Sour Gas Environments", *Corrosion Science Article in Press* 1996. 52: Pag. 708.
- 92.-** E. Maldonado, F. Almeraya, C. Gaona, A. Martinez, "Caracterización de la Corrosión de Concretos con Mezclas Ternarias", in *Scientia et Technica Año XIII U.T.D. Pereira*, Editor. 2007.
- 93.-** O. P. Modi, M. Saxena, B. K. Prasad, A. H.Yegneswaran, M. L. Vaidya. "Corrosion Behaviour of Squeeze-Cast Aluminium Alloy-Silicon Carbide Composites", *Journal of Materials Science*, 1992. 27(14): Pag. 3897-3902.
- 94.-** B. MSN, S. MK, and N.S. HV, "Corrosion Behaviour of Silicon Carbide Particle Reinforced 6061/Al Alloy Composites". *Journal of Materials Science*, 1991. 26(18).
- 95.-** S.J. Harris, B. Noble, and A.J. Trowsdale, "Corrosion Behaviour of Aluminium Matrix Composites Containing Silicon Carbide Particles", *Mater. Sci. Forum*, 1996. 217-222: Pag. 1571.
- 96.-** G. Baril, C. Blanc, and N. Pebere, "AC Impedance Spectroscopy in Characterizing Time-Dependent Corrosion of AZ91 And AM50 Magnesium Alloys

Characterization With Respect to Their Microstructures", Journal of the Electrochemical Society, 2001. 148(12): Pag. B489-B496.

97.- G. Baril, and N. Pébère, "The Corrosion of Pure Magnesium in Aerated and Deaerated Sodium Sulphate Solutions", *Corrosion Science*, 2001. 43(3): Pag. 471-484.

98.- N. Pebere, C. Riera, and F. Dabosi, "Investigation of Magnesium Corrosion in Aerated Sodium Sulfate Solution by Electrochemical Impedance Spectroscopy", *Electrochimica Acta*, 1990. 35(2): Pag. 555-561.

99.- G. Song, A. Atrens, X. Wu, B. Zhang, "Corrosion Behaviour of AZ21, AZ501 and AZ91 in Sodium Chloride", *Corrosion Science*, 1998. 40(10): Pag. 1769-1791.

100.- "HSC Chemistry for Window" Program Versión 3 (© 1974-97 Outokumpu Research Oy).

101.- L. Wang, T. Shinohara, B. Zhang, H. Iwai, "Characterization of Surface Products on AZ31 Magnesium Alloy in Dilute NaCl Solution". *Journal of Alloys and Compounds*, 2009. 485(1-2): Pag. 747-752.

102.- J. Chen, J. Wang, E. Han, W. Ke, "In Situ Observation of Pit Initiation of Passivated AZ91 Magnesium Alloy". *Corrosion Science*, 2009. 51(3): Pag. 477-484.

103.- T.L. Barr, "Studies in Differential Charging". *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1989. 7(3): Pag. 1677-1683.

104.- Y.Q. Wang, M.Y. Zheng, and K. Wu, "Microarc Oxidation Coating Formed on SiCw/AZ91 Magnesium Matrix Composite and its Corrosion Resistance". *Materials Letters*, 2005. 59(14-15): Pag. 1727-1731.

105.- B.V. Manoj Kumar, B. Basu, V.S.R. Murthy, M. Gupta,, "The Role of Tribochemistry on Fretting Wear of Mg-SiC Particulate Composites". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2005. 36(1): Pag. 13-23.

106.- A.D.Sarkar, "Friction and Wear". 1980: Academic Press

107.- T. Telliskivi, "Simulation of Wear in a Rolling-Sliding Contact by a semi-Winkler Model and the Archard's Wear Law". *Wear*, 2004. 256(7-8): Pag. 817-831.

Research Article

Corrosion Behavior of Mg-Al/TiC Composites in NaCl Solution

**L. A. Falcon,¹ E. Bedolla B.,¹ J. Lemus,¹ C. Leon,¹ I. Rosales,²
and J. G. Gonzalez-Rodriguez²**

¹ Instituto de Investigaciones Metalurgicas, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 58060 Morelia, MICH, Mexico

² CIICAp, Universidad Autonoma del Estado de Morelos, Avenue Universidad 1001, 62209 Cuernavaca, MOR, Mexico

Correspondence should be addressed to J. G. Gonzalez-Rodriguez, ggonzalez@uaem.mx

Received 6 October 2010; Revised 14 January 2011; Accepted 17 January 2011

Academic Editor: Sebastian Feliu

Copyright © 2011 L. A. Franco et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

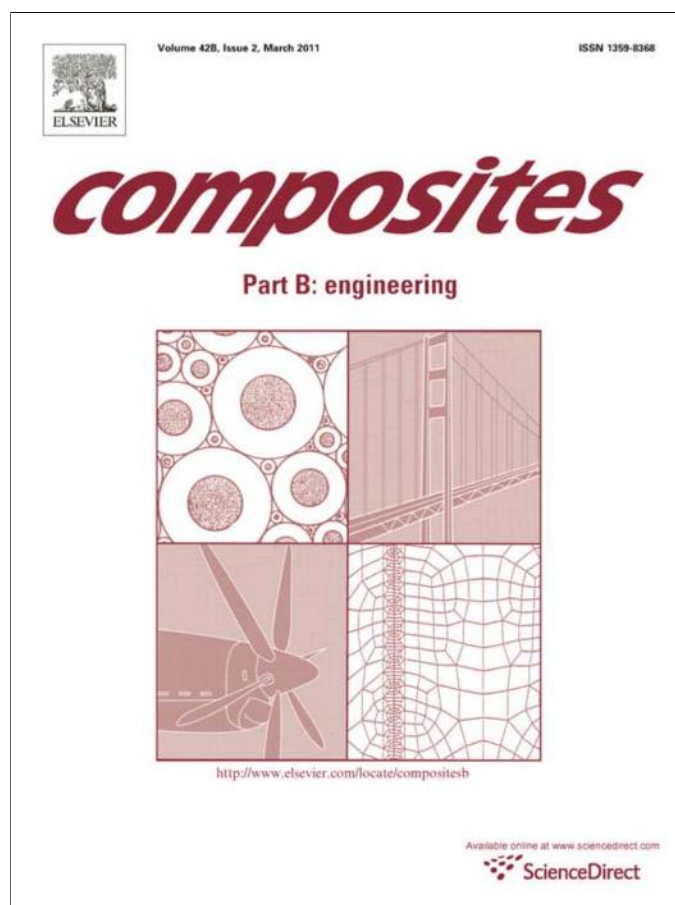
The corrosion behavior of TiC particles reinforced Mg-Al alloy in 3.5% NaCl solution has been evaluated using electrochemical techniques. Tested alloys included an Mg-9Al (Mg AZ91E) alloy with and without 56 wt. % TiC particles. Electrochemical techniques included potentiodynamic polarization curves, linear polarization resistance, electrochemical noise, and electrochemical impedance spectroscopy measurements. All techniques showed that the composite exhibited a lower corrosion rate than the base alloy. Evidence of galvanic effects that increased the composite corrosion rate was found between the matrix and the TiC particles. Additionally, the tendency to suffer from pitting corrosion was higher for the base alloy than that for the composite. Electrochemical impedance results showed the importance of adsorption/diffusion phenomena in both materials.

1. Introduction

Nowadays, aluminum matrixes are widely used in metallic matrix composites (MMCs), because they have the highest priority in applications where a combination of corrosion resistance, low density, and high mechanical performance are required, such as in the automotive and aerospace industry. The reinforcement of an aluminum matrix, based on the use of TiC particles is interesting because of its good wettability [1, 2] which results in a clean and strong interface [2–4]. While aluminum alloys are the most commonly used matrix in metal-ceramic composites, it has been reported that the addition of TiC, as reinforcement, improves the mechanical properties at room and high temperatures. However, research in new systems is required due to rapid increase in technological development. Therefore, it could be appreciated as an increasing interest in the use of magnesium and its alloys as a metallic matrix for MMC composites. The main disadvantage of magnesium is the high chemical reactivity due to its negative electrochemical potential; this greatly restricts its industrial applications, and the same

disadvantage has been found for Mg-Al-Zn alloys, being Mg AZ91, the most significant alloy.

Researches on metallic-based matrix composites using magnesium are considerable fewer than those done for aluminum [5–10]. Many studies have been carried out to determine the Mg-Al-Zn corrosion behavior. Pardo et al. [11] concluded that corrosion damage was mainly caused by formation of a $\text{Mg}(\text{OH})_2$ corrosion layer. AZ80 and AZ91D alloys revealed the highest corrosion resistance. The relatively fine β -phase ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$) network and the aluminum enrichment produced on the corroded surface were the key factors limiting progression of the corrosion attack. Preferential attack was located at the matrix/ β -phase and matrix/MnAl intermetallic compounds interfaces. Nunez-Lopez et al. [12] reported the corrosion behavior of Mg ZC71 composites with 12 vol. % SiC, by electrochemical and saline dew tests. MMC composite showed a 10 times difference in corrosion rates than the alloy. Local corrosion was 3 times faster in the composite than in the monolithic alloy. Furthermore, Nunez observed that there was no correlation between the interface and the local corrosion. Suqiu et al. [13] reported



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



Contents lists available at ScienceDirect

Composites: Part B

journal homepage: www.elsevier.com/locate/compositesb

Wear performance of TiC as reinforcement of a magnesium alloy matrix composite

L. Falcon-Franco^a, E. Bedolla-Becerril^a, J. Lemus-Ruiz^a, J.G. Gonzalez-Rodríguez^b, R. Guardian^b, I. Rosales^{b,*}^a Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Apdo. Postal 888, C.P. 58000 Morelia, Michoacán, Mexico^b Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas-FCQel UAEM., Av Univ. 1001 Col. Chamilpa 62210, Cuernavaca, Mor., Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 April 2010

Received in revised form 4 November 2010

Accepted 20 November 2010

Available online 27 November 2010

Keywords:

A. Metal matrix composites (MMCs)

B. Wear

D. Mechanical testing

E. Powder processing

ABSTRACT

Metallic matrix composites (MMC) have been fabricated using Mg-AZ91 alloy and TiC as reinforcement by pressureless infiltration technique. The composites were worn against different AISI 4140, AISI 1045 and H13 steels. Wear resistance was evaluated under dry sliding condition at different loads. Chemical analyses have shown the creation during the test of different oxides corresponding to the elements present in the composite. Generalized wear mechanisms of the composites are basically type abrasion–adhesion. The wear resistance in all cases was better in the Mg AZ91E alloy than in the composite MgAZ91E/TiCp.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Metal matrix composites have been studied widely in recent years, essentially due to their promising advanced properties. Specific attention has been focused to aluminum and magnesium as matrices which are widely used in metallic matrix composites (MMC) [1–3]. The advantages of magnesium and its alloys used as composite's matrix among others are the high specific strength and stiffness, good damping capacities, dimensional stability [4–11]. The mechanical and tribological behavior of the MMC's has been studied extensively. Some information concerning to the wear behavior of Mg-based MMCs reveals that tribological properties of Mg alloys can be improved by the addition of hard ceramic fiber or particulate reinforcement [9,12–17].

The primary aim of this study is to investigate the sliding wear behavior of the matrix alloy and Mg AZ91/TiCp composite perhaps for potential automotive applications such as brake assemblies, although the metal matrix composites are candidate materials for lightweight armors and protective coatings for defense and aerospace applications as well as electronic packaging applications. Until now no clear information is available concerning the wear properties of Mg MMCs reinforced with a high concentration of TiC particles.

2. Experimental procedure

MMC composites were produced by capillary spontaneous infiltration of TiC porous performs, mixing 56% volume of TiC and 44% of alloy Mg AZ91 (Table 1). TiC samples were prepared using 1.3 μm average grain sizes TiC powders, using an uniaxial pressure of 75 kg/cm², resulting dimensions of 65 $\times$ 10 $\times$ 10 mm rectangular bar. The samples were sintered at 1250 °C for 1 h, after that, infiltration was carried out at 950 °C for 12 min, both processes were performed under argon atmosphere. There are interfacial reactions between matrix and reinforcement, where chemical reactions are important to define the porosity and the adhesion between reinforcement and matrix.

The open porosity was evaluated after infiltration; the composite shows a 0.25 open porosity and 2.86 for the total porosity. The porosity was evaluated by ASTM C20-97.

Wear composite specimens were cut from bars, with a dimension of 5 $\times$ 5 $\times$ 15 mm. The specimen surfaces were ground, using sand paper 600 grit. A conventional pin-on disk wear system was employed to evaluate the wear behavior of the pin samples under two different loads, at constant disk rotation of 200 rpm. The pin samples were worn against an AISI-1018, AISI H-13 and AISI 4140 steel discs with a bulk hardness of 26 $\pm$ 2, 40 $\pm$ 3 and 56 $\pm$ 1 HRC, respectively. The applied normal loads over the pin samples were 0.5 and 1.0 MPa, simulating a friction system. The resultant worn surfaces of the specimens were observed in a scanning electron microscope (SEM) equipped with an energy dispersive spectroscopy (EDS) system for determination of the oxygen ratios on the surfaces. The curves obtained from the experiments were evaluated in order to identify the operating wear mechanism. The approximate hardness value of the reinforcement TiC is 3200 kg/mm².

* Corresponding author. Tel./fax: +52 777 329 7984.
E-mail address: faye12@uaem.mx (I. Rosales).