



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

DOCTORADO EN CIENCIAS EN
METALURGIA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES

***FABRICACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS LIGEROS DE MATRIZ
METÁLICA AZ91E/Si₃N₄ MEDIANTE INFILTRACIÓN ESPONTÁNEA***

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES

PRESENTA

M.C. Irving Ignacio López López

Director de Tesis

Dr. José Lemus Ruiz

Co-Director de Tesis

Dr. Antonio Contreras Cuevas

MORELIA, MICHOACÁN, MÉXICO, MARZO DEL 2024



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

Of. Núm. ST/IIMM-10-2024

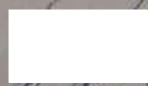
Morelia Mich., 23 de febrero de 2024

Dr. José Lemus Ruiz	Presidente
Dr. Antonio Contreras Cuevas	Co-Presidente
Dr. Arnoldo Bedolla Jacuinde	Vocal
Dr. Héctor Guillermo Carreón Garcidueñas	Vocal
Dr. Juan Zárate Medina	Vocal
Dr. Ricardo Morales Estrella	Suplente

Por medio de la presente, me permito comunicar a Ustedes que han sido designados para formar parte de la mesa sinodal que realizará el examen de grado del **M.C. IRVING IGNACIO LÓPEZ LÓPEZ**, quien está inscrito en el programa de Doctorado en Ciencias en Metalurgia y Ciencias de los Materiales. En este contexto, les pedimos hacer la revisión de tesis en tiempo y forma en TRES SEMANAS para culminar a la brevedad posible el proceso de titulación del estudiante y cumplir con los indicadores que marca el CONAHCYT para continuar siendo un Programa reconocido como Posgrado Nacional de Calidad.

Esperando contar con su valiosa participación, agradecemos la prioridad que en sus actividades le pueda dar a esta importante actividad académica.

Recibido 23/02/24



Dr. Ariosto Medina Flores
Director

Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



Recibido 23/02/24

Recibido 24-02-2024



Recibido 23/02/2024



#HumanistaPorSiempre

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis, junto con las oportunidades que han surgido a partir del presente estudio, quisiera dedicarlas a las personas que despertaron en mí el interés por la ciencia, a mis padres y profesores. Pero, sobre todo, deseo dedicar este trabajo a la persona que día a día me inspira a amar la vida y la ciencia: mi esposa.

Me gustaría reconocer a las personas que apoyaron mi proyecto en lo académico, mi desarrollo personal y profesional, sin quienes no habría sido posible culminar el grado más alto de estudios.

A mi director de tesis, Dr. José Lemus Ruiz quien siempre apoyó mi desarrollo académico y personal, además de despertar mi interés por los materiales compuestos y la importancia de promover el estudio del aligeramiento de los materiales y su impacto tecnológico, científico y social. A mi codirector, Dr. Antonio Contreras Cuevas quien con su conocimiento y experiencia logramos los objetivos de investigación planteados.

Durante este proceso, estuve bajo la orientación y tutela de distinguidos doctores, quienes guiaron y enriquecieron mi trabajo con su experiencia y conocimiento, especial agradecimiento a mi comité tutorial, Dr. Héctor Guillermo Carreón Garcidueñas, Dr. Juan Zarate Medina, Dr. Arnoldo Bedolla Jacuinde.

Además, deseo expresar mi profundo agradecimiento a los distinguidos académicos que colaboraron conmigo durante este proyecto. Sus contribuciones fueron fundamentales para enriquecer y fortalecer el desarrollo de esta investigación. Quiero extender mi más sincero agradecimiento a Dr. Ricardo Morales Estrella, Dra. Tania E. Soto Guzmán y M.C. José Trinidad Holguín Momaca.

Quiero extender mi más profundo agradecimiento a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo y al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías “CONAHCYT”, por el apoyo recibido para realizar mis estudios de posgrado. Asimismo, deseo expresar mi sincera gratitud a las instituciones que respaldaron el trabajo de investigación, al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales “IIM²” y el Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. “CIMAV” campus Chihuahua, por proporcionar acceso a sus instalaciones y recursos, y por su constante respaldo académico.

Una especial dedicatoria a mi amada esposa Ana Gabriela Rodríguez Calderón por ser mi compañera incondicional en la vida que deseo a futuro y en todas las posibilidades que la ciencia nos depara, ya que ella es la viva representación para mí de la ecuación de Dirac en la eternidad.

$$(\partial + m)\psi = 0$$

“Si dos sistemas interaccionan entre ellos durante cierto periodo de tiempo y después se separan, podemos describirlos como dos sistemas distintos, pero de forma sutil se convierten en un sistema único”

Paul Adrien Maurice Dirac (1902-1984)

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.	I
ÍNDICE	II
ÍNDICE DE FIGURAS	V
ÍNDICE DE TABLAS	XIII
GLOSARIO DE ABREVIATURAS	XV
RESUMEN	XVII
ABSTRACT	XVIII
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. HIPÓTESIS	2
1.2. OBJETIVO GENERAL	3
1.2.1. Objetivos específicos	3
1.3. METAS CIENTÍFICAS	4
1.4. JUSTIFICACIÓN	5
CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	7
2.1. Materiales compuestos	7
2.2. Materiales compuestos matriz metálica	9
2.2.1. Tipos de matrices, refuerzo e interfase	9
2.3. Propiedades de los materiales compuestos	13
2.3.1. Regla de las mezclas	13
2.4. Métodos de fabricación de CMM	15
2.5. Fabricación de CMM mediante infiltración	17
2.5.1. Infiltración espontánea	17
2.5.2. Ángulo de contacto y mojabilidad	19
2.5.3. Tensión superficial y trabajo de adhesión	22
2.6. Materiales compuestos de matriz magnesio AZ91 reforzados con Si ₃ N ₄	23
2.6.1. Aleaciones de magnesio	23

2.6.2. Materiales compuestos de matriz de magnesio	27
2.6.3. Nitruro de silicio (Si_3N_4)	27
2.7. Antecedentes de compuestos AZ91/ Si_3N_4	37
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	43
3.1. Selección de los materiales	43
3.1.1. Caracterización estructural, morfológica y tamaño de partícula	44
3.1.2. Caracterización de la composición de la aleación AZ91E.	44
3.2. Oxidación del Si_3N_4	45
3.2.1. Compactos porosos	46
3.2.2. Caracterización del SiO_2 superficial	47
3.2.3. Densidad y porosidad.....	47
3.3. Fabricación del material compuesto	47
3.3.1. Infiltración	47
3.3.2. Caracterización de los CMM AZ91E/ Si_3N_4	48
3.3.3. Caracterización mecánica y térmica de los MMC.....	48
CAPÍTULO 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	49
4.1. Caracterización de los materiales de partida.....	49
4.1.1. Caracterización de la aleación Mg-AZ91E.	49
4.1.2. Caracterización del nitruro de silicio Si_3N_4	53
4.2. Compactos porosos de Si_3N_4	57
4.2.1. Curvas de compactación de Si_3N_4	57
4.3. Oxidación de Si_3N_4	59
4.4. Oxidación de los compactos de Si_3N_4	88
4.5. Infiltración de la aleación AZ91E en compactos porosos de Si_3N_4 previamente oxidados.	92
4.6. Reoxidación pasiva del nitruro de silicio.....	114
4.7. Infiltración de compactos de Si_3N_4 y evaluación de la re-oxidación.	123
4.8. Oxidación pasiva previa a la compactación y aumento del tamaño de poro.....	127

4.9. Fabricación del compuesto AZ91E/Si ₃ N ₄	138
4.9.1. Pre-sinterización de compactos porosos de Si ₃ N ₄ oxidados.....	140
4.10. Fabricación y caracterización del compuesto AZ91E/Si ₃ N ₄	144
4.11. Comportamiento al desgaste de los materiales compuestos Mg-AZ91E/Si ₃ N ₄	149
4.12. Ensayos de microdureza de los materiales compuestos Mg-AZ91E/Si ₃ N ₄	165
4.13. Coeficiente de expansión térmica de los materiales compuestos Mg-AZ91E/Si ₃ N ₄	167
4.14. Aporte al conocimiento científico y áreas de aplicación.	170
4.15. Recomendaciones y trabajo futuro.....	174
CONCLUSIONES.	175
REFERENCIAS.	177
ANEXO I.	i
ANEXO II.....	iii
ANEXO III.....	viii

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 2.1. Materiales compuestos y tipos de refuerzo.	8
Figura 2.2. Proceso de infiltración espontanea.	18
Figura 2.3. Descripción esquemática de la infiltración sin presión “Proceso Lanxide” [3].	19
Figura 2.4. Silueta y ángulo de contacto de una gota colocada sobre un sólido con una superficie lisa. La forma de la gota está controlada por el equilibrio de fuerzas derivadas de las energías de la interfaz [3].	20
Figura 2.5. (a) sistema sin mojado, (b) sistema con mojado, ambos en función del ángulo de contacto [2].	20
Figura 2.6. Diagrama de avance de gota con respecto a la diferencial de área ΔA en la intersección sólido/líquido [3].	21
Figura 2.7. Estructura de tipo fenacita [44].	29
Figura 2.8. Diagrama esquemático ilustrativo del desarrollo morfológico de los granos de β Si_3N_4 durante la consolidación [46].	31
Figura 2.9. Curvas de TGA de oxidación de Si_3N_4 a diferentes temperaturas [54].	34
Figura 2.10. Tasa de ganancia de masa y evaluación del contenido de SiO_2 sobre los polvos de Si_3N_4 oxidados a diferentes temperaturas por 30 min [41].	35
Figura 2.11. Espectro XPS del Si_3N_4 tratado a diferentes temperaturas ajustes de la curva $\text{Si}2p$ [41].	36
Figura 2.12. Morfología de la preforma porosa cerámica de Si_3N_4 reticulada con diferente porosidad: a) 94% y b) 85% [56].	40
Figura 3.1. Diagrama de flujo del proyecto de investigación para la fabricación de compuestos Mg-AZ91E/ Si_3N_4	43
Figura 3.2. Comparativa de la ventana de Berilio vs Grafeno, en el XRF S1 TITAN de Bruker.	45
Figura 3.3. Curva de calentamiento para el análisis termogravimétrico de las partículas de Si_3N_4	46
Figura 4.1. Patrón de difracción de la aleación Mg-AZ91E.	49
Figura 4.2. Micrografía de la aleación AZ91E a a) 100x y b) 200x.	50
Figura 4.3. Micrografía y EDS de la aleación AZ91E a 850x.	51

Figura 4.4. Lectura del espectrómetro de fluorescencia de rayos X; a) probeta 1 y b) probeta 2.	52
Figura 4.5. Patrones de difracción de rayos X a) Si_3N_4 (α). y b) Si_3N_4 ($\alpha + \beta$).	53
Figura 4.6. Caracterización morfológica y de tamaño de partícula, a) curva de distribución de tamaño del Si_3N_4 (α); micrografías de los polvos de Si_3N_4 (α), a) 5000x, b) 10000x, c) 20000x.	55
Figura 4.7. Caracterización morfológica y de tamaño de partícula, a) curva de distribución de tamaño del Si_3N_4 ($\alpha + \beta$); micrografías de los polvos de Si_3N_4 ($\alpha + \beta$), a) 5000x, b) 10000x, c) 20000x.	56
Figura 4.8. Curvas de densificación nitruro de silicio a) Si_3N_4 (α). y b) Si_3N_4 ($\alpha + \beta$).	58
Figura 4.9. Análisis termogravimétrico del nitruro de silicio con calentamiento hasta los 1000 °C a) Si_3N_4 (α) y b) Si_3N_4 ($\alpha + \beta$).	60
Figura 4.10. Patrón de difracción de rayos X de Si_3N_4 (α) y ($\alpha + \beta$) oxidado mediante TGA hasta los 1000 °C.	61
Figura 4.11. Comparación de la tasa de ganancia de masa del Si_3N_4 (α) y Si_3N_4 ($\alpha + \beta$) mediante TGA hasta los 1000 °C.	62
Figura 4.12. Micrografías de los polvos de Si_3N_4 ($\alpha + \beta$) oxidados hasta 1000 °C, a) 10000x, b) 20000x.	63
Figura 4.13. Comparación de la tasa de ganancia de masa del Si_3N_4 (α) y Si_3N_4 ($\alpha + \beta$) mediante TGA hasta los 1000 °C.	64
Figura 4.14. Análisis termogravimétrico del Si_3N_4 (α) con calentamiento hasta los 1100 °C, con respecto a) la temperatura y b) el tiempo.	65
Figura 4.15. Patrón de difracción de rayos X de Si_3N_4 (α) oxidado hasta los 1100 °C / 30 min.	65
Figura 4.16. Tasa de ganancia de masa del Si_3N_4 (α) hasta los 1100 °C con permanencia de 30 min.	66
Figura 4.17. Cinética de oxidación del Si_3N_4 (α) hasta los 1100 °C con permanencia de 30 min.	67
Figura 4.18. Análisis termogravimétrico del Si_3N_4 (α) con calentamiento hasta los 1200 °C, con respecto a) la temperatura y b) el tiempo.	68
Figura 4.19. Tasa de ganancia de masa del Si_3N_4 (α) hasta los 1200 °C con permanencia de 2 horas.	69

Figura 4.20. Patrón de difracción de rayos X de Si_3N_4 (α) oxidado hasta los 1200 °C / 2 horas.	70
Figura 4.21. Cinética de oxidación del Si_3N_4 (α) hasta los 1200 °C con permanencia de 2 horas.	70
Figura 4.22. Micrografías de los polvos de Si_3N_4 (α) oxidados a 1200 °C por 2 horas, a) 10000x, b) 20000x.	71
Figura 4.23. Mapeo químico de las partículas de Si_3N_4 (α) oxidados a 1200 °C por 2 horas, a) micrografía a 20000x, b) mapeo de oxígeno, c) mapeo de silicio y d) mapeo de nitrógeno.	72
Figura 4.24. Tasa de ganancia de masa del Si_3N_4 (α) hasta los 1200 °C con permanencia de 5 horas.	73
Figura 4.25. Patrón de difracción de rayos x de Si_3N_4 (α) oxidado hasta los 1200 °C / 5 horas.	74
Figura 4.26. Micrografías de los polvos de Si_3N_4 (α) oxidados a 1200 °C por 5 horas, a) 10000x, b) 20000x.	74
Figura 4.27. Tasa de ganancia de masa del Si_3N_4 ($\alpha+\beta$) hasta los 1200 °C con permanencia de 5 horas.	75
Figura 4.28. Patrón de difracción de rayos x de Si_3N_4 ($\alpha+\beta$) oxidado hasta los 1200 °C / 5 horas.	76
Figura 4.29. Micrografías de los polvos de Si_3N_4 ($\alpha+\beta$) oxidados a 1200 °C por 5 horas, a) 10000x, b) 20000x.	76
Figura 4.30. Comparativa de la tasa de ganancia de masa del Si_3N_4 ($\alpha+\beta$) y Si_3N_4 (α) hasta los 1000 °C.	77
Figura 4.31. Comparativa de la cinética de oxidación del Si_3N_4 ($\alpha+\beta$) y Si_3N_4 (α) hasta los 1000 °C.	78
Figura 4.32. Graficas linealizadas del comportamiento de oxidación parabólico de Si_3N_4 prensado en caliente y oxidado a 1 atm de presión de O_2 [76].	79
Figura 4.33. Ajuste lineal del cuadrado de la ganancia de masa (W^2) contra el tiempo para el Si_3N_4 (α) oxidado a 1200 °C por 5 horas.	81
Figura 4.34. Ajuste lineal del cuadrado de la ganancia de masa (W^2) contra el tiempo para el Si_3N_4 ($\alpha+\beta$) oxidado a 1200 °C por 5 horas.	82

Figura 4.35. Presentación esquemática del crecimiento de escamas controlado por difusión mediante difusión rápida a lo largo de las películas del límite de grano vítreo; (a) rico en fase β y (b) rico en fase α [85].	83
Figura 4.36. Diferencia en el mecanismo de oxidación entre las fases (a) α y (b) β de nitruro de silicio mediante un esquema de la microestructura en el frente de oxidación [85].	84
Figura 4.37. Comparativa de la ganancia de masa (W^2) contra el tiempo para el Si_3N_4 (α) y ($\alpha+\beta$) oxidado a 1200 °C por 5 horas.	85
Figura 4.38. Micrografías de los polvos de Si_3N_4 (α) observados a 10000x, oxidados durante 30 min a temperaturas de; a) 1000 °C, b) 1100 °C, c) 1200 °C y d) 1300 °C.	89
Figura 4.39. Micrografías de los polvos de Si_3N_4 ($\alpha+\beta$) observados a 10000x, oxidados durante 30 min a temperaturas de; a) 1000 °C, b) 1100 °C, c) 1200 °C y d) 1300 °C.	90
Figura 4.40. Micrografía y mapeo químico de oxígeno del compacto poroso Si_3N_4 (α) oxidados a 1200 °C por 30 horas, a) micrografía a 20000x, b) mapeo de oxígeno.	91
Figura 4.41. Micrografía y mapeo químico de oxígeno del compacto poroso Si_3N_4 (α) oxidados a 1300 °C por 30 horas, a) micrografía a 20000x, b) mapeo de oxígeno.	91
Figura 4.42. Micrografía y mapeo químico de oxígeno del compacto poroso Si_3N_4 ($\alpha+\beta$) oxidados a 1300 °C por 30 horas, a) micrografía a 20000x, b) mapeo de oxígeno.	92
Figura 4.43. Micrografía y mapeo químico del compacto poroso Si_3N_4 ($\alpha+\beta$) oxidados a 1100 °C, infiltrado; a) micrografía a 1000x, b) mapeo de Si, c) mapeo de Mg y d) mapeo de Al.	94
Figura 4.44. Micrografía y mapeo químico del compacto poroso Si_3N_4 ($\alpha+\beta$) oxidados a 1200 °C, infiltrado; a) micrografía a 1000x, b) mapeo de Si, c) mapeo de Mg y d) mapeo de Al.	95
Figura 4.45. Micrografía y mapeo químico del compacto poroso Si_3N_4 ($\alpha+\beta$) oxidados a 1300 °C, infiltrado; a) micrografía a 1000x, b) mapeo de Si, c) mapeo de Mg y d) mapeo de Al.	96
Figura 4.46. Micrografía y mapeo químico del compacto poroso Si_3N_4 (α) oxidados a 1200 °C, infiltrado; a) micrografía a 1000x, b) mapeo de Si, c) mapeo de Mg y d) mapeo de Al.	97
Figura 4.47. Micrografía y mapeo químico del compacto poroso Si_3N_4 (α) oxidados a 1300 °C, infiltrado; a) micrografía a 1000x, b) mapeo de Si, c) mapeo de Mg y d) mapeo de Al.	98
Figura 4.48. Micrografías de los compuestos infiltrados a 750 °C de la aleación AZ91E en Si_3N_4 (α) oxidados a 1200 °C por 30 minutos, a), y b) 5000x, c) 10000x, d) 20000x.	100

Figura 4.49. Micrografías y mapeos de los compuestos infiltrados a 750 °C de la aleación AZ91E en Si ₃ N ₄ (α) oxidados a 1200 °C por 30 minutos, a) 20000x, b) mapeo de silicio, c) mapeo de magnesio, d) mapeo de aluminio.	101
Figura 4.50. Micrografías y mapeos de los compuestos infiltrados a 750 °C de la aleación AZ91E en Si ₃ N ₄ (α) oxidados a 1200 °C por 30 minutos, a) 10000x, b) mapeo de silicio, c) mapeo de magnesio, d) mapeo de aluminio.	101
Figura 4.51. Micrografías de los compuestos infiltrados a 800 °C de la aleación AZ91E en Si ₃ N ₄ (α) oxidados a 1200 °C por 30 minutos, a), y b) 5000x, c) y d) 10000x.	102
Figura 4.52. Micrografías y mapeos de los compuestos infiltrados a 800 °C de la aleación AZ91E en Si ₃ N ₄ (α) oxidados a 1200 °C por 30 minutos, a) 5000x, b) mapeo de silicio, c) mapeo de magnesio, d) mapeo de aluminio.	103
Figura 4.53. Micrografías y mapeos de los compuestos infiltrados a 800 °C de la aleación AZ91E en Si ₃ N ₄ (α) oxidados a 1200 °C por 30 minutos, a) 10000x, b) mapeo de silicio, c) mapeo de magnesio, d) mapeo de aluminio.	104
Figura 4.54. Micrografías de los compuestos infiltrados a 850 °C de la aleación AZ91E en Si ₃ N ₄ (α) oxidados a 1200 °C por 30 minutos, a) 5000x y b) 10000x.	105
Figura 4.55. Micrografías y mapeos de los compuestos infiltrados a 850 °C de la aleación AZ91E en Si ₃ N ₄ (α) oxidados a 1200 °C por 30 minutos, a) 10000x, b) mapeo de silicio, c) mapeo de magnesio, d) mapeo de aluminio.	106
Figura 4.56. Micrografías de los compuestos infiltrados a 750 °C de la aleación AZ91E en Si ₃ N ₄ (α+β) oxidados a 1200 °C por 30 minutos, a) 5000x y b) 10000x.	107
Figura 4.57. Micrografías y mapeos de los compuestos infiltrados a 750 °C de la aleación AZ91E en Si ₃ N ₄ (α+β) oxidados a 1200 °C por 30 minutos, a) 10000x, b) mapeo de silicio, c) mapeo de magnesio, d) mapeo de aluminio.	108
Figura 4.58. Micrografías de los compuestos infiltrados a 800 °C de la aleación AZ91E en Si ₃ N ₄ (α+β) oxidados a 1200 °C por 30 minutos, a) 5000x y b) 10000x.	108
Figura 4.59. Micrografías y mapeos de los compuestos infiltrados a 800 °C de la aleación AZ91E en Si ₃ N ₄ (α+β) oxidados a 1200 °C por 30 minutos, a) 5000x, b) mapeo de silicio, c) mapeo de magnesio, d) mapeo de aluminio.	109
Figura 4.60. Micrografías de los compuestos infiltrados a 850 °C de la aleación AZ91E en Si ₃ N ₄ (α+β) oxidados a 1200 °C por 30 minutos, a) 5000x y b) 10000x.	110
Figura 4.61. Micrografías y mapeos de los compuestos infiltrados a 850 °C de la aleación AZ91E en Si ₃ N ₄ (α+β) oxidados a 1200 °C por 30 minutos, a) 5000x, b) mapeo de silicio, c) mapeo de magnesio, d) mapeo de aluminio.	111
Figura 4.62. Patrón de difracción de rayos x del remanente de infiltración.	112

Figura 4.63. Micrografías y mapeos del remanente de infiltración, a) 20000x, b) mapeo de aluminio, c) mapeo de magnesio, d) mapeo de oxígeno.	113
Figura 4.64. Caracterización del gradiente de oxidación mediante microscopía electrónica de barrido a los compactos porosos oxidados y re-oxidados.	117
Figura 4.65. Micrografías de los compactos oxidados de Si_3N_4 (α) a 1200 °C por 30 minutos, en orden progresivo de profundidad; a) y f) 10000x superficie y centro, respectivamente; b) - e) 2000x, de la superficie al centro.	118
Figura 4.66. Micrografías de los compactos oxidados de Si_3N_4 (α) a 1200 °C por 1 hora, en orden progresivo de profundidad; a) y f) 10000x superficie y centro, respectivamente; b) - e) 2000x, de la superficie al centro.	118
Figura 4.67. Micrografías de los compactos re-oxidados de Si_3N_4 (α) a 1200 °C por 1 hora, en orden progresivo de profundidad; a) y f) 10000x superficie y centro, respectivamente; b) - e) 2000x, de la superficie al centro.	119
Figura 4.68. Micrografías de los compactos oxidados de Si_3N_4 (α) a 1200 °C por 2 hora, en orden progresivo de profundidad; a) y f) 10000x superficie y centro, respectivamente; b) - e) 2000x, de la superficie al centro.	119
Figura 4.69. Micrografías de los compactos oxidados de Si_3N_4 ($\alpha+\beta$) a 1200 °C por 30 min, en orden progresivo de profundidad; a) y f) 10000x superficie y centro, respectivamente; b) - e) 2000x, de la superficie al centro.	120
Figura 4.70. Micrografías de los compactos oxidados de Si_3N_4 ($\alpha+\beta$) a 1200 °C por 1 hora, en orden progresivo de profundidad; a) y f) 10000x superficie y centro, respectivamente; b) - e) 2000x, de la superficie al centro.	121
Figura 4.71. Micrografías de los compactos re-oxidados de Si_3N_4 ($\alpha+\beta$) a 1200 °C por 1 hora, en orden progresivo de profundidad; a) y f) 10000x superficie y centro, respectivamente; b) - e) 2000x, de la superficie al centro.	121
Figura 4.72. Micrografías de los compactos oxidados de Si_3N_4 ($\alpha+\beta$) a 1200 °C por 2 horas, en orden progresivo de profundidad; a) y f) 10000x superficie y centro, respectivamente; b) - e) 2000x, de la superficie al centro.	122
Figura 4.73. Micrografías de los compactos re-oxidados de Si_3N_4 ($\alpha+\beta$) a 1200 °C por 2 horas, en orden progresivo de profundidad; a) y f) 10000x superficie y centro, respectivamente; b) - e) 2000x, de la superficie al centro.	122
Figura 4.74. Micrografías a 5x de los compactos oxidados de Si_3N_4 (α) a 1200 °C infiltrados a 800 °C, en diferentes condiciones de oxidación, a) 30 min, b) 1 h, c) 1 h de re-oxidación, d) 2 h y e) 2 h de re-oxidación.	124

Figura 4.75. Micrografías a 5x de los compactos oxidados de Si_3N_4 ($\alpha+\beta$) a 1200 °C infiltrados a 800 °C, en diferentes condiciones de oxidación, a) 30 min, b) 1 h, c) 1 h de re-oxidación, d) 2 h y e) 2 h de re-oxidación.	125
Figura 4.76. Disposición y acomodo de los materiales para el proceso de infiltración espontánea; a) gravedad y b) capilaridad.	127
Figura 4.77. Micrografías de los compuestos infiltrados por capilaridad a 800°C de la aleación AZ91E en Si_3N_4 (α) oxidado y mezclados con sales de bicarbonato de amonio; a) y b) 5000x, c) 10000x, d) 180x.	129
Figura 4.78. Diagrama de fase del sistema Mg-Si-O a temperatura ambiente [97].	130
Figura 4.79. Micrografías y mapeos químicos de los compuestos infiltrados por capilaridad a 800°C de la aleación AZ91E en Si_3N_4 (α) oxidado y mezclados con sales de bicarbonato de amonio, a) 5000x, b) Mg, c) Al, d) Si.....	131
Figura 4.80. Micrografías de los compuestos infiltrados por capilaridad a 800°C de la aleación AZ91E en Si_3N_4 (α) oxidado; a) y b) 5000x, c) y d) 2000x.....	132
Figura 4.81. Micrografías y mapeos químicos de los compuestos infiltrados por capilaridad a 800°C de la aleación AZ91E en Si_3N_4 (α) oxidado; a) 5000x, b) Mg, c) Al, d) O.....	133
Figura 4.82. Micrografías de los compuestos infiltrados por gravedad a 800°C de la aleación AZ91E en Si_3N_4 (α) oxidado y mezclados con sales de bicarbonato de amonio; a), b), y c) 2000x, d) 180x.....	134
Figura 4.83. Micrografías y mapeos químicos de los compuestos infiltrados por gravedad a 800°C de la aleación AZ91E en Si_3N_4 (α) oxidado y mezclados con sales de bicarbonato de amonio; a) 5000x, b) Mg, c) Al, d) Si.	135
Figura 4.84. Micrografías de los compuestos infiltrados por gravedad a 800°C de la aleación AZ91E en Si_3N_4 (α) oxidado; a), b) y c) 5000x, d) 10000x.	136
Figura 4.85. Micrografías y mapeos químicos de los compuestos infiltrados por gravedad a 800°C de la aleación AZ91E en Si_3N_4 (α) oxidado; a) 10000x, b) Mg, c) Al, d) Si.....	137
Figura 4.86. Micrografías de la barra del compuesto infiltrado por gravedad a 800°C de la aleación AZ91E en Si_3N_4 (α) oxidado; a), b) y c) 5000x, d), e) y f) 10000x.	139
Figura 4.87. Micrografías y mapeos químicos de la barra del compuesto infiltrado por gravedad a 800°C de la aleación AZ91E en Si_3N_4 (α) oxidado; a) 10000x, b) Mg, c) Al, d) Si.....	140
Figura 4.88. Micrografías de los compuestos infiltrados por gravedad a 800°C de la aleación AZ91E en Si_3N_4 oxidado a 5000x y 10000x; a) y b) (α) Si_3N_4 , c) y d) ($\alpha+\beta$) Si_3N_4	143

Figura 4.89. Defectos en las preformas porosas de α -Si ₃ N ₄ oxidado a 1200 °C por 30 minutos y pre-sinterizados a 1100 °C por 40 minutos (a y b); posteriormente infiltrados a 800 °C por 15 minutos (c y d).	144
Figura 4.90. Materiales compuestos Mg-AZ91E/Si ₃ N ₄ fabricados mediante infiltración espontánea.	145
Figura 4.91. Patrón de difracción de los compuestos Mg-AZ91E/Si ₃ N ₄ fabricados mediante infiltración espontánea.	148
Figura 4.92. Coeficiente de fricción en tiempo real de las aleaciones de magnesio ensayadas y los materiales compuestos AZ91E/Si ₃ N ₄	151
Figura 4.93. Comparación del coeficiente de fricción de las aleaciones de magnesio ensayadas y los materiales compuestos AZ91E/Si ₃ N ₄ , AZ91E/AlN y AZ91E/TiC.	152
Figura 4.94. Tasa de desgaste específica de las aleaciones de magnesio ensayadas y los materiales compuestos AZ91E/Si ₃ N ₄ y AZ91E/TiC.	153
Figura 4.95. Presentación de resultados que pueden ser obtenidos de la técnica de perfilometría óptica para la aleación AZ91E.	154
Figura 4.96. Representación 3D del perfil de la huella obtenidos de la técnica de perfilometría óptica de los materiales ensayados.	155
Figura 4.97. Volumen desprendido y morfología de las bolas de acero 52100 utilizadas en los ensayos de desgaste de las aleaciones de magnesio ensayadas y los materiales compuestos AZ91E/Si ₃ N ₄	156
Figura 4.98. Caracterización mediante microscopía óptica de la huella de desgaste; a) la aleación AZ91E en condiciones de colada, b) en condiciones de laminado, y los materiales compuestos AZ91E/Si ₃ N ₄ d) D3, e) D5 y f) D7.	157
Figura 4.99. Comparativa del ancho de huella de desgaste de los materiales analizados.	159
Figura 4.100. Comparativa de la huella de desgaste de la aleación AZ91E; a) en condiciones de colada, b) en condiciones de laminado, y los materiales compuestos c), d) y e), AZ91E/Si ₃ N ₄ D3, D5 y D7, respectivamente.	160
Figura 4.101. Micrografía de MEB de una zona rica en nitruro de silicio de los materiales compuestos AZ91E/Si ₃ N ₄ y mapeos de Mg, Al, Si, N y O.	161
Figura 4.102. Caracterización mediante MEB y mapeo químico de la huella de desgaste de; a,b) AZ91E en condiciones de colada, c,d) AZ91E en condiciones de laminado y e,f) compuesto AZ91E/Si ₃ N ₄ D3.	162
Figura 4.103. Micrografías de la huella de desgaste de los compuestos AZ91E/Si ₃ N ₄ a diferentes magnificaciones.	163

Figura 4.104. Microindentación lineal de los materiales compuestos AZ91E/Si ₃ N ₄	166
Figura 4.105. Modelos de predicción de microdureza de los materiales compuestos AZ91E/Si ₃ N ₄	166
Figura 4.106. Microdurezas obtenidas en zonas ricas en nitruro de silicio de los materiales compuestos AZ91E/Si ₃ N ₄	167
Figura 4.107. Gráfica deformación/temperatura de los compuestos AZ91E/Si ₃ N ₄	168
Figura 4.108. Ajuste lineal de los datos de deformación-temperatura de los ensayos de dilatometría obtenidos del material compuestos AZ91E/Si ₃ N ₄	169
Figura 4.109. Gráfica deformación/temperatura de los compuestos AZ91E/Si ₃ N ₄ para el rango de 200-250 °C.....	170

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 2.1. Propiedades de los principales materiales usados como matriz metálica [3].	10
Tabla 2.2. Tipos de refuerzo utilizados en materiales compuestos matriz metálica [3,9].	11
Tabla 2.3. Propiedades de los principales refuerzos cerámicos y de carbono [3].	12
Tabla 2.4. Clasificación de las técnicas de fabricación de materiales compuestos de matriz metálica [2,3,9–11,15].	16
Tabla 2.5. Nomenclatura de los principales elementos de aleación para el Mg (ASTM) [16].	24
Tabla 2.6. Designaciones de temple y tratamientos para la aleaciones de Mg (ASTM) [16].	25
Tabla 2.7. Composición nominal y propiedades mecánicas de aleaciones de magnesio AZ a temperatura ambiente [16].	26
Tabla 2.8. Resumen de las estructuras cerámicas binarias [5].	29
Tabla 2.9. Cálculos de energías libres de Gibbs de las reacciones interfaciales [55].	38
Tabla 2.10. Resultados de los ensayos de tensión y compresión de los nanocompuestos [59,60].	41
Tabla 3.1. Composición química nominal de la aleación Mg-AZ91E (% en peso) [31].	44
Tabla 4.1. Composición química de las fases presentes en la aleación AZ91E.	51
Tabla 4.2. Composición química de las probetas analizadas de la aleación AZ91E.	53
Tabla 4.3. Cargas y presiones de fabricación de compactos de Si ₃ N ₄ .	57
Tabla 4.4. Área superficial específica y área superficial total del Si ₃ N ₄ .	80
Tabla 4.5. Constante de oxidación y profundidad de oxidación del Si ₃ N ₄ .	85
Tabla 4.6. Comparativa de la constante de oxidación y energía de activación en diferentes sistemas estudiados de Si ₃ N ₄ .	86
Tabla 4.7. Condiciones y resultados de infiltración de la aleación AZ91E a 650°C / 15 min.	93
Tabla 4.8. Peso de las muestras en polvo, después de la compactación y posterior a la oxidación de Si ₃ N ₄ oxidados a 1200 °C por 30 min.	115
Tabla 4.9. Peso de las muestras en polvo, después de la compactación, la posterior oxidación y re-oxidación de Si ₃ N ₄ oxidados a diferentes tiempos.	116

Tabla 4.10. Peso de los compactos secos (D), impregnados (S) y saturados (W).....	141
Tabla 4.11. Porosidad aparente, absorción de agua y densidad aparente de los compactos porosos de Si ₃ N ₄ oxidados y pre-sinterizado ASTM C20-00.	141
Tabla 4.12. Condiciones de fabricación de los compuestos Mg-AZ91E/Si ₃ N ₄	146
Tabla 4.13. Condiciones para ensayos de desgaste de acuerdo a la norma ASTM G99-17.....	150
Tabla 4.14. Ancho de huella de desgaste de los materiales estudiados.	158
Tabla 4.15. Comparación de las condiciones utilizadas en ensayos de desgaste en MCMM. ...	164

GLOSARIO DE ABREVIATURAS.

AES	“Auger electron spectroscopy” (Espectroscopía electrónica Auger)
AM	“Additive manufacturing” (Manufactura aditiva)
ASTM	“American society of testing materials” (Sociedad Americana de pruebas de materiales)
CMC	“Ceramic matrix composites” (Materiales compuestos matriz cerámica)
CVD	“Chemical vapor deposition” (Deposición química de vapor)
EB/PVD	“Electron beam physical vapor deposition” (Deposición física de vapor por haz de electrones) “
EDS	“Energy dispersive spectroscopy” (Espectroscopía por dispersión de energía)
EW	“Explosive welding” (Soldadura explosiva)
FSP	“Friction stir processing” (Procesamiento de agitación por fricción)
HIP	“Hot isostatic pressing” (Prensado en caliente isostático)
HP	“Hot pressing” (Prensado en caliente)
HVOF	“High velocity oxifuel thermal spraying” (Pulverización a elevada velocidad en caliente con combustible oxigenado)
LMC/MCL	“Lightweight matrix composites” (Materiales compuestos ligeros)
LPPD	“Low-pressure plasma deposition” (Deposición a baja presión por láser)
MA	“Mechanical alloying” (Aleado mecánico)
MCULMM	Materiales compuestos ultra ligeros matriz magnesio
MEB	Microscopía electrónica de barrido
MMC/MCMM	“Metal matrix composites” (Materiales compuestos de matriz metálica CMM)
MS	“Microwave sintering” (Sinterizado por microondas)
PACVD	“Plasma assisted chemical vapor deposition” (Deposición química de vapor asistida por plasma)
PM	“Powder metallurgy” (Metalurgia de polvos)
PMC/CMP	“Polimeric matrix composites” (Materiales compuestos matriz polimérica CMP)
PVD	“Physical vapor deposition” (Deposición física de vapor)
RB	“Roll bonding” (Unión por rolado)
SEM	“Scanning electron microscopy” (Microscopía electrónica de barrido)
SPS	“Spark plasma sintering” (Sinterización por plasma)
TEM	“Transmission electron microscopy” (Microscopía electrónica de transmisión)

TGA/ATG	“Thermogravimetric analysis” (Análisis termogravimétrico)
ULMC/MCU	“Ultra lightweight matrix composites” (Materiales compuestos ultraligeros)
UMMC	“Ultralight magnesium matrix composites” (Materiales compuestos ultra ligeros matriz magnesio)
VCM	“Variable co-deposition of multi-phase Materials” (Co-deposición variable de materiales multifase)
XPS	“X-ray photoelectron spectroscopy” (Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X)
XRF	Fluorescencia de rayos X

RESUMEN

En este estudio, se fabricaron y caracterizaron compuestos de matriz de magnesio ligero reforzados con Si_3N_4 . Se evaluó la cinética de oxidación pasiva de polvos de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ y $(\alpha+\beta)\text{-Si}_3\text{N}_4$ a temperaturas entre 1000 y 1200 °C. Este proceso de oxidación tuvo como objetivo mejorar la mojabilidad e infiltración sin presión de la aleación de magnesio AZ91E. Las constantes cinéticas de oxidación (k_p) se determinaron en 9.11e^{-16} y 6.35e^{-16} $\text{kg}^2/\text{m}^4\text{s}$ para $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ y $(\alpha+\beta)\text{-Si}_3\text{N}_4$, respectivamente, con profundidades de capa de óxido de 4.25 nm y 3.69 nm. Se encontró que la presencia de fase β en el nitruro de silicio disminuyó la velocidad de oxidación con un tratamiento prolongado y modificó la morfología del SiO_2 amorfo superficial.

Se logró la fabricación exitosa de materiales compuestos AZ91E/ Si_3N_4 mediante infiltración espontánea, aunque se observó una baja reproducibilidad. Se identificaron desafíos en la sinterización de polvos de Si_3N_4 oxidados, lo que condujo a la formación de grietas y ríos de aleación durante la infiltración. A pesar de esto, se observaron mejoras significativas en la resistencia al desgaste y la dureza en los compuestos fabricados, con valores de dureza que oscilan entre 340 y 770 Hv, y una reducción en la tasa de desgaste específica en más del 50% debido a la adición de Si_3N_4 . El coeficiente de expansión térmica disminuyó a $13.63 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ en comparación con los $26 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ de la aleación AZ91E, atribuido al bajo CTE de Si_3N_4 de $3.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Se identificaron áreas para futuras investigaciones, incluida la recristalización dinámica y los efectos de las partículas sobre la cinética de recristalización, que podrían contribuir significativamente al conocimiento científico en el campo de los compuestos de matriz metálica ligera.

Palabras clave: Materiales compuestos, magnesio, nitruro de silicio, cinética, infiltración.

ABSTRACT

In this study, lightweight magnesium matrix composites reinforced with Si_3N_4 were fabricated and characterized. Passive oxidation kinetics of $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ and $(\alpha+\beta)\text{-Si}_3\text{N}_4$ powders were evaluated at temperatures ranging from 1000 to 1200 °C. This oxidation process aimed to enhance wettability and pressureless infiltration of AZ91E magnesium alloy. The oxidation kinetic constants (k_p) were determined to be 9.11e^{-16} and 6.35e^{-16} $\text{kg}^2/\text{m}^4\text{s}$ for $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ and $(\alpha+\beta)\text{-Si}_3\text{N}_4$, respectively, with respective oxide layer depths of 4.25 nm and 3.69 nm. The presence of β phase in silicon nitride was found to decrease oxidation rate with prolonged treatment and modify surface amorphous SiO_2 morphology.

Successful fabrication of AZ91E/ Si_3N_4 composite materials was achieved via spontaneous infiltration, albeit with observed low reproducibility. Challenges were identified in the sintering of oxidized Si_3N_4 powders, leading to cracking and alloy river formation during infiltration. Despite this, significant improvements in wear resistance and hardness were observed in the manufactured composites, with hardness values ranging from 340 to 770 Hv, and specific wear rate reduced by over 50% due to Si_3N_4 addition. The coefficient of thermal expansion decreased to $13.63 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ compared to AZ91E alloy's $26 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, attributed to Si_3N_4 's low CTE of $3.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Areas for future research were identified, including dynamic recrystallization and particle effects on recrystallization kinetics, which could contribute significantly to the scientific knowledge in the field of lightweight metal matrix composites.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

La creciente demanda de la industria automotriz y aeroespacial por materiales de alto rendimiento y baja densidad ha impulsado la investigación y desarrollo del magnesio y sus aleaciones [1], creando interesantes oportunidades para el desarrollo de materiales compuestos de matriz magnesio (MCMM), debido a la combinación de propiedades que se pueden obtener de la adición de materiales cerámicos avanzados en una matriz metálica [2]. La combinación de propiedades entre la matriz y el refuerzo, además de la morfología, tamaño y distribución del refuerzo le otorgan a estos materiales de entre otras propiedades alta resistencia mecánica específica, buena rigidez, alto módulo elástico, buena resistencia al desgaste y bajo coeficiente de expansión térmica [2,3].

Estos materiales han recibido la clasificación de materiales compuestos ligeros (MCL) por sus siglas “LMC” (“lightweight matrix composites”) [4]. Las matrices metálicas más estudiadas son el aluminio y el magnesio. Sin embargo, el magnesio es el material estructural actualmente más ligero, cuya densidad es 2/3 la de densidad del aluminio, considerado un material ultraligero [3]. Los principales materiales utilizados como refuerzo en aleaciones base magnesio son SiC, AlN y TiC, que incrementan en gran medida las propiedades mecánicas en comparación con la aleación monolítica. Por otro lado, existe una limitada y escasa información con respecto al Si₃N₄ a pesar de poseer propiedades incluso mejores a otros materiales cerámicos utilizados, como bajo coeficiente de expansión térmica, resistencia al choque térmico, alta resistencia a la corrosión y buena conductividad térmica [3,5]. Aunque una de sus mayores limitantes es la baja mojabilidad y fuerza de adhesión con las aleaciones de magnesio, por lo que no ha sido estudiada, ni su potencial explotado a gran escala.

Por tal motivo, es de suma importancia el estudio, entendimiento e investigación de los fenómenos superficiales que pueden ser propuestos para el aumento de la mojabilidad entre la aleación base magnesio AZ91E y el nitruro de silicio. Ya que la mojabilidad y la adhesión entre la aleación y el refuerzo conducirán a la producción de materiales compuestos por infiltración espontánea, el cual es uno de los procesos más rentables, económicos y rápidos actualmente en la fabricación de compuestos de matriz metálica (CMM). En el presente trabajo se propone la aplicación de procesos de oxidación pasiva superficial del Si₃N₄, que mejoren la mojabilidad entre la aleación y el refuerzo, para la fabricación de materiales compuestos de matriz metálica base magnesio.

1.1. HIPÓTESIS

La oxidación pasiva del Si_3N_4 , y la respectiva formación de SiO_2 superficial mejorará la mojabilidad y las fuerzas de adhesión entre el nitruro de silicio y la aleación de magnesio AZ91E, facilitando la fabricación de materiales compuestos de matriz metálica AZ91E/ Si_3N_4 mediante infiltración espontánea. El alto contenido de refuerzo de Si_3N_4 en la matriz AZ91E, aumentará el módulo de elasticidad, la resistencia al desgaste y reducirá el coeficiente de expansión térmica del material compuesto. Obteniendo materiales compuestos reforzados con nitruro de silicio, con propiedades superiores a la aleación monolítica AZ91E, y otras aleaciones de magnesio reforzadas.

1.2. OBJETIVO GENERAL

Fabricar y evaluar microestructural y mecánicamente materiales compuestos de matriz metálica Mg-AZ91E, reforzados con partículas de Si_3N_4 producidos mediante infiltración espontánea.

1.2.1. *Objetivos específicos*

- Propiciar la oxidación pasiva del nitruro de silicio, en polvo y en preforma porosa, bajo una atmósfera de aire a temperaturas elevadas.
- Evaluar la velocidad de oxidación del nitruro de silicio mediante modelos cinéticos y el análisis morfológico mediante análisis termogravimétrico (ATG) y microscopía electrónica de barrido (MEB).
- Evaluar los fenómenos superficiales que ocurren durante la oxidación pasiva del nitruro de silicio, que influyan en la mojabilidad con la aleación Mg-AZ91E.
- Caracterizar mediante difracción de rayos X (DRX) y MEB los cambios estructurales, morfológicos, superficiales, de porosidad y tortuosidad, obtenidos durante la oxidación del nitruro de silicio.
- Establecer las condiciones de oxidación del Si_3N_4 óptimas para la infiltración de la aleación.
- Fabricar los materiales compuestos mediante infiltración espontánea, en las preformas porosas de Si_3N_4 previamente oxidadas.
- Caracterización morfológica, de distribución y tamaño de partícula del material compuesto, mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).
- Análisis y caracterización mecánica y térmica de los materiales compuestos, y su posterior correlación con modelos como la regla de las mezclas, Halpin-Tsai y Hashin-Strickman.
- Evaluar la resistencia al desgaste de los materiales compuestos AZ91E/ Si_3N_4 fabricados mediante infiltración espontánea.

1.3. METAS CIENTÍFICAS

Oxidación superficial.

- Propiciar la oxidación del área superficial de las partículas de Si_3N_4 , obteniendo una oxidación superficial mayor al 90% que mejore la mojabilidad con la aleación Mg-AZ91E.
- Aportar conocimiento científico del comportamiento y cinética de oxidación superficial del nitruro de silicio en compactos porosos.

Mojabilidad.

- Lograr la mojabilidad del Si_3N_4 con la aleación Mg-AZ91E (ángulo de contacto menor a 90°) mediante el estudio, y entendimiento de los fenómenos superficiales producidos por la oxidación pasiva del Si_3N_4 .
- Aportación de condiciones de mojabilidad del nitruro de silicio con aleaciones de magnesio y aluminio aleadas con magnesio, para el desarrollo de nuevos sistemas de materiales compuestos de matriz metálica base magnesio y aluminio, reforzados con nitruro de silicio.

Materiales compuestos de matriz magnesio con alto contenido de refuerzo.

- Fabricar materiales compuestos de matriz Mg-AZ91E reforzados con Si_3N_4 con un alto contenido de refuerzo, alrededor del 50%, mediante infiltración espontánea.

Evaluación del material compuesto.

- Evaluar el comportamiento al desgaste del material compuesto AZ91E/ Si_3N_4 y reportar los mecanismos de desgaste observados debido al mojado y adhesión.

1.4. JUSTIFICACIÓN

La creciente demanda por materiales de elevada resistencia y de bajo peso, impulsada por la industria energética, aeroespacial y automotriz, ha hecho de las aleaciones ligeras un tema de interés en la comunidad científica. Esto debido al enfoque actual de dichas industrias en la reducción de emisiones de CO_2 , hacia el medio ambiente. La reducción de peso es un factor importante, cuando se habla de potencia, aerodinámica y autonomía en el área, tanto de los vehículos y aeronaves de combustión interna y eléctricos. Las aleaciones de magnesio sin duda son prospectos de suma importancia en la reducción de peso, ya que el Mg, es uno de los materiales metálicos estructurales más ligeros actualmente, esto sin contar que puede ser utilizada como aleación matriz, en la fabricación de materiales compuestos de matriz metálica. La aleación Mg-AZ91E producida mediante fundición y colado en molde, ha demostrado poseer las propiedades mecánicas para su aplicación en la industria aeroespacial y automotriz, con la ventaja de ser producida fácilmente, tener buena maquinabilidad y buena resistencia a la corrosión. Incluso se ha demostrado que su resistencia mecánica puede aumentar con la adición de refuerzos cerámicos como el SiC, AlN, TiC, grafito, entre otros. Los sistemas mayormente estudiados, se han enfocado en variar el tamaño de partícula, la proporción en volumen del refuerzo, tratamientos térmicos y cambiar algunos otros parámetros para mejorar las propiedades obtenidas en el material compuesto. Sin embargo, uno de los materiales cerámicos con menor coeficiente de expansión térmica, conductividad térmica y excelentes propiedades mecánicas es el Si_3N_4 , del cual existe literatura muy escasa, casi nula, como refuerzo en aleaciones de magnesio, esto debido a su nula mojabilidad con dichas aleaciones, para ser fabricado por medio de infiltración espontánea. Por tal motivo y al ser la infiltración uno de los procesos más utilizados en la producción de materiales compuestos de matriz metálica, se propone estudiar los fenómenos superficiales que conducirán al aumento de la mojabilidad de la aleación Mg-AZ91E en una preforma porosa de Si_3N_4 , mediante la oxidación superficial del material cerámico. Al promover la infiltración se producirán materiales compuestos de matriz de magnesio, reforzados con nitruro de silicio, con excelentes propiedades mecánicas, capaz de competir con los producidos con el resto de materiales cerámicos utilizados actualmente como refuerzos de las aleaciones de magnesio, incluso con las aleaciones de aluminio.

En años recientes se ha retomado el interés en el magnesio y sus aleaciones por parte de la industria militar y de defensa para el despliegue de vehículos terrestres ultraligeros. El magnesio posee una

elevada resistencia ante impactos balísticos a elevada velocidad, siendo comparable su resistencia con materiales como el acero. Esto es posible por su estructura hexagonal y la recrystalización dinámica durante el impacto. Las aleaciones de magnesio alcanzan un tamaño de grano nanométrico que es formado durante la recrystalización dinámica y la disipación de energía del impacto a elevada velocidad. Encontrando un área de aplicación a las aleaciones de magnesio reforzadas con partículas cerámicas, que funcionen como multiplicadores de dislocaciones, aumentando la cinética de recrystalización, y con esto una posible y prometedora área de estudio. Se busca proponer nuevos sistemas de materiales compuestos ultraligeros matriz magnesio de elevada resistencia balística.

CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En el presente capítulo se abordarán fundamentos teóricos, así como el estado del arte relacionado con las características, propiedades y fabricación de materiales compuestos de matriz metálica base magnesio, reforzados con partículas de nitruro de silicio, mediante la técnica de infiltración espontánea. Considerando desde los conceptos básicos de los materiales compuestos, hasta los principios fundamentales necesarios para lograr la infiltración de la aleación de magnesio en una preforma porosa de nitruro de silicio, técnica que hasta el momento no se ha reportada como factible para la fabricación de dichos compuestos en forma espontánea.

2.1. Materiales compuestos

El término materiales compuestos se refiere a todos los materiales sólidos compuestos por más de un componente, los cuales se encuentran en fases separadas, o bien, un material compuesto está hecho por la combinación de dos o más materiales en forma macroscópica que lo proveen de una combinación única de propiedades, esta definición puede incluir una variedad extensa de materiales como: polímeros reforzados con fibras, concreto regular o reforzado con acero, incluso en la naturaleza, la madera que es la combinación de fibras de celulosa en una matriz de pegamento natural llamado lignina. En pocas palabras los materiales compuestos son aquellos constituidos por una fase continua, llamada matriz que rodea y mantiene en su lugar al o los materiales de refuerzo presentes en forma dispersa [6,7].

Estos materiales se caracterizan por tener propiedades distintas a las de sus componentes ya que combina las mejores propiedades de cada uno, para una aplicación en específico. Por lo general sus componentes se seleccionan para obtener materiales con elevada rigidez, elevada resistencia, bajo peso, bajo coeficiente de expansión térmica, buena funcionalidad a elevadas temperaturas, resistencia a la corrosión, dureza, conductividad, entre otras [6].

Estos materiales están constituidos por matriz y refuerzo, como se observa en la figura 2.1, la matriz es denominada la fase continua en el material, entre sus funciones está el dar forma a su estructura, recubrir el refuerzo, mantenerlo unido y al ser la matriz el componente que está expuesto directamente al ambiente, ésta protege al refuerzo de algunas condiciones hostiles. El refuerzo por otro lado, tiene como rol principal el proveerle al material de rigidez, entre otras propiedades mecánicas, por ejemplo, en el caso de las fibras, las propiedades mecánicas son más elevadas en la

dirección de orientación de las fibras; algunas otras propiedades como dureza y propiedades eléctricas surgen de una fuerte interacción entre la matriz y el refuerzo. En algunos casos la combinación de matriz y refuerzo pueden generar zonas interfaciales entre ellos que afectan sus propiedades finales, muchas veces estas interfaces no son tomadas en cuenta en gran medida, ya que pueden ser tan delgadas que no logran ser detectadas. Por lo general dichas zonas tienen su mayor punto de interés en uniones disimiles que en los mismos materiales compuestos [2,6,8].

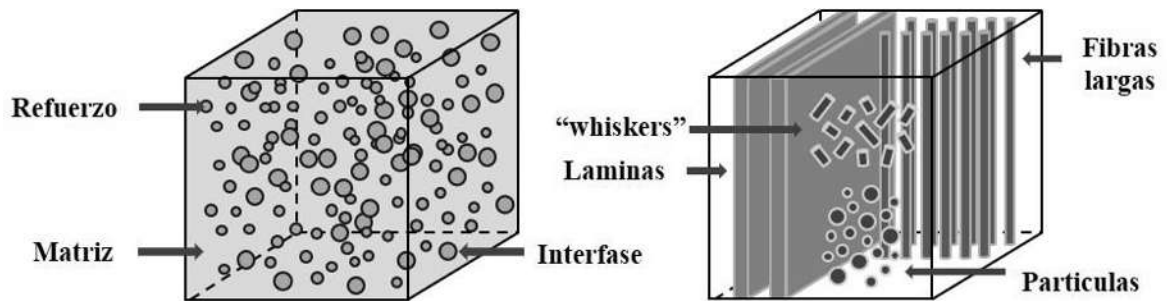


Figura 2.1. Materiales compuestos y tipos de refuerzo.

Los materiales compuestos matriz metálica reforzados con partículas han tomado gran importancia en los últimos años, debido a su amplio campo de aplicación, ya que poseen propiedades de la combinación directa de materiales utilizados en aplicaciones estructurales y funcionales. Las aplicaciones más importantes de estos materiales, se encuentran en el área automotriz, aeronáutica, aeroespacial y en componentes electrónicos, entre otros. Tanto la matriz como el refuerzo en los materiales compuestos dependen de la aplicación o el área a la que vaya dirigido el material, ya que la literatura marca términos generales, para áreas más estudiadas, debido a que cada sistema tiene características completamente diferentes [2].

Los materiales compuestos se clasifican por el tipo de matriz y refuerzo de los que están constituidos. Los tipos de matriz pueden ser desde polimérica (CMP), metálica (CMM), cerámica (CMC) y en algunos casos de carbono. En el caso de los refuerzos, están clasificados por partículas, laminas y fibras, tanto largas como cortas, estas últimas también incluye a los "whiskers". En el caso de las laminas es cuando el material compuesto está formado por láminas de distintos tipos de materiales, también denominado como material compuesto [2].

2.2. Materiales compuestos matriz metálica

Los materiales compuestos de matriz metálica, consisten en un metal o una aleación como fase continua, y la fase discontinua o refuerzo, puede ser desde partículas, fibras cortas o “*whiskers*” o fibras largas. La industria automotriz y aeroespacial, les ha dado mucha importancia en los últimos años, debido a que se han estudiado muchos sistemas de baja densidad y de elevadas propiedades mecánicas. Otras de sus características más importantes, es que se pueden obtener materiales con bajo coeficiente de expansión térmica, y elevada conductividad térmica, factores importantes para la industria electrónica. La maquinabilidad y el amplio rango en diseño, le da a estos materiales una más amplia área de aplicación [2,9,10].

La investigación en los materiales compuestos de matriz metálica comenzó en los años 60s, basada en matrices de aleación de aluminio y cobre, reforzadas con tungsteno, boro y otras fibras [10]. Algunos otros autores mencionan que estos comenzaron a producirse en el año 1974, para la fabricación de tubos de aluminio reforzados con boro [6]. Aunque en esos mismos años, antes de 1980, fueron restringidos, por la dificultad que presentaba resolver el problema de la interfaz matriz-refuerzo, los procesos eran muy complejos, había muy poca variedad de refuerzos disponibles además de sus elevados costos. No fue hasta los años 80s que la industria aeroespacial y de energía nuclear comenzó a requerir materiales con propiedades diferentes a los comercializados en la época, como elevada resistencia, alta rigidez específica, resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión y buena resistencia a temperaturas elevadas, junto con su habilidad de mantener una alta estabilidad química, como dimensional a cambios bruscos de temperatura [10].

La importancia de este tipo de materiales se da, debido a que poseen propiedades superiores a las de la matriz metálica utilizada, de forma individual. Ya que el refuerzo por lo general es la fase más rígida, de elevado modulo elástico y la matriz es la fase dúctil, que tiende a transportar los esfuerzos a los que es sometido el material compuesto a la interfase y refuerzo [2].

2.2.1. Tipos de matrices, refuerzo e interfase

Los contenidos de matriz y refuerzo en la actualidad van desde muy bajos, hasta el 50% en volumen de refuerzo, en otros casos como en la industria electrónica, llega a considerarse material compuesto con porcentajes mayores al 50%. En el caso de la interfase, esta se forma durante su

fabricación o en su aplicación, al reaccionar el material de la matriz con el refuerzo, formando ciertos compuestos iónicos, covalentes o intermetálicos, o bien capas de difusión. Por lo que es de suma importancia conocer la naturaleza tanto de la matriz como del refuerzo, ya que en el área de materiales compuestos, se usan términos generales debido a que cada sistema puede llegar a presentar problemáticas distintas [2,10].

2.2.1.1. Matriz

El tipo de matriz en los materiales compuestos de matriz metálica, depende fuertemente de su aplicación final, ya que en general se podrían fabricar materiales compuestos con cualquier tipo de aleación o refuerzo. En la actualidad, una de las condiciones mayormente solicitadas tanto por la industria automotriz, como la industria aeroespacial, es materiales de baja densidad y elevada conductividad térmica, así como buena resistencia a la corrosión. La baja densidad es el factor de mayor importancia en estos materiales, debido a la demanda que genera el desarrollo y fabricación de vehículos y dispositivos más ligeros y resistentes. Además de eso, existen algunas otras propiedades y características que también se consideran, como lo es buena ductilidad, baja reacción con el refuerzo, bajo coeficiente de expansión térmica, buena adhesión con el refuerzo y preferentemente que sea congruente con el mismo. Esto debido a que la matriz mantiene las partículas de refuerzo unidas y transmite los esfuerzos hacia las mismas, mejorando así su resistencia y sus propiedades en general [2,10,11].

Los principales metales y aleaciones utilizadas en la fabricación de materiales compuestos de matriz metálica son base aluminio, hierro, magnesio, titanio, cobre, entre otros. En la tabla 2.1 se muestran sus principales propiedades y características [3].

Tabla 2.1. Propiedades de los principales materiales usados como matriz metálica [3].

Metal	Densidad (kg m ⁻³)	Conductividad térmica (W m ⁻¹ K ⁻¹)	Coeficiente de expansión térmica α (x10 ⁶ K ⁻¹)	Calor específico (kJ kg ⁻¹ K ⁻¹)	Punto de fusión (K)	Dureza Vickers (Hv)	Módulo de Young (GPa)	Módulo de Corte (GPa)
Al	2,698	238	23.9	0.9	933	18	75.7	26
Cu	8,930	416	17.1	0.39	1,356	35	136	40-50
Mg	1,740	171	26.1	1.02	932	37	44.3	16.6
Ti	4,500	15	8.8	0.52	1,904	60	114	39.8
Fe	7,870	71	12.1	0.44	1,809	150-370	190	80

Actualmente se busca desarrollar materiales compuestos de matriz metálica con aleaciones de magnesio, ya que es de los metales con menor densidad y punto de fusión, facilitando enormemente en costos a procesos de fabricación utilizados.

2.2.1.2. Materiales de refuerzo

Los materiales de refuerzo como se discutió anteriormente, se clasifican en tipos, que van desde partículas, fibras cortas o “whiskers” y fibras largas comúnmente llamados refuerzos continuos. Se conocen algunos tamaños de partícula y relaciones de aspecto en la literatura, como se muestra en la tabla 2.2, a la cual se le hizo una adición en base a otras referencias, de materiales de refuerzo utilizados en materiales compuestos matriz metálica [3,9]. Cabe mencionar que, de los materiales adicionados, no se encontró un estándar de relación de aspecto y diámetro, de forma generalizada.

Tabla 2.2. Tipos de refuerzo utilizados en materiales compuestos matriz metálica [3,9].

Tipo	Relación de aspecto	Diámetro (μm)	Ejemplos
Partículas	~1-4	1-25	SiC, Al ₂ O ₃ , WC, TiC, BN, B ₄ C
	-	-	Si ₃ N ₄ , MgO, TiN, AlN, ZrO ₂
Fibras cortas o whiskers	~10-1,000	0.1-25	SiC, Al ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ + SiO ₂ , C
	-	-	B, Si ₃ N ₄ , K ₂ O·6TiO ₂ , 9Al ₂ O ₃ ·2B ₂ O ₃
Fibras continuas	>1,000	3-150	SiC, Al ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ + SiO ₂ , C, B, W, NbTi, Nb ₃ SN

Los materiales de refuerzo se seleccionan bajo ciertos criterios, de acuerdo a sus propiedades y a las propiedades finales que se necesitan del material compuesto. Entre los cuales se encuentran, el módulo elástico, resistencia a la tensión, densidad, temperatura de fusión, estabilidad térmica, coeficiente de expansión térmica, tamaño y forma, compatibilidad con la matriz y costo. Tanto la estabilidad química, como la compatibilidad entre matriz y refuerzo, son importantes no solo para la aplicación final, ya que también juegan un papel importante durante el proceso de fabricación del material compuesto [11].

Se han recopilado en la literatura las propiedades y características, de los principales materiales utilizados como refuerzos, tanto cerámicos como de carbono. En la tabla 2.3 se muestra un desglose de las propiedades de los refuerzos, de manera general, cabe mencionar que estas propiedades pueden cambiar en cuanto a la disposición del refuerzo, como partícula, fibra, entre otros [3].

Tabla 2.3. Propiedades de los principales refuerzos cerámicos y de carbono [3].

Material	Densidad (kg m ⁻³)	Conductividad térmica (W m ⁻¹ K ⁻¹)	Coefficiente de expansión térmica α (x10 ⁶ K ⁻¹)	Calor específico (kJ kg ⁻¹ K ⁻¹)	Punto de fusión (K)	Dureza Vickers (Hv)	Módulo de Young (GPa)	Módulo de Corte (GPa)
Al ₂ O ₃	3,800-3,900	29	8.5	0.78	2,323	1,500-2,000	460	147
AlN	3,250	100-260	2.5	0.71	2,673	1,600	275	-
TiO ₂	4,175	8.4	-	0.69	2,113	-	170	-
TiN	4,780	25	6.3	0.6	3,223	-	600	-
TiC	4,770	31.8	7.6	0.56	3,413	2,270	450	-
SiO ₂	2,200	1.38	0.5	0.69	1,983	635	65-71	29
Si ₃ N ₄	3,150	31	3.3-3.6	0.71	2,273(a)	1,400-1,550	372	-
SiC	3,146	270	5.1-5.8	0.67	3,103(a)	2,800	560	-
cBN	2,070	28	0.2-2.9	0.8	3,273(a)	3,500	400-900	-
WC	15,700	29	5-6	0.18	3,143	1,400	245	-
MgO	3,560	42	13.5	0.92	3,073	190	290	122
ZrO ₂	5,684	1.9-3.8	9.2-10	0.45	2,943	1,470-1,800	150-260	-
Fibra C	1,800-2,200	60-500	-1.678	0.7	3,915(b)	-	200-600	-

Existe una consideración extra cuando el material compuesto final va a estar sometido bajo ciclos térmicos, en este caso es la tensión por desajuste térmico o en inglés “*thermal mismatch strain*”, denotado por ε . Dicho valor es una función de la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica $\Delta\alpha$, entre el refuerzo y la matriz y se calcula como:

$$\varepsilon = \Delta\alpha\Delta T \quad (1)$$

Donde ΔT es el cambio de temperatura. El valor de $\Delta\alpha$ (coeficiente de expansión térmica) debe ser bajo, para minimizar la acumulación de tensión en la red. Es importante resaltar que al relajarse dicha tensión, mediante el aumento de la densidad de dislocaciones, afectara directamente la respuesta termomecánica del material compuesto en la aplicación [11].

2.2.1.3. Interfase

La interfase es la región donde se combinan la matriz y el refuerzo, durante su proceso de manufactura o durante el uso. Esto debido a que la matriz y el refuerzo reaccionan entre sí, produciendo fases nuevas, o bien una zona de difusión. La interfase juega un papel importante en las propiedades del material compuesto, por lo que es necesario el control de las reacciones entre la matriz y el refuerzo, y conocer su naturaleza. Las interfaces se pueden clasificar en tres diferentes clases.

La **primera clase** incluye interfaces donde el refuerzo y la matriz metálica no son reactivos y son insolubles como, por ejemplo: Cu/W, Cu/Al₂O₃, Ag/Al₂O₃. Estas interfaces exhiben planos relativamente suaves y solo tiene un espesor de capa molecular. No hay formación de fases. La

segunda clase se caracteriza por no haber reactividad entre matriz y refuerzo, pero si solubilidad como, por ejemplo: Nb/W, Ni/C, Ni/W. Dichas interfaces muestran estructuras escalonadas de dientes de sierra, y son formadas a través de la disolución y difusión de los componentes del material. Los elementos de aleación de la matriz metálica y las impurezas pueden enriquecerse o agotarse en tales interfaces. Por último, la **tercera clase** es donde existe reactividad entre el refuerzo y la matriz, como en compuestos Ti/Al₂O₃, Ti/B o Ti/SiC. Estas interfaces son capas a escala sub micrónica [10].

2.3. Propiedades de los materiales compuestos

2.3.1. Regla de las mezclas

Es importante conocer que es posible predecir a grandes rasgos el comportamiento de un material compuesto, cualquiera que sea su tipo de matriz o refuerzo, a partir del comportamiento conocido de sus componentes, lo que nos permite diseñar materiales compuestos con una gran facilidad. Cabe mencionar que en principio esto representa una aproximación, pero nos permite tener un acercamiento a sus posibles propiedades y aplicaciones. Existe un enfoque muy simple que nos permite conocer el comportamiento del material compuesto final, el cual es la “**regla de las mezclas**” [3].

Una de las formas que se encuentran en la literatura, y se puede desglosar de la regla de las mezclas es si tomamos como ejemplo la densidad y un sistema con 50%/50% en volumen de matriz y refuerzo, obteniendo la siguiente ecuación (2):

$$\rho_c = \frac{\rho_f + \rho_m}{2} \quad (2)$$

Donde ρ representa la densidad y los subíndices c , f y m se refieren a que la densidad es del compuesto, refuerzo y matriz, respectivamente. Posteriormente se involucra en la formula la fracción volumen de la matriz y del refuerzo, siendo V_f la fracción volumen del refuerzo y $(1-V_f)$ la fracción volumen de la matriz, la ecuación (2) se rescribe como la ecuación (3):

$$\rho_c = V_f \rho_f + (1-V_f) \rho_m \quad (3)$$

De la ecuación anterior podemos obtener la ecuación general de la regla de las mezclas, si decimos que, en lugar de la densidad, la propiedad puede ser coeficiente de expansión térmica, modulo

elástico, o cualquier otra propiedad mecánica, se puede sustituir por U . La ecuación de la regla de más mezclas entonces es:

$$U_c = V_f U_f + (1 - V_f) U_m \quad (4)$$

Por otro lado, también se pueden considerar dos diferentes tipos de refuerzo, en el diseño de un material compuesto, cambiando la expresión (4) a:

$$U_c = V_1 U_1 + V_2 U_2 + (1 - V_1 - V_2) U_m \quad (5)$$

Y así continuando sucesivamente hasta obtener un material compuesto con un número mayor de componentes, representando la fórmula de manera general como:

$$U_c = \sum_{n=1}^n V_n U_n + (1 - \sum_{n=1}^n V_n) U_m \quad (6)$$

Donde $U_1, U_2, U_3, \dots U_n$ son las propiedades de los refuerzos y $V_1, V_2, V_3, \dots V_n$ son las fracciones en volumen de los mismos. Es importante resaltar que la regla de las mezclas no siempre se cumple, debido a que hay características que limitan su aplicación como:

- Interacción química entre la matriz y refuerzo.
- Cambios de volumen.
- Tamaño y distribución del refuerzo.
 - Afectan el coeficiente de expansión térmica y la conductividad térmica.
- Distribución y fuerza de adhesión entre la matriz y refuerzo.
 - Afectan la resistencia a la tensión y el módulo elástico.
- La orientación (en el caso de las fibras)
 - Aumentan la anisotropía de las propiedades mecánicas.

A pesar de las limitaciones que presenta, la regla de las mezclas es una forma simple de obtener aproximaciones de las propiedades de los materiales compuestos, y consideración importante durante su diseño [3].

El efecto de la porosidad en el módulo elástico, puede ser calculado, como estimación de acuerdo a la ecuación (7):

$$E = E_0 (1 - p^{2/3})^{1.215} \quad (7)$$

La cual expresa E , como el módulo elástico, E_0 como el módulo elástico del material completamente denso, y p como la fracción volumen de la porosidad. Donde el factor s , es expresado como:

$$s = (z/x)^{1/3} \left\{ 1 + \left[(z/x)^{-2} - 1 \right] \cos^2 \alpha_d \right\}^{1/2} \quad (8)$$

La fracción z/x , representa la relación de aspecto y α_d es la orientación relativa de los poros con respecto al eje del esfuerzo. El factor de orientación $\cos^2 \alpha_d$ es equivalente a 0.31 para materiales con una orientación aleatoria de los poros, lo que corresponde a $\alpha_d = 56^\circ$ [12].

Existen modelos adicionales como el Halpin-Tsai [13] y Hashin & Strickman [14], que a pesar de ser modelos no tan recientes, son aproximaciones mucho más precisas que la regla de las mezclas. El modelo Halpin-Tsai es un análisis matemático para la predicción de la elasticidad del material compuesto, basado en la orientación y geometría del refuerzo, mostrado en la ecuación (9) y (10).

$$E_c = \frac{E_m(1 + 2SqV_r)}{1 - qV_r} \quad (9)$$

$$q = \frac{(E_r / E_m) - 1}{(E_r / E_m) + 2S} \quad (10)$$

Donde E_c , E_m , E_r son los módulos elásticos del material compuesto, la matriz y el refuerzo, respectivamente. V_r es el porcentaje volumétrico del material de refuerzo, S la relación de aspecto del refuerzo, por su geometría. Por otro lado, el modelo Hashin & Strickman es utilizado principalmente para sistemas que incorporan partículas considerándolas como partículas esféricas, el modelo se muestra en la ecuación (11).

$$E_c = E_m \cdot \frac{E_m \cdot V_m + E_r(V_r + 1)}{E_r \cdot V_m + E_m(V_r + 1)} \quad (11)$$

2.4. Métodos de fabricación de CMM

Los métodos de fabricación de materiales compuestos de matriz metálica se clasifican en cinco categorías diferentes, dicha clasificación depende de la elección y disposición de las materias primas utilizadas en su fabricación. Se clasifican en métodos de fabricación en estado sólido, métodos de fabricación en estado líquido, métodos de fabricación en estado gaseoso, métodos de fabricación en estado semi-sólido o de dos fases y fabricación “*in situ*”. Cada uno de estos métodos posee técnicas o rutas de fabricación, que dependen de las propiedades de la matriz y del refuerzo,

de los costos y disposiciones de los materiales de entrada. En la tabla 2.4 se presenta un resumen de las técnicas involucradas en los métodos de fabricación de los materiales compuestos de matriz metálica. [2,3,9–11,15].

Tabla 2.4. Clasificación de las técnicas de fabricación de materiales compuestos de matriz metálica [2,3,9–11,15].

1. Técnicas de fabricación en estado sólido	Metalurgia de polvos (PM), aleado mecánico (MA), unión por difusión, oxidación superficial, prensado en caliente (HP), prensado isostático en caliente (HIP), rolado (RB), extrusión, soldadura explosiva (EW), sinterizado por microondas (MS), procesamiento de agitación por fricción (FSP).
2. Técnicas de fabricación en estado líquido	Infiltración con presión externa, infiltración sin presión (infiltración espontánea e infiltración reactiva), fundición por componentes, deposición spray, adición de vórtice, fundición con centrifugación, fundición con agitación asistida por ultrasonido.
3. Técnicas de fabricación en estado gaseoso	Deposición química de vapor (CVD), deposición física de vapor (PVD), deposición física de vapor por haz de electrones (EB/PVD), deposición química de vapor asistida por plasma (PACVD), deposición plasma a presión baja (LPPD), pulverización de elevada velocidad en caliente con combustible oxigenado (HVOF).
4. Técnicas de fabricación de dos fases (sólido-líquido) o estado semi-sólido	Deposición Osprey, procesos Thixo (“Thixo-processes”), procesos Rheo (“Rheo-processes”/”Rheocasting”), co-deposición variable de materiales multifase (VCM).
5. Procesos “ <i>in situ</i> ”	Solidificación unidireccional, oxidación interna (nitruración)

En términos generales los mayormente utilizados son los métodos de fabricación en estado **sólido y líquido**. Los métodos de fabricación en **estado sólido**, son aplicados principalmente en sistemas de alta reactividad entre la matriz y el refuerzo, que involucra la formación de interfaces frágiles o segregaciones. Estos métodos involucran temperaturas relativamente bajas, y tienden a ser costosos. La matriz se utiliza en forma de polvos o laminas, que son mezclados con el refuerzo [2,10].

Los métodos de fabricación en **estado líquido**, involucran la combinación entre el metal, matriz, en estado líquido con el refuerzo utilizado en estado sólido. Estos procesos en la actualidad son los más ampliamente utilizados en la fabricación de materiales compuestos de matriz metálica, debido a que involucran bajos costos y una manufactura sencilla. Existen sistemas los cuales exhiben reacción química, lo que tiende a reducir las propiedades finales del compuesto deseado. La manufactura de CMM en estado líquido está caracterizada fuertemente con el cercano contacto interfacial y fuerte enlazamiento o adhesión entre la matriz y el refuerzo. Dicho contacto directo entre el metal y el refuerzo, además de las temperaturas utilizadas puede derivar en reacciones interfaciales produciendo capas que empobrecen propiedades del material final. Este tipo de métodos se pueden dividir en dos clases de técnicas, infiltración y dispersión [2].

2.5. Fabricación de CMM mediante infiltración

Las técnicas mayormente utilizadas en la actualidad para la producción y manufactura de materiales compuestos de matriz metálica, son las de infiltración, tanto la asistida por fuerzas externas y la espontánea. Las principales ventajas que hacen atractivas estas tecnologías es que las dimensiones y formas de las piezas producidas, son muy cercanas a las piezas requeridas finales, además de poder producir piezas con morfologías complejas a bajo costo. Estas técnicas involucran preformas porosas manufacturadas del refuerzo cerámico deseado, infiltrando la matriz fundida (metal) a través de los canales de la porosidad. La infiltración puede ocurrir de manera espontánea la cual involucra fenómenos de capilaridad y buena mojabilidad, o asistida por presiones externas, ya sea producida por gases, vacío, fuerzas electromagnéticas, vibración mecánica o fuerzas centrifugas [2].

2.5.1. Infiltración espontánea

Existen dos tipos de infiltración sin presión externa, la infiltración espontánea y la infiltración reactiva, las cuales dependen de la mojabilidad del metal con el refuerzo. Si el metal infiltra en la preforma porosa hecha de fibras o partículas, es debido a una buena mojabilidad y se denomina infiltración espontanea, logrando materiales compuestos de una manera muy sencilla [2].

Hay refuerzos que no tienen una buena mojabilidad por el metal fundido, ya que cuando el ángulo de contacto entre el metal fundido y la superficie del refuerzo es mayor que $\pi/2$, es difícil de mezclar y dispersar las partículas en el metal. Para mejorar la mojabilidad entre la matriz en estado líquido

y el refuerzo en estado sólido, y además controlar la reacción interfacial a elevadas temperaturas, se pueden implementar ciertos métodos como el tratamiento superficial del refuerzo o la adición de elementos de aleación en la matriz [3,10].

El ángulo de contacto entre las superficies de ambos materiales, metal fundido y refuerzo, debe ser $<\pi/2$ ($<90^\circ$), en este caso habrá capilaridad y el metal fundido, infiltrará espontáneamente por la porosidad de la preforma cerámica. Si el ángulo de contacto es mayor a $\pi/2$ ($>90^\circ$), el metal fundido no infiltrará por capilaridad la preforma porosa y será necesaria la modificación del sistema, tomando las consideraciones anteriormente mencionadas. En la figura 2.2 se muestra el proceso generalizado de infiltración espontánea, en el cual se tienen tanto la preforma porosa, como el metal en estado sólido, posteriormente el metal es fundido, a una temperatura que depende de la aleación. Una vez fundido el material, el mismo comienza a desplazarse por capilaridad a través de los poros, hasta que se tiene una infiltración completa [2,3].

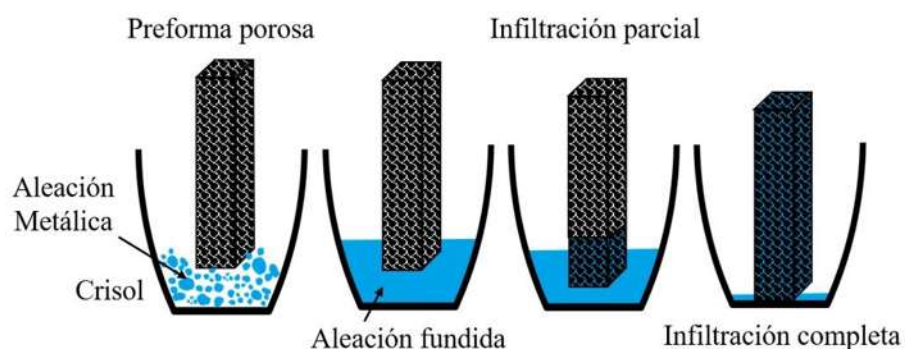


Figura 2.2. Proceso de infiltración espontánea.

Un ejemplo de la infiltración espontánea asistida por la modificación superficial del refuerzo, es un proceso desarrollado en los EUA, el cual fue llamado “*Lanxide process*” [3]. El cual consistió en una preforma porosa de partículas de SiC, fabricada con las dimensiones y tamaño muy próximos al material final deseado. La aleación utilizada fue de aluminio, la cual no moja de la manera deseada las partículas de SiC, por lo que se trató con magnesio. En este caso el magnesio ayuda a la formación de Mg_3N_2 (nitruro de magnesio), en la superficie de las partículas de SiC, mejorando la mojabilidad y promoviendo la infiltración espontánea. En la figura 2.3 se muestra de manera esquemática el proceso Lanxide, en el cual la preforma porosa es colocada sobre el aluminio fundido, infiltrando hasta que el metal llena por completo las cavidades porosas de SiC.

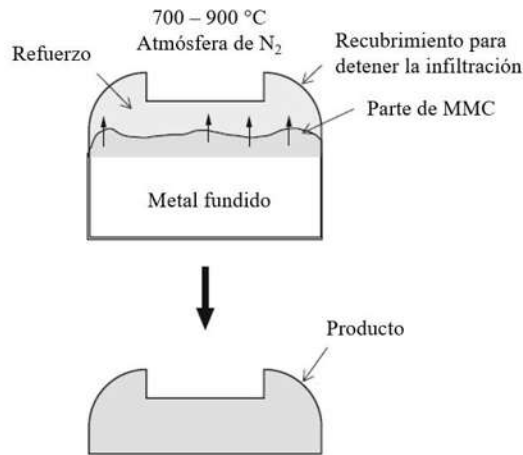


Figura 2.3. Descripción esquemática de la infiltración sin presión “Proceso Lanxide” [3].

Dicho proceso es uno de muchos de infiltración sin presión, los cuales dependen fuertemente de la combinación apropiada de metal y refuerzo, lo cual no siempre sucede. Esto debido a que cada sistema posee características, propiedades y fenómenos superficiales, que la mayoría de las veces los hacen únicos y posibles casos de estudio en el área de materiales compuestos de matriz metálica.

2.5.2. *Ángulo de contacto y mojabilidad*

El ángulo de contacto θ , es el ángulo que forma el líquido con respecto con la superficie sólida, y está determinado por la resultante de las fuerzas de adhesión y cohesión. El ángulo de contacto es un factor importante en la determinación de la mojabilidad del sistema sólido/líquido, especialmente en los procesos de infiltración, para la fabricación de materiales compuestos matriz metálica. El grado de mojabilidad entre el metal y el refuerzo en compuestos de matriz metálica, determinará el grado de infiltración durante su fabricación [2,3].

Al colocar una pequeña proporción de masa líquida (gota) en una superficie sólida lisa y sin poros, la gota toma una forma particular y estable, cuya morfología depende del grado de compatibilidad entre el sólido y líquido. El grado de mojabilidad entonces está dado por el ángulo de contacto (θ), el cual está formado por la tangente que forman la intersección de la superficie líquida, con la superficie sólida. La razón por la cual la gota mantiene su forma es debido a las tensiones superficiales (γ_{LV} , γ_{SV}) o energías superficiales y la tensión interfacial (γ_{SL}) o energía interfacial, las

cuales están en equilibrio en la intersección. Dichas componentes vectoriales de las fuerzas superficiales e interfacial, se muestran en la figura 2.4 y están dadas por la ecuación (12) [2,3].

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} \cos \theta \quad (12)$$

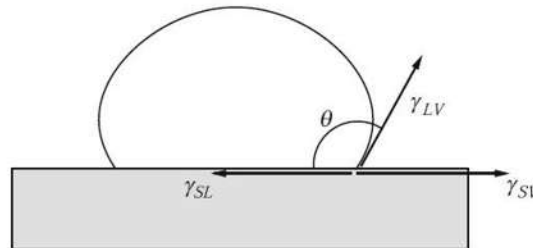


Figura 2.4. Silueta y ángulo de contacto de una gota colocada sobre un sólido con una superficie lisa. La forma de la gota está controlada por el equilibrio de fuerzas derivadas de las energías de la interfaz [3].

Donde γ_{SL} es la energía interfacial entre el sólido/líquido, γ_{SV} es la energía superficial sólido/vapor y γ_{LV} la energía superficial líquido/vapor. La ecuación (12) es llamada también “la ecuación de Young”. La mojabilidad está dividida en dos posibilidades, moja o no moja. Cuando la fuerza de adhesión del líquido sobre el sólido es baja, entonces quiere decir que no moja y el ángulo de contacto es mayor de 90 grados ($\theta > 90^\circ$), como se observa en la figura 2.5a. Por otro lado, cuando el ángulo de contacto es menor de 90 grados ($\theta < 90^\circ$) entre el líquido y el refuerzo, quiere decir que la fuerza de adhesión entre líquido-sólido es alta y por ende habrá capilaridad y buena mojabilidad (ver figura 2.5b) [2].

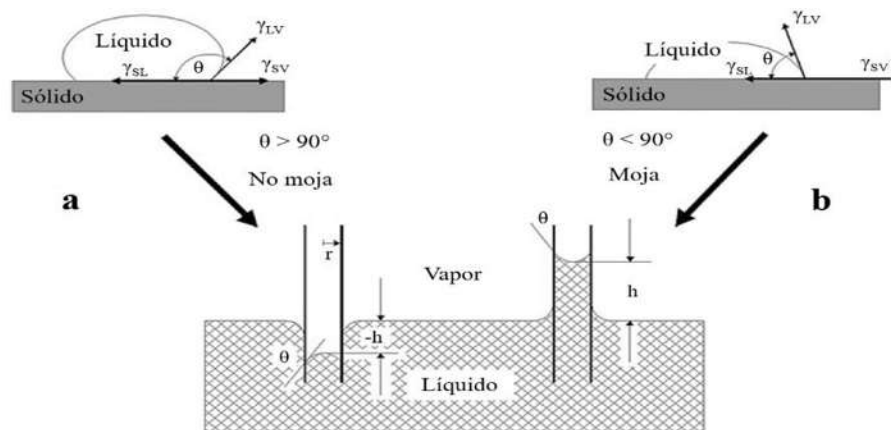


Figura 2.5. (a) sistema sin mojado, (b) sistema con mojado, ambos en función del ángulo de contacto [2].

Es importante mencionar que para que esto sea ideal, la atmósfera debe de estar saturada con vapor del líquido a estudio preferencialmente, ya que de lo contrario la gota se evaporará o reaccionará con el ambiente y la morfología de la gota cambiará con respecto al tiempo. Esto se ve mayormente reflejado en la energía libre del sistema, la cual en la morfología de equilibrio, tiene su valor mínimo, es decir igual a cero [3].

Por lo tanto, podemos representar el ángulo de contacto de equilibrio como θ_0 , el ángulo de contacto cuando existe un ligero desplazamiento de la gota, se representa como $\theta_0 - \Delta\theta$, como se muestra en la figura 2.6. En la sección a), se observa que el área de la superficie sólida ΔA , será cubierta por la fase líquida y el incremento de la superficie líquido/vapor de la gota será $\cos(\theta_0 - \Delta\theta)\Delta A$. Entonces el cambio de energía libre estará dado por:

$$\Delta G = (\gamma_{SL} - \gamma_{SV})\Delta A + \gamma_{LV} \cos(\theta_0 - \Delta\theta)\Delta A \quad (13)$$

$$\frac{\Delta G}{\Delta A} = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cos(\theta_0 - \Delta\theta) \quad (14)$$

A excepción cuando $\Delta\theta = 0$, el valor de $\Delta G/\Delta A$ es siempre positivo en la ecuación (13). Cuando $\Delta\theta = 0$, $\Delta G/\Delta A = 0$ y la energía libre tiene su valor mínimo. Tomando esto en cuenta, “la ecuación de Young” (ecuación 12), es obtenida cuando el valor de $\Delta G/\Delta A = 0$ en la ecuación (14) [3].

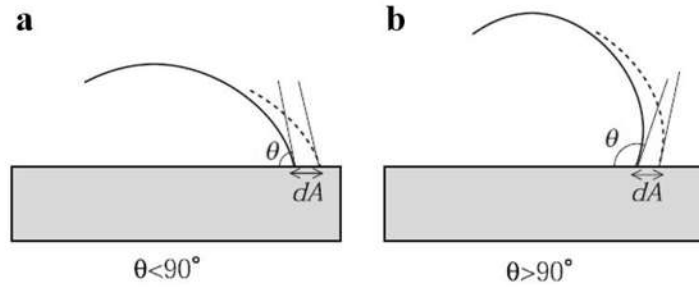


Figura 2.6. Diagrama de avance de gota con respecto a la diferencial de área ΔA en la intersección sólido/líquido [3].

Por otro lado, cuando el ángulo de contacto es mayor a 90° como se muestra en la figura 2.6b, la superficie sólida se vuelve parte de la interfase sólido/líquido y la superficie de la gota disminuye y se vuelve $\{\pi - (\theta_0 - \Delta\theta)\}\Delta A$. De este modo, la energía libre del sistema entonces estará dada por:

$$\Delta G = (\gamma_{SL} - \gamma_{SV})\Delta A - \gamma_{LV} \cos\{\pi - (\theta_0 - \Delta\theta)\}\Delta A \quad (15)$$

Sin embargo, el líquido no avanza más, porque las energías de la superficie y la energía de la interfaz están en equilibrio y, por lo tanto, la fuerza total es cero. Esto es considerado cuando la gota lleva mucho tiempo sobre la superficie sólida y ocurre el desplazamiento, o también se considera en los cambios de mojabilidad, con respecto a la temperatura [3].

2.5.3. Tensión superficial y trabajo de adhesión

La tensión superficial dada entre el líquido y el vapor (γ_{LV}), es medida directamente de las fuerzas interatómicas que actúan sobre la superficie, bajo una atmósfera inerte. De aquí se desprende el término “trabajo de cohesión”, el cual es el trabajo realizado al dividir una columna de líquido y crear dos nuevas superficies líquido/gas, y está dada por:

$$W_c = 2\gamma_{LV} \quad (16)$$

Por otra parte, la fuerza de adhesión se puede definir en una expresión al considerarse dentro de la ecuación de Young, y es:

$$W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (17)$$

Dicha ecuación ahora se puede combinar con la ecuación de Young y dar como resultado:

$$W_a = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) \quad (18)$$

Esto debido a que las tensiones entre sólido/líquido y sólido/vapor son difícilmente medibles, la ecuación (18) es debido a la facilidad de medir la tensión entre líquido/vapor y el ángulo de contacto. Y la condición para la infiltración espontánea mediante un buen mojado, está dada por:

$$W_a \geq 2\gamma_{SL} \quad (19)$$

Lo que quiere decir que la energía de adhesión entre el cerámico y el metal fundido tiene que ser dos veces la tensión superficial del líquido, para que la infiltración espontánea suceda. Aunque en casos donde ocurren reacciones químicas, la contribución de dichas reacciones al trabajo de adhesión se impone a la contribución de interacciones físicas [2].

Del mismo modo que se clasifican el tipo de matriz, refuerzo e interfase en los materiales compuestos de matriz metálica, también se clasifican los tipos de mojado en interfaces metal/cerámico. La clasificación es con respecto a si los sistemas son reactivos o no reactivos, y tienen características muy particulares que se deben considerar en todo caso de estudio [2].

1. Sistemas no reactivos.

- Cinética de mojabilidad extremadamente rápida.
- La naturaleza de la superficie sólida no es modificada de manera considerable por el contacto con la fase metálica.
- El grado de mojado es resultado únicamente de los enlaces químicos en equilibrio logrados por la saturación mutua de las valencias libres de las superficies de contacto.

2. Sistemas reactivos.

- La mojabilidad ocurre con la o las reacciones químicas de la superficie.
- Se generan nuevas interfaces.
- Estos sistemas se caracterizan por una pronunciada cinética de mojabilidad y existen variaciones del ángulo de contacto con el tiempo.
- Tiene una fuerte dependencia con la temperatura.

En conclusión, las mediciones del ángulo de contacto entre el material cerámico y la aleación matriz son de suma importancia si se pretende fabricar materiales compuestos de matriz metálica, mediante infiltración espontánea. Por lo que se deben de tomar consideraciones especiales en sistemas donde no haya mojabilidad, como la modificación de la superficie del sólido, la adición de elementos de aleación, las temperaturas de infiltración, entre otros.

2.6. Materiales compuestos de matriz magnesio AZ91 reforzados con Si_3N_4

En el presente trabajo se pretende fabricar materiales compuestos de matriz de magnesio, reforzado con Si_3N_4 , mediante infiltración espontánea. Por tal motivo la presente sección está conformada por información relevante acerca de las aleaciones de magnesio, y del nitruro de silicio, como principales componentes. Por otra parte, se abordará información relacionada con la fabricación de materiales compuestos de matriz metálica con la mayoría de los refuerzos conocidos y la escasa literatura relacionada con la aleación AZ91E reforzada con partículas de Si_3N_4 .

2.6.1. Aleaciones de magnesio

El incremento en la demanda por la reducción de peso en la industria automotriz, que disminuye el consumo de combustible, ha hecho de las aleaciones de magnesio un área que sigue en crecimiento y estudio. El magnesio cuenta con una estructura cristalina hexagonal compacta cuando se tiene

una elevada pureza, su densidad es 2/3 la densidad del Al, que representa su principal competidor en aplicaciones estructurales. Por lo general no es utilizado en estado puro, por lo que es aleado con elementos como Al, Mn, Zn, Zr, Th, Cu, Si, Y, Nd, Ag, entre otros. Las aplicaciones de magnesio han tomado una gran importancia debido a su baja densidad, alta resistencia, buena rigidez, excelentes características de amortiguamiento, buena conductividad térmica, alta resistencia a la corrosión, buena resistencia a la termofluencia, estabilidad dimensional y buena maquinabilidad [16–18].

La ASTM (American Society for Testing Materials) desarrolló una nomenclatura típica para las aleaciones de magnesio, con respecto a los principales elementos de aleación utilizados en aplicaciones estructurales, como se muestra en la tabla 2.5 [16].

Tabla 2.5. Nomenclatura de los principales elementos de aleación para el Mg (ASTM) [16].

Letra código	A	E	J	M	S	X	C	H	K	Q	W	Z
Elemento de aleación	Aluminio	Tierras raras	Estroncio	Manganeso	Silicio	Calcio	Cobre	Torio	Zirconio	Plata	Itrio	Zinc

Las aleaciones de magnesio y sus aplicaciones dependen fuertemente de su proceso de fabricación el cual está dividido en dos diferentes ramas: procesos de moldeo en estado líquido y semi-líquido y los procesos de formado por forja. El 90% de la producción de aleaciones magnesio es por “die casting” o fundición a presión, que entra dentro de los procesos en estado líquido, algunos otros que entran en esta categoría son el thixo-formado, colada por gravedad y “squeeze casting”. Por otro lado los procesos por forja contemplan la extrusión y el rolado [19].

Existen asignaciones adicionales con respecto al tipo de tratamiento térmico o de endurecimiento realizado a la aleación después de su fabricación, las cuales también fueron asignadas por la ASTM y se muestran en la tabla 2.6. Dicha asignación se adiciona al final de la nomenclatura completa de la aleación. En algunos otros casos se emplean letras adicionales como RE, cuando tiene más de un elemento de aleación de tierras raras [16].

Tabla 2.6. Designaciones de temple y tratamientos para las aleaciones de Mg (ASTM) [16].

Divisiones generales		Subdivisiones de T	
F	Directo de fundición	T1	Enfriado y envejecido natural
O	Recocido y recristalizado	T2	Recocido
H	Endurecido por deformación	T3	Solubilizado y trabajado en frío
T	Tratamiento térmico especializado	T4	Solubilizado
W	Tratamiento de solubilizado	T5	Enfriado y envejecido artificial
Subdivisiones de H		T6	Solubilizado y envejecido artificial
H1	Solo endurecido por deformación	T7	Solubilizado y estabilizado
H2	Endurecido por deformación y recocido parcialmente	T8	Solubilizado, trabajado en frío y envejecido artificialmente
H3	Endurecido por deformación y estabilizado	T9	Solubilizado, envejecido artificialmente y trabajado en frío (TF)
		T10	Enfriado, envejecido artificialmente y TF

Los sistemas de aleación mayormente utilizados y comercializados con el AZ, AM y CZ, los aleados con aluminio-zinc, aluminio-manganeso y cobre-zinc, respectivamente. Principalmente el sistema AZ con contenidos de Mg-Al-Zn, fue una de las primeras aleaciones comercializadas. En especial la aleación AZ91 (Mg-90%, Al-8.1-9.3%, Zn-0.4-1%), debido a la facilidad en su fabricación mediante fundición. Otra de sus principales cualidades, es el poder producirse con una muy alta pureza, en la que los niveles de hierro (0.004% máx.), níquel (0.001% máx.) y cobre (0.015% máx.) se pueden mantener bajos [20,21].

Este tipo de aleación es una de las más utilizadas como matriz en los materiales compuestos de matriz de magnesio, por lo que las propiedades mecánicas deben de conocerse para su fabricación. En la tabla 2.7 se muestran las principales propiedades mecánicas de aleaciones de magnesio AZ, utilizadas como matriz en materiales compuestos de matriz metálica [16].

Tabla 2.7. Composición nominal y propiedades mecánicas de aleaciones de magnesio AZ a temperatura ambiente [16].

Aleación	Composición %					Resistencia a la tensión		Elongación en 50 mm	Resistencia al corte		Dureza
	Al	Mn	Th	Zn	Zr	MPa	ksi	(2 in), %	MPa	ksi	HR(c)
Moldeado permanente y en arena											
AZ63A-T6	6.0	0.15	-	3.0	-	275	40	5	145	21	73
AZ81A-T4	7.6	0.13	-	0.7	-	275	40	15	125	18	55
AZ91C/E-T6(a)	8.7	0.13	-	0.7	-	275	40	6	145	21	66
AZ92A-T6	9	0.10	-	2.0	-	275	40	3	150	22	84
Colada a presión (Die Casting)											
AZ91A/B/D-F(b)	9.0	0.13	-	0.7	-	250	36	7	140	20	70
Forja											
AZ31B-F	3.0	0.20	-	1.0	-	260	38	15	130	19	50
AZ61A-F	6.6	0.15	-	1.0	-	295	43	12	145	21	55
AZ80A-T5	8.5	0.12	-	0.5	-	345	50	6	160	23	72
AZ80A-T6	8.5	0.12	-	0.5	-	345	50	11	172	25	75
Extrusión											
AZ10A-F	1.2	0.20	-	0.4	-	240	35	10	-	-	-
AZ31B/C-F	3.0	0.20	-	1.0	-	255	37	12	130	19	49
AZ61A-F	6.5	0.15	-	1.0	-	305	44	16	140	20	60
AZ80A-T5	8.5	0.12	-	0.5	-	380	55	7	165	24	80
Laminas y discos											
AZ31B-H24	3.0	0.20	-	1.0	-	290	42	15	160	23	73

(a) Las propiedades de C y E son idénticas, pero AZ91E tiene 0.17% Mn como mínimo y niveles de 0.005% Fe, 0.0010% Ni y 0.015% Cu. (b) Propiedades de A, B y D son idénticas, excepto que en AZ91B, el contenido de Cu permitido es de 0.30%, y en AZ91D los niveles máximos de Fe, Ni y Cu son 0.005%, 0.002% y 0.030%, respectivamente.

Como se observa en la parte inferior de las tablas, la asignación adicional de A, B, C, D y E, corresponden a los niveles permitidos de impurezas de Fe, Ni y Cu, y a su vez al tipo de ruta de fabricación utilizado, como por ejemplo en el caso de la asignación D, representa la colada a presión y en el caso de E, representa la colada por gravedad [16,22,23].

La aleación AZ91 tiene una temperatura de fusión relativamente baja, alrededor de los 600 °C y puede ser fácilmente producida por fundición y colada por gravedad. La aleación AZ91 está formada por una fase Mg y un compuesto intermetálico $Mg_{17}Al_{12}$, el cual consiste en una fase suave a bajas temperaturas, con una temperatura de fusión de aproximadamente 460°C. Se conoce que este compuesto intermetálico y la interfase Mg/ $Mg_{17}Al_{12}$, promueven el agrietamiento y los mecanismos de fractura de la aleación AZ91. En algunos casos también tiene influencia importante en propiedades como la resistencia a la termofluencia, a temperaturas alrededor de los 120°C, y a su vez al desplazamiento de los límites de grano [17,24–26].

La presencia de aleaciones de magnesio, en la industria automotriz representa su área más importante de aplicación, la que para el 2005 representaba del 2-3% del peso total del vehículo, y

en la actualidad está por encima del 10%. Algunas de las marcas de mayor renombre han utilizado aleaciones AZ91 en múltiples secciones de los vehículos tales como: transmisión, motor, rines, cilindros y cabezales, embrague, pedales de embrague, soportes, entre otros. En conclusión, la mayor fortaleza de este tipo de aleaciones es su ligereza. Sin embargo sus propiedades mecánicas pueden ser mejoradas mediante la adición de partículas cerámicas de refuerzo [22,27].

2.6.2. Materiales compuestos de matriz de magnesio

Se han estudiado diversos tipos de refuerzos capaces de mejorar las distintas propiedades de las aleaciones base magnesio como la AZ91, entre las que se encuentran la resistencia al desgaste, el amortiguamiento, modulo elástico, dureza, coeficiente de expansión térmica, resistividad eléctrica, ductilidad, entre otras. Los refuerzos mayormente estudiados son el SiC [28,29], el AlN [30,31] y el TiC [32,33], de los que se puede encontrar una amplia cantidad de estudios en la literatura que evalúan las propiedades anteriormente mencionadas.

Por otro lado, el nitruro de silicio (Si_3N_4) es un material cerámico que posee propiedades características como resistencia al choque térmico, bajo coeficiente de expansión térmico, buena conductividad térmica, resistencia a la corrosión, y estabilidad química a elevadas temperaturas [34]. Se ha encontrado que el Si_3N_4 en aleaciones de aluminio es capaz de aumentar las propiedades térmicas [35], y mecánicas [36]. Aunque aplicado en materiales compuestos de matriz de magnesio no ha sido estudiado a profundidad, y la información es sumamente escasa al respecto, esto debido a la baja o casi nula afinidad en términos de mojabilidad con las aleaciones de magnesio. El proceso de infiltración espontánea en la fabricación de materiales compuestos de matriz metálica es uno de los más utilizados, por el tiempo de fabricación, su bajo costo y consumo de energía. Lo cual es un tema de estudio en términos de tratamientos superficiales que faciliten su fabricación por medio de infiltración, al mejorar la mojabilidad con la aleación AZ91.

2.6.3. Nitruro de silicio (Si_3N_4).

El nitruro de silicio cuya fórmula es Si_3N_4 , es un material con un fuerte enlace covalente y bajo coeficiente de expansión térmica. Posee dos formas alotrópicas distintas, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ y $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, en el caso de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, contiene muchas impurezas, haciendo de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, el mayormente utilizado. El nitruro de silicio es producido por nitruración, que involucra el calentamiento de polvos de silicio metálico, bajo una atmósfera de nitrógeno o amoníaco a 1400°C . Dicha reacción es controlada por

el tamaño de partícula de los polvos de silicio, que suprime la formación de β - Si_3N_4 y el crecimiento de grano, tanto impurezas como silicio residual, se mezclan durante su molienda, las cuales deben ser removidos posteriormente. Otra de sus producciones es mediante la descomposición debida al calentamiento de diimida de silicio ($\text{Si}(\text{NH})_2$) bajo atmósferas no oxidantes, la diimida de silicio se obtiene mediante el tetracloruro de silicio (SiCl_4) y amoníaco (NH_3) [3]. Una de sus principales propiedades es que no cambia de dimensiones durante la densificación, alta resistencia a la corrosión, baja densidad, bajo coeficiente de expansión térmica, muy buenas propiedades mecánicas, que incluso es capaz de competir con materiales metálicos [5,37–39].

El Si_3N_4 se usa generalmente en componentes de motores resistentes al calor, herramientas de corte, intercambiadores de calor, medios de molienda, estatores de turbinas de gas (funciona como tobera, provoca salto de presión y aumenta la velocidad), rodamientos, turbocompresores, y de más componentes sujetos a altas temperaturas y elevados esfuerzos mecánicos [5,34]. Existen distintos métodos de fabricación de compactos porosos de Si_3N_4 , como el método de barbotina, conformado con sinterizado parcial, “gel-casting”, fundición por coagulación directa, entre otros, los cuales dependen de las características finales que se busquen del compacto cerámico, como porcentaje de porosidad y cambios considerables en sus propiedades mecánicas [40–43].

2.6.3.1. Estructura del Si_3N_4

A diferencia de los metales y sus estructuras cristalinas bien definidas, en los materiales cerámicos existen estructuras binarias, las que consisten en el posicionamiento de los átomos en dos distintos sitios dentro de la red, una posición típica para el anión y otra para el catión, por su tipo de enlace iónico. De este modo, el término binario, identifica el número de sitios, en lugar de los elementos químicos que componen la estructura. Este tipo de estructuras poseen nomenclaturas típicas que agrupan bastantes tipos de cerámicos dentro de las mismas. En la tabla 2.8 se muestran de manera general la mayoría de los tipos de estructuras cerámicas binarias [5].

Tabla 2.8. Resumen de las estructuras cerámicas binarias [5].

Nombre de la estructura	Formula general	Coordinación de la formula	Empaquetamiento compacto de aniones	Fracción de sitios catiónicos ocupados	Ejemplos
Roca de Sal	AX	$A^{[6]}X^{[6]}$	Cúbica compacta	Todos octaédricos	NaCl, KCl, LiF, MgO, VO, NiO
Cloruro de Cesio	AX	$A^{[8]}X^{[8]}$	Cúbica simple	Todos cúbicos	CsCl, CsBr, CsI
Blenda de Zinc	AX	$A^{[4]}X^{[4]}$	Cúbica compacta	1/2 Tetraédricos	ZnS, BeO, β -SiC
Würtzita	AX	$A^{[4]}X^{[4]}$	Hexagonal compacta	1/2 Tetraédricos	ZnS, ZnO, α -SiC, BeO, CdS
Arseniuro de Ni	AX	$A^{[6]}X^{[6]}$	Hexagonal compacta	Todos octaédricos	NiAs, FeS, FeSe, CoSe
Fluorita	AX_2	$A^{[8]}X_2^{[4]}$	Cúbica simple	1/2 Cúbicos	CaF ₂ , ThO ₂ , CeO ₂ , UO ₂ , ZrO ₂ , HfO ₂
Rutilo	AX_2	$A^{[6]}X_2^{[3]}$	Distorsionada compacta	1/2 Octaédricos	TiO ₂ , GeO ₂ , SnO ₂ , PbO ₂ , VO ₂ , NbO ₂
Tipos de Sílice	AX_2	$A^{[4]}X_2^{[2]}$	Tetraédrica conectada	-	SiO ₂ , GeO ₂
Anti fluorita	A_2X	$A_2^{[4]}X^{[8]}$	Cúbica compacta	Todos tetraédricos	Li ₂ O, Na ₂ O, sulfuros
Corindón	A_2X_3	$A_2^{[6]}X_3^{[4]}$	Hexagonal compacta	2/3 Octaédricos	Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , V ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃

La nomenclatura AX representa como A el anión y X el catión de dicha estructura, el superíndice indica la valencia y el subíndice la cantidad de átomos de la misma especie. Cabe mencionar que existen estructuras más complejas, de tipo ABX, donde A y B representan dos especies distintas de aniones dentro de la misma estructura [5].

La estructura del Si₃N₄ es considerada una estructura de red deformada, de tipo fenacita (ver figura 2.7), la cual es típica también del Ge₃N₄, algunos otros óxidos y fluoruros. Su nomenclatura también se describe como A₂^[4]B^[4]X₄^[3], para algunos otros casos, donde es posible que esté conformada por dos especies distintas de aniones como el Zn₂SiO₄, Li₂MoO₄, Li₂SeO₄, entre otros. Para su estequiometria binaria, tiene una simetría de grupo espacial P6₃/m, de número 176. Su red contiene tres 4-vertices tetraédricos conectados, y cuatro 3-vertices planos trigonales conectados, en la que es considerada como celda unitaria. La geometría de la celda unitaria también llega a ser considerada como romboédrica, con un canal cilíndrico de 2 Å de diámetro, alineado de manera paralela al eje *c*. La geometría de la red en esta estructura obliga a los vértices, tanto trigonales planos y tetraédricos a distorsionarse de sus valores ideales de cuyos ángulos son 120° y 109.47°, respectivamente [5,44].

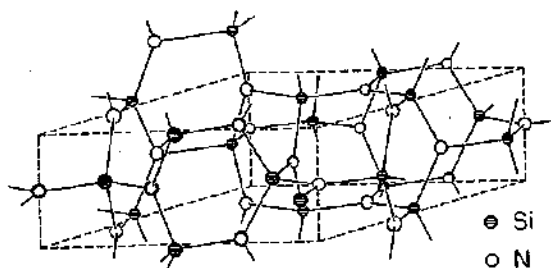


Figura 2.7. Estructura de tipo fenacita [44].

Por otro lado, dicha estructura tiende a cambiar para el caso del β -Si₃N₄, ya que la estructura se vuelve mucho más compacta y la simetría cambia a hexagonal. Las dimensiones de la celda de β -Si₃N₄ son $a = 7.607 \text{ \AA}$, y $c = 2.911 \text{ \AA}$. Se conoce que el β -Si₃N₄, posee enlaces covalentes y estos son más fuertes que algunos de estructura tipo fenacita. Se ha determinado además que cantidades considerables de Al³⁺ y O²⁻ pueden entrar en sustitución en el β -Si₃N₄, mediante solución sólida, formando Al₃O₃N y seguir manteniendo la estructura del β -Si₃N₄. A estas composiciones se les denomina “sialones” y tienen un amplio rango de propiedades [5].

2.6.3.2. Transformación de fase α/β

La transformación de fase de α -Si₃N₄ a β -Si₃N₄ está bien definida desde los años 50's, la cual se produce entre los rangos de temperatura de 1300 a 1450°C (1573-1723 K). Ambas fases presentan estructura hexagonal, donde el eje c de la celda unitaria de la fase α , es aproximadamente el doble que el eje c de la celda unitaria de la fase β . En el caso de sus densidades, en ambas fases, dicha propiedad intensiva es la misma [45]. Se conoce que la fase más estable entre la α y β , es la fase β -Si₃N₄, incluso a temperatura ambiente de 20°C (293 K). La transformación se da a elevada temperatura y esta no es reversible. Para que la transformación ocurra se debe de romper el enlace entre el Si y el N, preferencialmente a partir de que la partícula comienza a volverse líquida [46].

La transformación de α - β se da mediante un mecanismo de solución-difusión-reprecipitación, gobernada mediante el tiempo y la temperatura. Se han reportado como los tiempos más cortos a 1880°C de alrededor de 1 hora y 1.5 horas, por arriba de los 1725°C [46]. Algunos otros autores descartan el tiempo como factor al trabajar por arriba de los 1850°C [42] y 1750°C [41], ya que en los procesos que ellos utilizan, han visto una transformación completa de la fase α a β . En la figura 2.8 se muestra de manera gráfica la transformación la fase α a β , la cual esta descrita de manera general durante un proceso de sinterización y consolidación a 1850°C. A partir de las partículas de α crecen whiskers de β de forma acicular, cuya nucleación y crecimiento se da a partir de un mecanismo de disolución-precipitación. El crecimiento entonces de la fase β se da con el aumento del tiempo, siendo de esta manera la fase β -Si₃N₄, una fase con alta anisotropía de forma [46]. La transformación se da en condiciones de alta pureza preferencialmente. Por otro lado, se ha reportado que dicha transformación también ocurre en ausencia de la fase líquida [47]. Algunos

autores tienden a aprovechar dicha anisotropía para el aumento de las propiedades mecánicas de piezas cerámicas de β - Si_3N_4 [42].

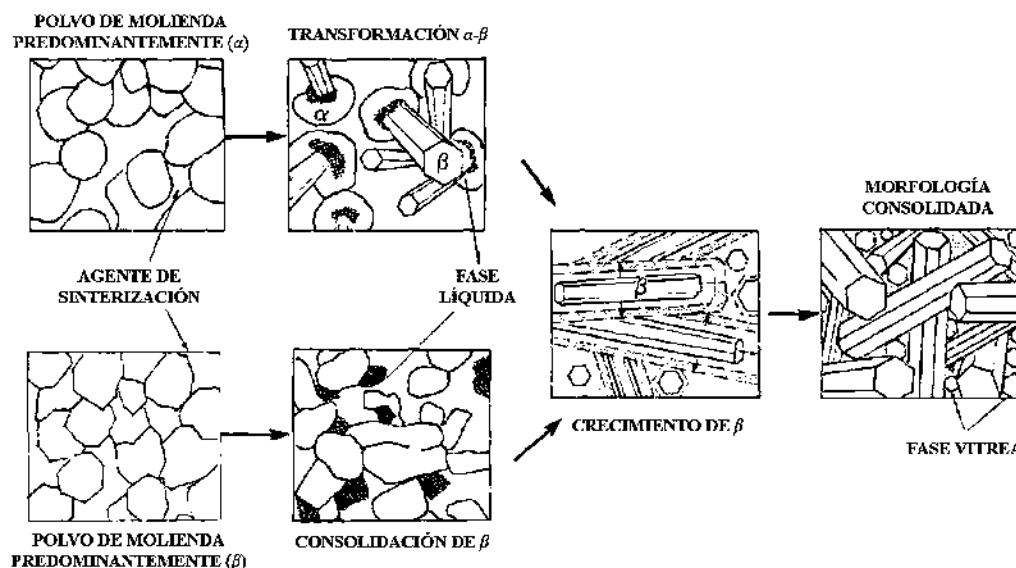


Figura 2.8. Diagrama esquemático ilustrativo del desarrollo morfológico de los granos de β Si_3N_4 durante la consolidación [46].

2.6.3.3. Aditivos de sinterización del Si_3N_4

Se utilizan distintos tipos de aditivos o agentes que sirven para promover la densificación de piezas cerámicas de Si_3N_4 , ya que se conoce que después de la densificación de dichas piezas, en aplicaciones a elevadas temperaturas, tiende a producirse degradación en el límite de grano. Estos aditivos, en su mayoría son óxidos, que promueven la densificación de las piezas cerámicas a través de un mecanismo de sinterizado en fase líquida. Por lo general el sinterizado con aditivos, se realiza a elevadas temperaturas, mediante procesos como prensado en caliente y prensado isostático en caliente, debido a que a bajas temperaturas el proceso es mucho más complicado.

El aditivo de sinterización mayormente utilizado es el Y_2O_3 , pero se han estudiado algunos otros como sustitutos o incluso complementos que funcionan en conjunto con el Y_2O_3 , para promover la densificación. Este tipo de aditivos son el MgO , Al_2O_3 , La_2O_3 , Nd_2O_3 . Es importante conocer que este proceso debe llevarse a cabo cuidadosamente ya que después de la densificación, este tipo de aditivos dejan como límite de grano, una fase vítrea, que puede deteriorar las propiedades como resistencia mecánica y resistencia a la fluencia, ambas a elevada temperatura [39,48].

2.6.3.4. Fenómenos de oxidación del Si_3N_4

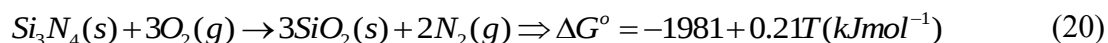
El fenómeno se comienza a estudiar a partir de que Balat M. y col. en el 92 [49], estudiaron, replicaron y adoptaron el modelo de Carl Wagner del 58 [50]. Dicho modelo estudia la pasivación y degradación del Si, a elevadas temperaturas, a baja presión parcial de oxígeno [50]. Balat M. y col, en el año 1997, realiza la primera revisión de la oxidación al aire del Si_3N_4 , después de haber trabajado con Si y SiC [51].

La oxidación de materiales cerámicos base Si_3N_4 , se da en la superficie del material, a partir de la inestabilidad que posee el material a elevadas temperaturas. El fenómeno ocurre cuando el Si_3N_4 se encuentra bajo una atmósfera rica en oxígeno a elevadas temperaturas [51]. Otra forma en la que este fenómeno se presenta, es cuando el Si_3N_4 se encuentra en contacto con óxidos, que por lo general son utilizados como aditivos de sinterización durante la densificación de compactos [39]. En el caso, donde la oxidación se da por el uso de aditivos, esta depende de un proceso de difusión del oxígeno en la red del Si_3N_4 , controlado por el proceso o ruta de sinterizado, como lo es el sinterizado sin presión externa, prensado en caliente, prensado isostático en caliente [39].

El proceso de oxidación de manera general se puede dividir en oxidación activa, que es identificada por la pérdida de masa de la partícula, debida a la degradación y vaporización de SiO . Y por otro lado, la oxidación pasiva, la cual consiste en una ganancia de masa, por la conversión de Si_3N_4 en SiO_2 [39,51].

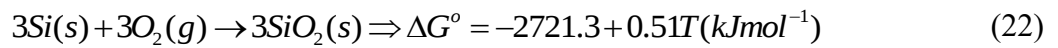
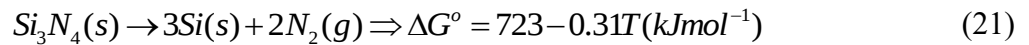
2.6.3.5. Oxidación pasiva

El factor más importante para que el proceso de oxidación se lleve a cabo, es que el Si_3N_4 se encuentre en un ambiente oxidante, debido a su inestabilidad. Más específicamente al aire y a elevada temperatura, entre los 1000 y 1400°C ocurre la oxidación pasiva, en la que se forma una capa protectora de SiO_2 [39]. Cabe mencionar que, en atmósferas ricas en oxígeno, esta temperatura puede variar o ser incluso más baja. La oxidación pasiva está dada por [51], y el ΔG° por [39].

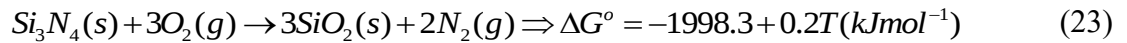


En la revisión realizada por Bocanegra-Bernal M. y col [39], varios autores de los que cita, afirman que cuando esta reacción ocurre se forma una capa entre el Si_3N_4 y el SiO_2 , la cual consiste en un

oxinitruro de silicio $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Lo cual fue corregido por Balat M. y col [51], en cuyo estudio se realizó una caracterización mediante XPS (espectroscopía fotoelectrónica de rayos x), y no encontraron evidencia de esto. En años más recientes Yang X. y col [41], realizaron la oxidación de partículas de Si_3N_4 , caracterizando mediante la misma técnica y tampoco se encontró dicha capa de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Donde T se toma como la temperatura absoluta en kelvin (K). Dicha reacción está dada por las reacciones de las eq. (21) y (22) mostradas a continuación, lo cual se realizó para corroborar los datos de la literatura [52].



Donde el valor obtenido es el que aparece en la ecuación (23), obtenido mediante base de datos termodinámicos [52], dicho valor tiende a cambiar, pero en general es muy parecido al que se presenta en la revisión de Bocanegra-Bernal M. y col [39], mostrado en la ecuación (20).



Existen varios modelos para calcular la ganancia en peso que tiene el Si_3N_4 durante la oxidación pasiva, aunque cabe aclarar que también se desprenden gases de N_2 durante la reacción, simplemente se identifica por la ganancia en masa. Modelos como los de Balat M. [51], expresado en términos de fenómenos de transporte de masa, el de Hou X. [53], que evalúa la fracción de oxidación en base al coeficiente de difusión de oxígeno en β (en este caso es el SiO_2), son bastante complejos. Por otro lado está el descrito en la revisión de Bocanegra-Bernal y col [39], el cual se muestra en la ecuación (24).

$$\Delta W^2 + A\Delta W = kt + c \quad (24)$$

En donde ΔW es la ganancia de masa por unidad de área, t el tiempo y A , k , c son constantes experimentales. Aunque en este caso, dicha ganancia tiende a ser baja, debida a que la capa formada de óxido es muy delgada. No siendo suficiente la simplificación del cálculo, Yang X. y col [41], utilizan la ecuación siguiente, para calcular el contenido de SiO_2 , producido mediante la oxidación pasiva.

$$Y\% = 9X / [200 + 2X] \quad (25)$$

Donde X representa la tasa de ganancia de masa, y $Y\%$ es el porcentaje de fase SiO_2 , valores fácilmente obtenibles mediante mediciones de TGA (análisis por termogravimetría) [41].

El contenido de SiO_2 en la superficie del Si_3N_4 , mediante oxidación pasiva, como se ha ido explicando, depende del tiempo y la temperatura, aunque otro factor importante es la presión parcial de oxígeno, dificultando el control de la oxidación en la reacción [39,51].

El cambio en la velocidad con la que el Si_3N_4 se oxida, también puede estar correlacionado con otros factores, como transformaciones de fase. Por ejemplo, en el trabajo de Huang Y. y col [54], al realizar la oxidación en un sistema oxidado en aire, ellos reportaron que la reacción comienza desde los 600°C , con una velocidad baja. A partir de los 850°C , la oxidación se da mucho más rápido. Esto se puede observar en la figura 2.9. En dicha figura 2.9 se muestran las curvas de oxidación, con respecto a la temperatura, tiempo y tasa de ganancia de masa, mediante un análisis de termogravimetría.

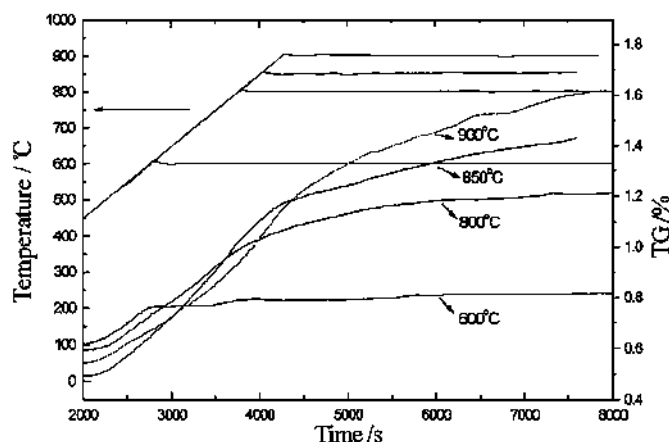


Figura 2.9. Curvas de TGA de oxidación de Si_3N_4 a diferentes temperaturas [54].

Ellos concluyen que este aumento en la velocidad de oxidación se da por un cambio de fase en la capa de SiO_2 , de α -cuarzo (2.533 g/cm^3) a α -tridimita (2.228 g/cm^3), alrededor de los 870°C . Dicho cambio de densidad, hace que el gas penetre a través de las grietas y aumenta el área de reacción. Aunque como mencionan, el exceso de SiO_2 tiende a ser malo para las propiedades mecánicas, ya que el exceso de esta fase vítrea, facilita el agrietamiento y hace que el oxígeno infiltre, provocando otro tipo de reacciones [54].

En el caso de presiones parciales de oxígeno bajas, está el ejemplo del trabajo de Yang X. y col [41], la oxidación del Si_3N_4 se utilizó en la fabricación de materiales compuestos cerámicos de $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Si}_2\text{N}_2\text{O}$ mediante “gel-casting”, como un paso intermedio para la formación del $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ en la superficie del Si_3N_4 . Consistió en la formación de una capa superficial de SiO_2 , sobre las partículas de Si_3N_4 . Dicha capa promueve la formación del $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ a partir de reacciones entre el SiO_2 y Si_3N_4 a elevadas temperaturas. La capa de SiO_2 en este caso promueve la estabilidad de los lodos de Si_3N_4 , disminuye su viscosidad, y hace controlable la formación del $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, con la variación de la temperatura y tiempo. Además, mejora la resistencia a la fractura de los compuestos cerámicos $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Si}_2\text{N}_2\text{O}$.

En este caso el contenido de SiO_2 se conoció por medio de la ecuación (26), y se graficaron los datos con los obtenidos mediante TGA, como se muestra en la figura 2.10, cuyos resultados muestran que bajo las condiciones utilizadas el aumento del contenido de SiO_2 en la superficie aumenta con mayor velocidad a partir de los 1200°C . Las temperaturas van desde 1000 a 1400°C , por un tiempo de 30 min [41].

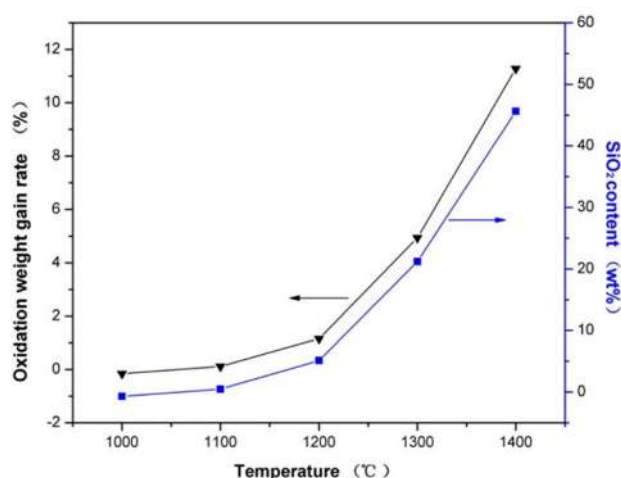


Figura 2.10. Tasa de ganancia de masa y evaluación del contenido de SiO_2 sobre los polvos de Si_3N_4 oxidados a diferentes temperaturas por 30 min [41].

Identificaron que por arriba de los 1300°C el contenido de SiO_2 y el control del grado de oxidación, se hace especialmente difícil. Plantean que deben de hacerse caracterizaciones superficiales, debido a que el grosor de la capa de SiO_2 tiende a ser irregular. Concluyen que mediante XPS, se obtuvo que la temperatura óptima de oxidación es alrededor de los 1200°C por 30 min. Debido a que las

curvas de XPS a distintas temperaturas (ver figura 2.11) muestran que a dicha temperatura la superficie, se encuentra completamente oxidada [41].

También en su trabajo muestran que se puede conocer el porcentaje molecular de SiO_2 y Si_3N_4 a partir de la concentración atómica de elementos obtenidas por el mismo equipo de XPS, mediante las siguientes expresiones [41].

$$\text{SiO}_2\% = \frac{C_1 / 2}{C_1 / 2 + (C_2 - X) / 3} * 100 \quad (26)$$

$$\text{Si}_3\text{N}_4\% = 1 - \text{SiO}_2\% \quad (27)$$

En las expresiones anteriores, $C_1\%$ y $C_2\%$ representan la concentración atómica de los elementos O y Si, respectivamente. $\text{SiO}_2\%$ y $\text{Si}_3\text{N}_4\%$ corresponden al porcentaje molecular de SiO_2 y Si_3N_4 , respectivamente. En su caso la capa de SiO_2 fue aproximadamente de entre 0 a 10 nm. Cabe mencionar que a esta temperatura y tiempo la estructura es de tipo α - SiO_2 [41].

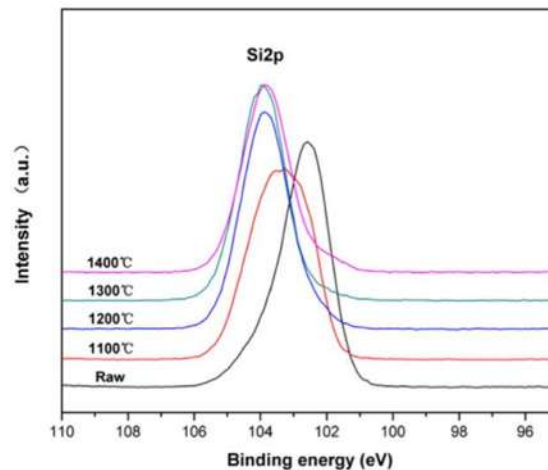
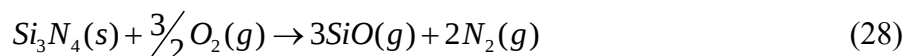


Figura 2.11. Espectro XPS del Si_3N_4 tratado a diferentes temperaturas ajustes de la curva $\text{Si}2p$ [41].

2.6.3.6. Oxidación activa

La oxidación activa del Si_3N_4 está relacionada con la degradación y pérdida de peso de la partícula, ya que, durante este proceso no se forma la capa de SiO_2 en la superficie. Este proceso consiste en la formación SiO en forma de gas y N_2 , y esta descrito mediante la siguiente expresión [51].



Este fenómeno de oxidación (degradación), se da a muy bajas presiones de oxígeno, alrededor de los 10^3 Pa a temperaturas de 1000°C , se han reportado casos en atmósferas de Ar- O_2 y N_2 - O_2 , y puede resultar en un ataque catastrófico sobre las propiedades mecánicas. Se ha detectado también que es debido a el tipo del agente de sinterización utilizado [39]. Por otro lado, se conoce que este tipo de oxidación por lo general no se presenta, ya que predomina la oxidación pasiva, es decir, la pasivación de la superficie de las partículas de Si_3N_4 , mediante la formación de la capa de SiO_2 , por lo que es de baja importancia durante la oxidación de las partículas [41,51].

Este fenómeno está relacionado con la naturaleza del Si_3N_4 y el SiC , que se describe como que estos materiales no pueden ser fundidos, en cambio se degradan mediante ciertas reacciones. En el caso del Si_3N_4 , la reacción de degradación se describe como [5]:



Cabe mencionar que esto se da a elevadas temperaturas, y bajo ciertas condiciones, ya que antes de llegar a dicho punto, siempre tiende a ocurrir la oxidación pasiva, incluso en el caso de aplicaciones a elevada temperatura [5].

2.7. Antecedentes de compuestos AZ91/ Si_3N_4

Uno de los puntos importantes que se han discutido con anterioridad es el uso de la infiltración como ruta de fabricación de materiales compuestos de matriz metálica. Esto debido a que se pueden producir materiales compuestos de matriz metálica con alto contenido de refuerzos, a partir de preformas porosas, que en última instancia no es necesario en gran medida el maquinado, ya que son muy próximas sus dimensiones a las dimensiones del material final requerido o deseado. Se ha encontrado que en aleaciones de magnesio AZ91, reforzadas con altos contenidos de refuerzo (alrededor del 50%), un aumento considerable en las propiedades mecánicas. Dicho aumento está relacionado con las fuerzas de cohesión y adhesión entre la matriz y el refuerzo, consideraciones importantes que influyen directamente en las propiedades mecánicas del material compuesto [30,31].

Por otro lado, y en relación a lo anterior, la literatura relacionada con las interacciones entre las aleaciones base magnesio AZ91 y el nitruro de silicio, en primera instancia reporta interacciones entre la aleación, con compuestos cerámicos de SiC/Si₃N₄, y sus efectos corrosivos, en la aplicación del compuesto cerámico como crisol para el procesamiento de dicha aleación. Los fenómenos interfaciales entre la aleación AZ91 y el compuesto cerámico SiC/Si₃N₄, están relacionadas con la degradación del SiC y Si₃N₄, e incluso difusión del Si en la aleación fundida, además de productos de reacción entre los elementos involucrados en las interacciones como Mg, O, Si, C, Ni y Al. Hukui Chen y colaboradores [55], describen la formación de fases interfaciales compuestas de MgO, Mg₂Si, y AlN, además de una capa de SiO₂ formada a partir de las interacciones de la degradación de los cerámicos con el oxígeno. Las reacciones producidas a partir de las interacciones interfaciales, se muestran a continuación, y la energía libre de Gibbs relacionada con dichas ecuaciones a diferentes temperaturas se muestra en la tabla 2.9.

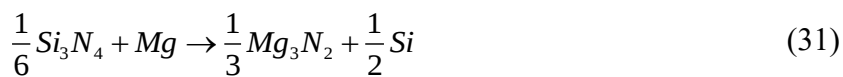


Tabla 2.9. Cálculos de energías libres de Gibbs de las reacciones interfaciales [55].

T (°C)	650	700	800	900
$\Delta G^0_{(30)}$ (J)	941	1,732	3,316	4,900
$\Delta G^0_{(31)}$ (J)	-19,669	-18,508	-16,186	-13,864
$\Delta G^0_{(32)}$ (J)	-130,333	-128,690	-125,468	-122,247
$\Delta G^0_{(33)}$ (J)	-32,045	-31,062	-29,094	-27,127
$\Delta G^0_{(34)}$ (J)	5,154	6,074	7,876	9,678
$\Delta G^0_{(35)}$ (J)	-112,212	-110,374	-106,698	-103,022

El análisis e identificación de dichas interacciones, es importante debido a su influencia en las propiedades mecánicas, en un material compuesto AZ91E/Si₃N₄. Hukui Chen y col [55], relacionan las interacciones interfaciales con respecto al tiempo, además de que la formación de la interfase es importante debido a que evita la difusión del silicio en la fase metálica.

Otra contribución importante se observa en los trabajos realizados por S. R. Wang y colaboradores [56–58], quienes fabricaron materiales compuestos matriz metálica, de aleación AZ91 y aleaciones de magnesio aleadas con aluminio, reforzados con Si₃N₄, mediante infiltración sin presión. En sus artículos caracteriza aspectos importantes como los mecanismos de fractura [56], maquinabilidad [57] y resistencia al desgaste [58], de sus materiales compuestos. En sus trabajos fabrica los compactos cerámicos con un máximo de 15% de refuerzo cerámico, fabricados mediante inmersión, e infiltración. En algunos casos con dos pasos de sinterizado e infiltración, debido a la morfología de la porosidad de sus compactos porosos de Si₃N₄, de forma reticulada (ver figura 2.12). Para la fabricación de dicha porosidad se utiliza un proceso muy largo en el cual influye la utilización de aditivos, que como expresan los autores promueven la formación de interfaces frágiles de MgAlO₂ [56].

Cabe mencionar que en dichos trabajos no se habla de la mojabilidad y de la influencia de las fuerzas de adhesión entre el metal y el cerámico, lo que se hace más puntual en el análisis de las propiedades mecánicas obtenidas. Se calcularon propiedades como modulo elástico, elongación, dureza y resistencia a la tensión. Los resultados obtenidos fueron desfavorables debido a que no se encuentra un cambio considerable en dichas propiedades, debido a que no hay mojabilidad entre el metal y el cerámico. Como se ha discutido anteriormente las fuerzas de adhesión y cohesión entre la matriz y el refuerzo juegan un papel importante en los materiales compuestos matriz metálica. Reforzando lo anterior, la falta de adhesión en dicho sistema afecta directamente el comportamiento a la fractura del material compuesto, reflejado como una falla temprana, rápida nucleación y propagación de grietas a partir de la interfase MgAlO₂, como se observó en dicho trabajo [56].

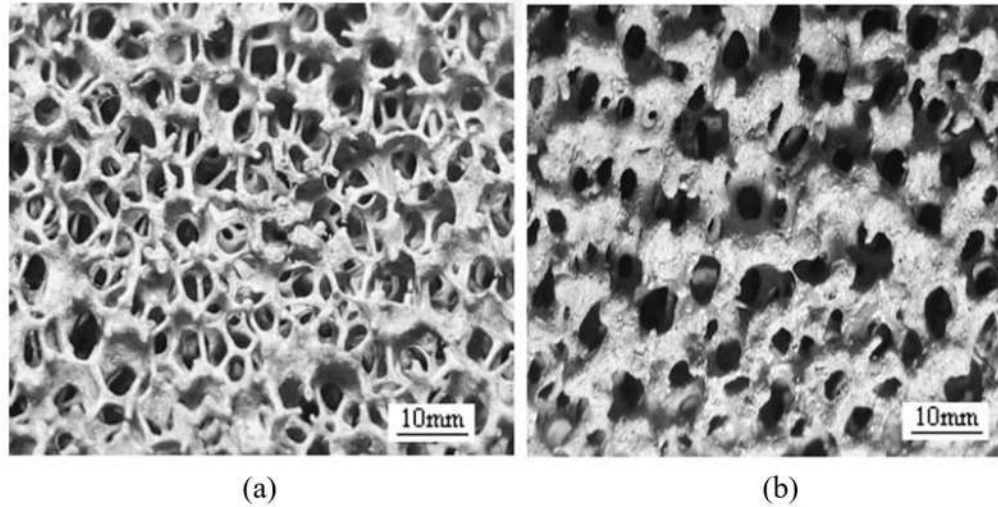


Figura 2.12. Morfología de la preforma porosa cerámica de Si_3N_4 reticulada con diferente porosidad: a) 94% y b) 85% [56].

Sin embargo, esto no concluye que aleaciones base magnesio como la AZ91, reforzada con Si_3N_4 no pueda mejorarse o verse beneficiada en cuanto a sus propiedades mecánicas. Ya que en trabajos realizados por M. Paramsothy para aleaciones magnesio ZK60A [59], o híbridas AZ31/AZ91 [60], fabricados mediante “*stir casting*” tan solo con la adición del 1.5% vol. de Si_3N_4 , con tamaño de partícula de 15-30 nm. El material compuesto final se ve beneficiado en la resistencia a la tracción (“*tensile yield strenght*” TYS), resistencia máxima a la tracción (“*ultimate tensile strenght*” UTS), tensión de falla (“*failure strain*”) y trabajo de falla (“*work of failure*” WOF) como se observa en la tabla 2.10. Dichos resultados son tanto en tensión, como en compresión. Más recientemente este mismo comportamiento se ha observado en el trabajo de N. Anand y col [61], para materiales compuestos fabricados por “*stir casting*”, AZ31/ Si_3N_4 con un contenido de refuerzo del 0.5% en volumen, resaltando un aumento en la resistencia al desgaste de la aleación con la adición del refuerzo, con tamaño de partícula de 25 ± 5 nm.

Tabla 2.10. Resultados de los ensayos de tensión y compresión de los nanocompuestos [59,60].

Material	0.2% TYS (MPa)	UTS (MPa)	Tensión de falla (%)	Trabajo de falla (MJ/m ³)
Tensión				
AZ31/AZ91	207 ± 4	316 ± 6	8.0 ± 0.1	24 ± 0
AZ31/AZ91/1.5%volSi ₃ N ₄	232 ± 2 (+12)	331 ± 2 (+5)	13.1 ± 0.5 (+64)	41 ± 2 (+71)
Compresión				
AZ31/AZ91	117 ± 15	495 ± 13	19.6 ± 1.9	82 ± 6
AZ31/AZ91/1.5%volSi ₃ N ₄	158 ± 10 (+35)	517 ± 2 (+4)	18.5 ± 1.7 (-6)	87 ± 3 (+6)
Tensión				
ZK60A	163 ± 3	268 ± 3	6.6 ± 0.6	16 ± 2
ZK60A/1.5%volSi ₃ N ₄	198 ± 6 (+21)	313 ± 4 (+17)	12.2 ± 0.8 (+85)	35 ± 2 (+119)
Compresión				
ZK60A	128 ± 11	522 ± 11	19.6 ± 0.9	89 ± 12
ZK60A/1.5%volSi ₃ N ₄	86 ± 11 (-33)	605 ± 5 (+16)	29.9 ± 3.1 (+53)	132 ± 14 (+48)
<i>0) Paréntesis corresponde al cambio entre la aleación sin refuerzo y el material compuesto</i>				

Se conoce que para el Si₃N₄ la mojabilidad y la disminución del ángulo de contacto dependen de la afinidad de la aleación o metal líquido con el Si y el N de manera individual, a mayor afinidad con cualquiera de los dos elementos, el ángulo de contacto disminuye [48]. Se ha observado en trabajos como, el realizado por J. L. de la Peña y col [62], en aleaciones de aluminio que la presencia de magnesio, bajo diferentes atmósferas, la mojabilidad es baja debido a la formación de MgO y MgAl₂O₄ en la interfase entre la aleación y el Si₃N₄, debido a la elevada afinidad del magnesio con el oxígeno presente, debido a impurezas. El MgO en aleaciones base magnesio es uno de los principales óxidos que en la mayoría de los casos se presenta superficialmente, lo que confirma la baja afinidad entre el magnesio y sus aleaciones con el Si₃N₄, como se discutió a lo largo de la presente sección.

La oxidación pasiva del Si₃N₄ puede llegar a ser beneficiosa para mejorar el proceso de infiltración espontánea de la aleación Mg-AZ91E en un compacto poroso de Si₃N₄. A pesar de la escasa información al respecto, se ha observado que el SiO₂ beneficia los fenómenos de infiltración asistida por presión en un sistema AZ91, al infiltrar una preforma de fibras de carbono, recubiertas por una capa de SiO₂ en la superficie. Sin embargo, no se abordan temas de mojabilidad o ángulo de contacto, pero a pesar de esto, se afirma que tiene su efecto positivo en el proceso de fabricación por infiltración [63]. Otro caso de importancia es el trabajo realizado por L. Shi y col [64], quienes

reportan que la mojabilidad del SiC con magnesio líquido mejora con la formación de SiO₂ superficial. Sus resultados muestran que el SiO₂ mejora la mojabilidad y la infiltración espontánea debido al ángulo de contacto con magnesio líquido de entre 56° a 35° en un rango de temperaturas desde 700 a los 800 °C, respectivamente. A pesar de que existen reacciones interfaciales entre el SiO₂ y el Mg líquido, y la formación de MgO y Mg₂Si, dichos componentes no afectan en gran medida la mojabilidad, como en otros casos. Es importante conocer en concreto lo que sucede con la aleación Mg-AZ91E y el Si₃N₄, ya que pueden ocurrir fenómenos interfaciales adicionales durante la infiltración, con la oxidación de las partículas de nitruro de silicio, que pueden influir en el mismo proceso de infiltración o en sus propiedades mecánicas y térmicas, como material compuesto de matriz metálica.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se discute la metodología experimental general del proyecto, el cual consta de la selección de materiales, caracterización de la matriz (Mg-AZ91E) y el refuerzo (Si_3N_4) de manera individual, estructural, morfológica y de tamaño de partícula. Se realizó la oxidación pasiva del refuerzo, tanto en polvo como en preformas porosas con su respectiva caracterización. Se evaluó la cinética de oxidación del nitruro de silicio, y se establecieron las condiciones necesarias para una oxidación completa superficial de las partículas. Se infiltró la matriz metálica para identificar los parámetros óptimos de infiltración. Concluyendo con un estudio amplio de la caracterización de los MCM producidos con la aleación Mg-AZ91E reforzada con Si_3N_4 . Se evaluó la resistencia al desgaste y dureza de los materiales obtenidos. Propiedades térmicas como el coeficiente de expansión térmica se evaluó mediante dilatometría. En la figura 3.1 se describe de manera detallada el proceso experimental del proyecto.

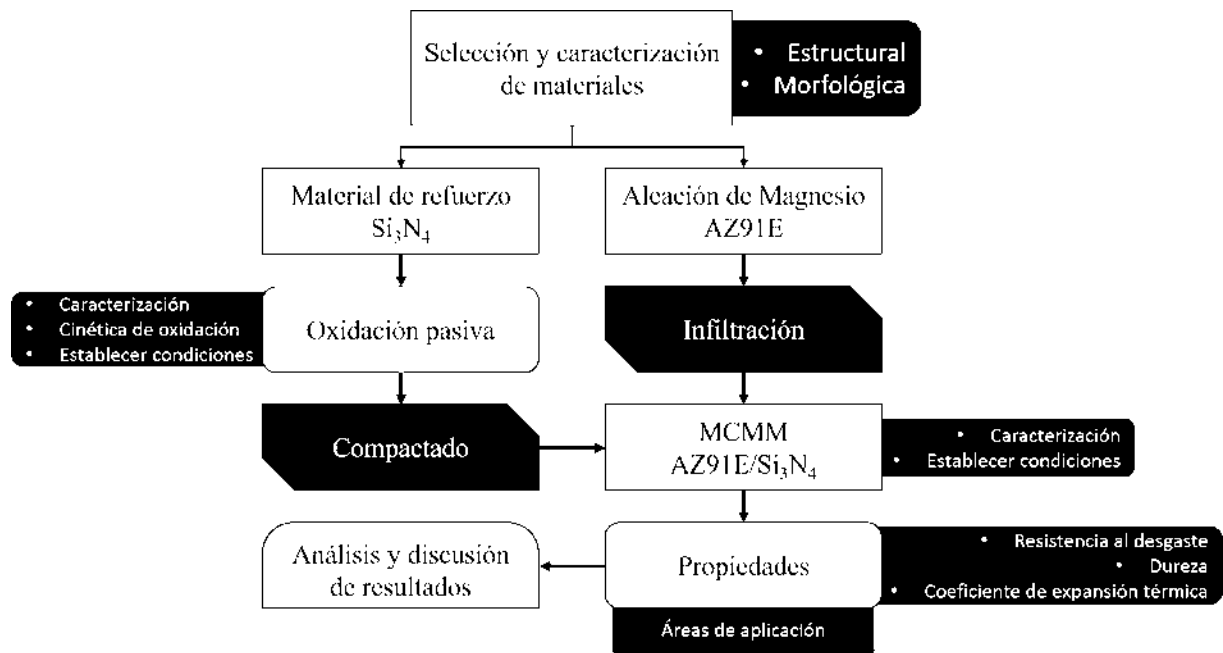


Figura 3.1. Diagrama de flujo del proyecto de investigación para la fabricación de compuestos Mg-AZ91E/ Si_3N_4 .

3.1. Selección de los materiales

Los materiales utilizados para el desarrollo del presente trabajo son polvos cerámicos de venta comercial de Si_3N_4 $\alpha+\beta$, (Sigma Aldrich Co. USA) y de Si_3N_4 α (Toshiba Materials Co. JPN),

ambos de elevada pureza, $\geq 99.9\%$, con tamaños de partícula aproximados de 400 a 600 nm. La aleación de magnesio utilizada es la AZ91E (Thomson Aluminum Casting Co. USA), cuya composición química nominal se muestra en la tabla 3.1, fabricada mediante fundición y colada en molde, con una temperatura de fusión de 600°C [31,65].

Tabla 3.1. Composición química nominal de la aleación Mg-AZ91E (% en peso) [31].

Mg	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Cu	Ni
90	8.1-9.3	0.4-1	0.17-0.35	0.2 máx.	0.005 máx.	0.015 máx.	0.001 máx.

3.1.1. Caracterización estructural, morfológica y tamaño de partícula

La caracterización estructural se realizó determinando la estructura cristalina de los polvos cerámicos y de la aleación Mg-AZ91E, mediante difracción de rayos x (DRX) en un Difractómetro Bruker, D8 Advance, desde un ángulo 2θ de 10° a 90°, con incremento de 0.020, con tiempo de 0.6 segundos. La caracterización de los polvos cerámicos en cuanto a morfología y distribución de partícula, se llevó a cabo haciendo uso de los microscopios electrónico de barrido (MEB) JEOL JSM-6400 y FEGSEM 7600F de emisión de campo.

Y en cuanto al análisis de tamaño de partícula de los polvos cerámicos, se realizó mediante la técnica de dispersión de luz en el equipo Coulter LS100Q con el módulo de bajo volumen disperso en fase líquida, el cual cuenta con un rango de trabajo desde 0.375 hasta 948.3 μm .

3.1.2. Caracterización de la composición de la aleación AZ91E.

Se realizaron dos ensayos, en muestras distintas de la aleación AZ91E obtenidas comercialmente por Thomson Aluminum Casting Co. USA. Los ensayos se llevaron a cabo para corroborar la veracidad de la composición química de la aleación. Se utilizó un espectrómetro de fluorescencia de rayos X, S1 TITAN, de la marca Bruker [66].

El equipo S1 TITAN es un analizador XRF (fluorescencia de rayos X) ligero, resistente y portátil. Pesa alrededor de los 1.5 kg incluyendo las baterías. La detección elemental de equipo es desde magnesio a uranio y una mayor sensibilidad con la ventana de grafeno para elementos ligeros, como se muestra en la figura 3.2. Entre sus ventajas tenemos:

- Hay disponible una amplia gama de opciones de calibración: aleaciones, oro y metales preciosos, convertidores catalíticos, suelo, minería, materiales restringidos, recubrimientos metálicos y específicos del cliente.
- La última tecnología de detección SDD de ventana de grafeno
- Tasas de conteo y resolución superiores
- Fácil análisis de elementos ligeros, como magnesio, aluminio y silicio, sin necesidad de vacío o atmósfera de helio.

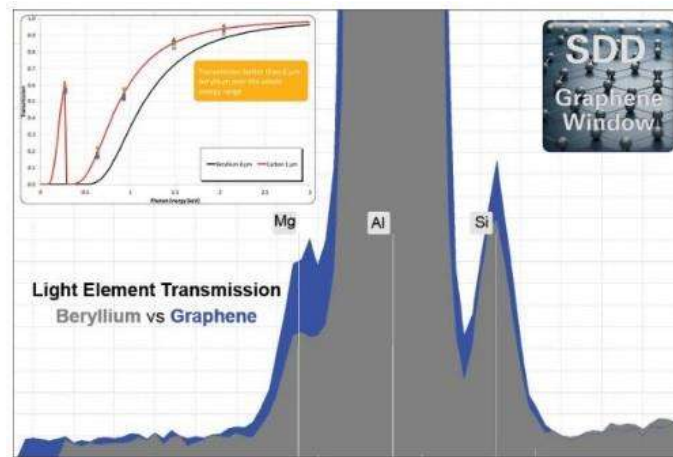


Figura 3.2. Comparativa de la ventana de Berilio vs Grafeno, en el XRF S1 TITAN de Bruker.

3.2. Oxidación del Si_3N_4

La oxidación del refuerzo cerámico, se realizó como se describe en la sección 2.6.3.5, que describe la oxidación pasiva en atmósfera de aire, rica en oxígeno. Dicho tratamiento se realizará a dos distintos tipos de muestra, en polvo y en forma de compacto cerámico poroso. La oxidación del nitruro de silicio se llevó a cabo a distintas temperaturas, de 1000, 1100, 1200 y 1300°C, de acuerdo a la literatura. Se evaluó además la oxidación con la variación del tiempo de oxidación de 2 y 5 horas a una temperatura a la cual nos permita controlar el grado de oxidación, para identificar los cambios en concentración y ancho de capa de SiO_2 sobre la superficie del Si_3N_4 .

Se realizó la evaluación de la oxidación del nitruro de silicio, de ambos tipos de polvo, en una balanza termogravimétrica (TGA), Setaram, Setsys Evolution 16/18, con una precisión de 0.003 mg. Utilizando 50 mg de muestra en una atmósfera de aire seco (rica en oxígeno), con una presión parcial de oxígeno de 21.5 kPa. El calentamiento del primer ensayo fue de alrededor de los 7

°C/min, hasta una temperatura de 1000 °C, con un flujo de gas de 20 ml/min. En el caso del segundo ensayo, se realizó calentando a 30 °C/min hasta llegar a los 1000 °C, posteriormente se calentó a 5 °C/min hasta llegar a los 1100 °C, con un tiempo de permanencia a dicha temperatura de 30 minutos, y un flujo de gas de 20 ml/min. El tercer ensayo se realizó, a 1200 °C, con un tiempo de permanencia de 2 horas, con una rampa de calentamiento desde temperatura ambiente hasta los 1200 °C, de 30 °C/min, con un flujo de gas de 30 ml/min. Por último, se realizó un ensayo con ambos tipos de nitruro de silicio con una rampa de calentamiento de 30 °C/min hasta los 1200 °C, con un flujo de gas de 30 ml/min, con una permanencia de 5 horas, para evaluar las curvas termogravimétricas en tiempos elevados de oxidación. Se determinó que el ensayo de 5 horas permite identificar el grado de oxidación y tener una mejor comprensión de la cinética para comparar ambos tipos de nitruro de silicio, como se muestra en la rampa de la figura 3.3.

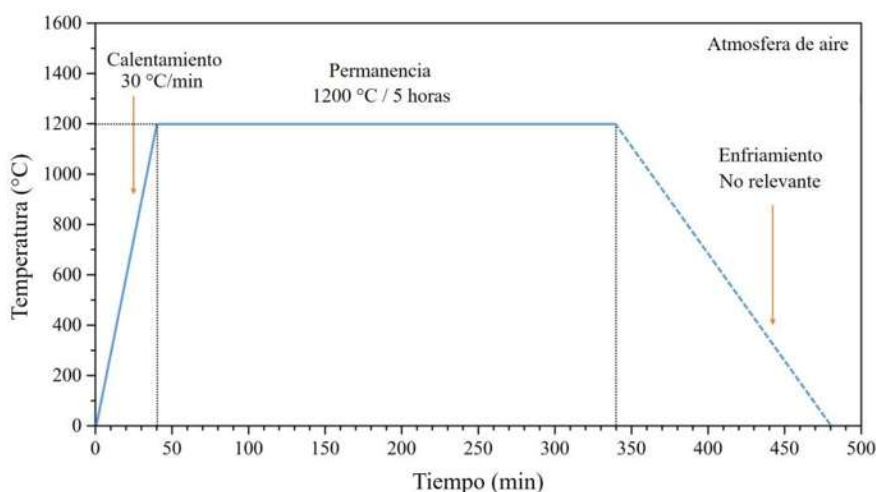


Figura 3.3. Curva de calentamiento para el análisis termogravimétrico de las partículas de Si_3N_4 .

3.2.1. Compactos porosos

Se realizaron compactos de Si_3N_4 en un dado cilíndrico de 6.24 mm de diámetro, desde cargas de 200 a 1000 kg, que representan presiones desde los 69 a los 346 MPa, respectivamente, en una prensa japonesa Nt-5H de hasta 5 toneladas de carga. Esto con el fin de evaluar la densificación de los compactos en verde y encontrar la presión adecuada para la preparación de muestras. La oxidación de los compactos porosos de nitruro de silicio se realizó en un horno Thermolyne de la marca Thermo Scientific, capaz de alcanzar una temperatura de 1600 °C, a una condición fija de tiempo de permanencia de 30 minutos, a temperaturas de 1000, 1100, 1200 y 1300 °C, calentando

el horno a 5 °C/min. Posteriormente se realizaron análisis estructurales para evaluar la oxidación obtenida en dichas condiciones.

3.2.2. Caracterización del SiO₂ superficial

Posteriormente para caracterizar las muestras se usaron microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X, para identificar los cambios estructurales, de morfología superficial, rugosidad y ancho de capa de SiO₂ superficial.

3.2.3. Densidad y porosidad

La densidad de los compactos porosos se evaluó mediante el método de Arquímedes y su porosidad relativa será evaluada mediante el procedimiento descrito en la norma ASTM C20-00.

3.3. Fabricación del material compuesto

La fabricación de los materiales compuestos de matriz Mg-AZ91E se llevó a cabo mediante infiltración espontánea haciendo uso de la previa identificación de las condiciones óptimas de oxidación superficial del Si₃N₄. Se estudiaron los efectos de la oxidación superficial del nitruro de silicio durante la infiltración, y a su vez los fenómenos interfaciales después de la solidificación de la matriz metálica.

3.3.1. Infiltración

La infiltración realizó entre 650 y 800 °C por un tiempo aproximado de 15 minutos, dichos parámetros de tiempo y temperatura se proponen de acuerdo a trabajos de infiltración realizados anteriormente en el grupo de trabajo. Sin embargo, dichos parámetros dependerán de los resultados obtenidos del estudio de mojabilidad del Si₃N₄ tratado mediante oxidación pasiva. La infiltración se llevó a cabo en un horno horizontal con tubo de Al₂O₃ con capacidad de calentamiento hasta los 1400 °C, bajo una atmósfera controlada de Argón de alta pureza.

3.3.2. Caracterización de los CMM AZ91E/Si₃N₄

Se realizó una caracterización mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (MEB), de los compuestos obtenidos para identificar distribución del refuerzo, morfología, microestructura de la aleación solidificada y la formación de interfases.

3.3.3. Caracterización mecánica y térmica de los MMC

Se realizaron ensayos de dureza y microdureza para identificar el efecto que tienen las partículas de refuerzo de Si₃N₄ sobre la aleación de magnesio AZ91E. La dureza representa un factor importante en la aplicación de los MMC 50/50 ya que son materiales orientados a aplicaciones que implican una elevada resistencia al desgaste. La microdureza fue evaluada en un equipo óptico Micro Vickers Hardness, la carga utilizada fue de 100 gf comúnmente utilizada para aleaciones de magnesio. A los compuestos obtenidos se le realizaron ensayos de desgaste mediante la técnica pin-on-disc en un Tribómetro T1 de la marca Nanovea. El análisis del desgaste se realizó mediante perfilometría óptica en un equipo Nanovea y se realizaron análisis metalográfico mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido.

El coeficiente de expansión térmica fue medido mediante dilatometría en un dilatómetro DIL Linseis L75, el calentamiento fue controlado con una rampa de 25 °C/min hasta la temperatura de 350 °C en una atmósfera de argón de ultra-alta pureza.

Las propiedades mecánicas y térmicas obtenidas se compararán con propiedades predichas a partir de los modelos de la regla de las mezclas [2], el modelo de Halpin Tsai [13], y Hashin y Shtrickman [14], utilizado en la fabricación de algunos materiales compuestos de matriz metálica reforzados con AlN [31,67].

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo, se analizan los resultados obtenidos de un estudio exhaustivo sobre compuestos de matriz de magnesio ligero reforzados con Si_3N_4 y la cinética de oxidación pasiva del refuerzo. Se examinan los hallazgos relacionados con la fabricación, caracterización y propiedades mecánicas de los compuestos, hasta la identificación de limitaciones, proporcionando una visión integral de la contribución de este estudio al campo de los compuestos ligeros de matriz metálica.

4.1. Caracterización de los materiales de partida

4.1.1. Caracterización de la aleación Mg-AZ91E.

Se caracterizó la aleación Mg-AZ91E, mediante distintas técnicas, que represente un punto de partida, en cuanto a la fabricación de materiales compuestos de matriz metálica AZ91E/ Si_3N_4 . La caracterización muestra las fases presentes dentro de la aleación, corroborando la presencia de una fase rica en magnesio, como fase principal, y un precipitado intermetálico $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. En la figura 4.1 se muestra el patrón de difracción de la aleación metálica base magnesio AZ91E, considerada como material matriz para la fabricación del material compuesto. Se puede observar que como lo marca la literatura, ambas fases y sus respectivos patrones de difracción, una rica en magnesio (Mg) y un precipitado intermetálico ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$). Las tarjetas utilizadas para indexar ambas fases fueron las 04-016-4853 y 04-014-7592, respectivamente.

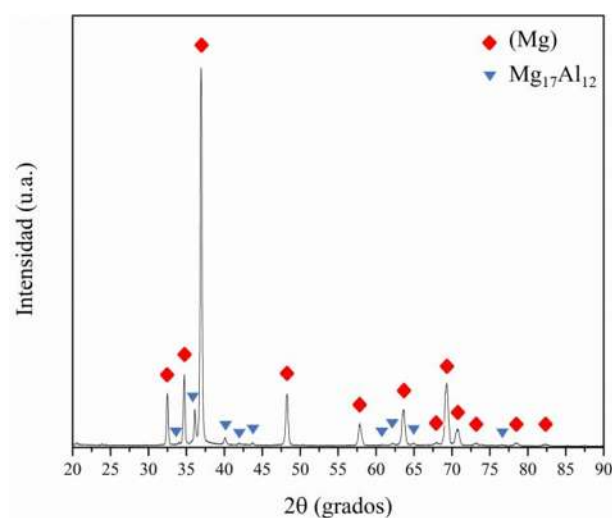


Figura 4.1. Patrón de difracción de la aleación Mg-AZ91E.

En la figura 4.2 se muestra la caracterización metalográfica de la aleación metálica, y la distribución de sus dos fases características. La micrografía tomada a 100 aumentos (ver fig. 4.2a), revela una distribución homogénea de las dos fases características de la aleación AZ91E. El precipitado (fase intermetálica) se encuentra preferencialmente distribuido a lo largo del límite de grano. Se puede observar en la figura 4.2b que existe presencia del intermetálico $Mg_{17}Al_{12}$, en el interior de los granos de la fase α -(Mg). El análisis metalográfico también mostró cierto rayado final, esto es debido a que el intermetálico tiene una dureza aun mayor que la fase α -(Mg), lo que implica incluso un desprendimiento de dicha fase dura, durante el proceso de preparación metalográfica, sumado a la pasivación que presentan las aleaciones base magnesio por la formación de MgO superficial.

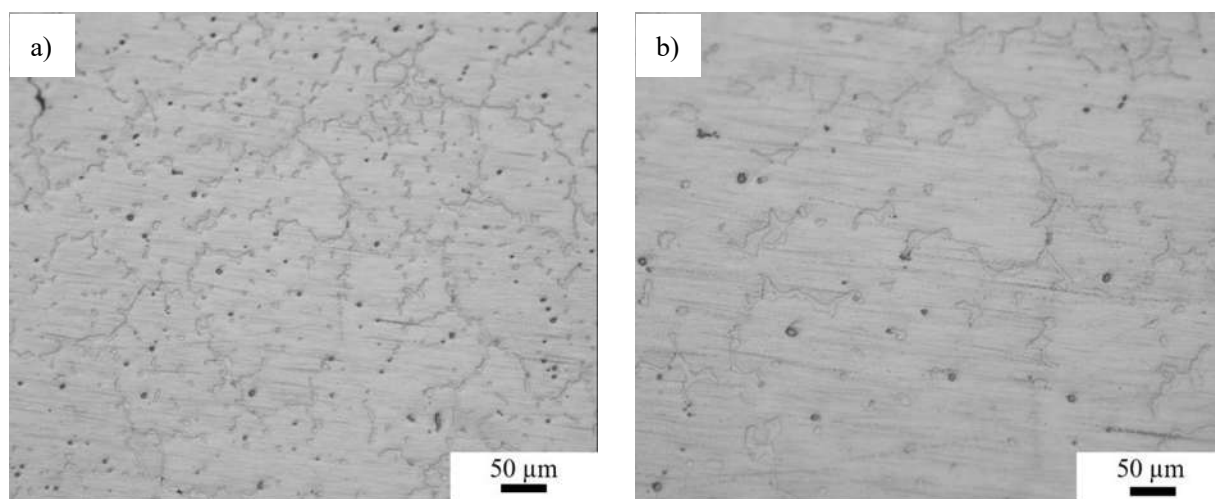


Figura 4.2. Micrografía de la aleación AZ91E a a) 100x y b) 200x.

Mediante microscopía electrónica de barrido, se observó a mayores magnificaciones la morfología del precipitado intermetálico $Mg_{17}Al_{12}$, en la aleación AZ91E, como se muestra en la figura 4.3. A su vez, se realizaron análisis de espectrometría de dispersión de energía (EDS), con el fin de corroborar la composición química de manera aproximada del precipitado y la fase α -(Mg).

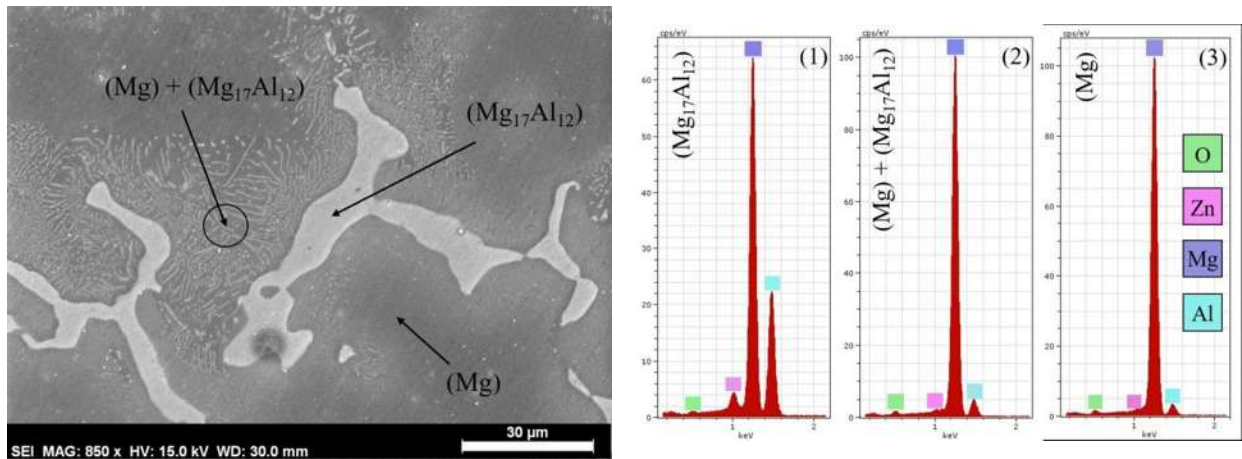


Figura 4.3. Micrografía y EDS de la aleación AZ91E a 850x.

La tabla 4.1, muestra las composiciones de las zonas marcadas, el contenido de oxígeno, es referente a la pasivación natural de las aleaciones de magnesio, que al igual que en las aleaciones de aluminio donde se forma pasivamente Al_2O_3 , en las aleaciones de magnesio se presenta la formación de MgO superficial. Dicho mecanismo de pasivación influye en la resistencia a la corrosión de este tipo de aleaciones.

Tabla 4.1. Composición química de las fases presentes en la aleación AZ91E.

	(Mg ₁₇ Al ₁₂)		(Mg)+(Mg ₁₇ Al ₁₂)		(Mg)	
	(wt. %)	(at. %)	(wt. %)	(at. %)	(wt. %)	(at. %)
O	7.394	11.507	8.364	12.404	8.342	12.339
Mg	55.000	56.348	81.680	79.736	84.140	81.927
Al	32.878	30.343	8.223	7.231	5.846	5.128
Zn	4.727	1.800	1.731	0.628	1.670	0.604

La caracterización estructural denotó que existe incongruencia entre el precipitado y la fase (Mg), debido a que el precipitado ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$) presenta estructura cúbica, y la matriz ($\alpha\text{-Mg}$) estructura hexagonal. De acuerdo a estudios de nanoindentación, realizados por Chung y Col. [68], se conoce que la dureza del precipitado $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ es hasta tres veces mayor que la fase matriz ($\alpha\text{-Mg}$), las cuales tienen valores de $\sim 4.2\text{GPa}$ y $\sim 1.3\text{GPa}$, respectivamente. Incluso su modulo elástico difiere para el precipitado y la matriz de 76GPa para el precipitado, a 45GPa para la matriz.

Se realizó la caracterización química elemental semicuantitativa de la composición de la aleación AZ91E utilizada como matriz en la fabricación de los materiales compuestos de matriz de magnesio. Se utilizó un espectrómetro de fluorescencia de rayos X, S1 TITAN de Bruker, con precisión para elementos ligeros como el magnesio, aluminio y silicio, sin la necesidad de utilizar una atmósfera controlada. Se utilizaron dos muestras de diferentes cortes de la aleación AZ91E comercializada por Thomson Aluminum Casting Co. USA. Una muestra circular con diámetro de una pulgada (probeta 1) y una muestra rectangular de 2 cm de largo por 1 cm de ancho (probeta 2). En la figura 4.4 se muestran fotografías tomadas de las dos mediciones, para cada probeta de la aleación AZ91E.

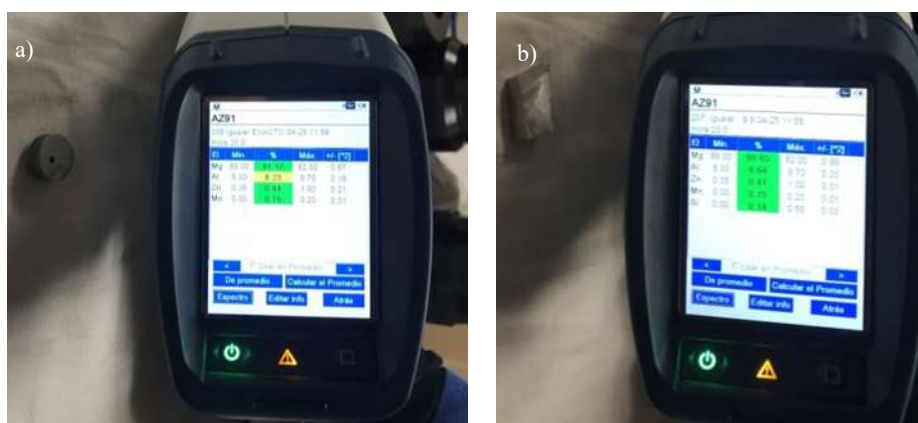


Figura 4.4. Lectura del espectrómetro de fluorescencia de rayos X; a) probeta 1 y b) probeta 2.

Los datos obtenidos fueron tabulados y se muestran en la tabla 4.2. Este tipo de equipos portátiles, además de la técnica de fluorescencia de rayos X, deben ser siempre considerados como resultados semicuantitativos, utilizados para análisis rápidos en áreas específicas de la industria. Sin embargo, los datos muestran congruencia con la composición nominal de la aleación mostrada en la tabla 3.1 y corroboran la veracidad y calidad del material utilizado.

Tabla 4.2. Composición química de las probetas analizadas de la aleación AZ91E.

	Circular				Rectangular			
	Min.	[%]	Max.	[+/-]	Min.	[%]	Max.	[+/-]
Mg	89.00	90.65	92.00	0.69	89.00	91.17	92.00	0.67
Al	8.30	8.64	9.70	0.20	8.30	8.23	9.70	0.19
Zn	0.35	0.41	1.00	0.01	0.35	0.44	1.00	0.01
Mn	0.00	0.15	0.20	0.01	0.00	0.15	0.20	0.01
Si	0.00	0.14	0.50	0.03	-	-	-	-

4.1.2. Caracterización del nitruro de silicio Si_3N_4 .

Se realizó la caracterización estructural de los dos tipos de nitruro de silicio, debido a que se conocía que uno de ellos estaba compuesto únicamente de fase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, y el otro está compuesto de fase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ y $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. El uso de ambos tipos de Si_3N_4 es con en el fin de evaluar la influencia que tienen ambas fases durante la oxidación pasiva del nitruro de silicio.

En la figura 4.5a se muestra el patrón de difracción del Si_3N_4 (Toshiba Materials Co. JPN), el cual como se mencionó es el que es completamente $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, indexado con la tarjeta 04-005-5074. A su vez, la figura 4.5b muestra el patrón del Si_3N_4 (Sigma Aldrich Co. USA), conformado por $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ y $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, identificados con los patrones 04-005-5074 y 04-007-2386, respectivamente.

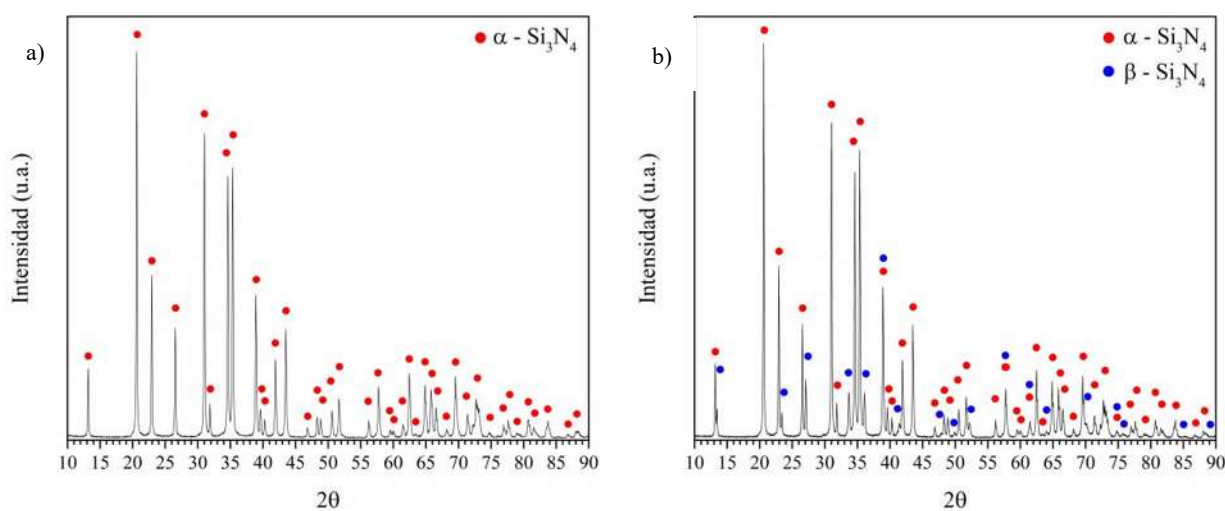
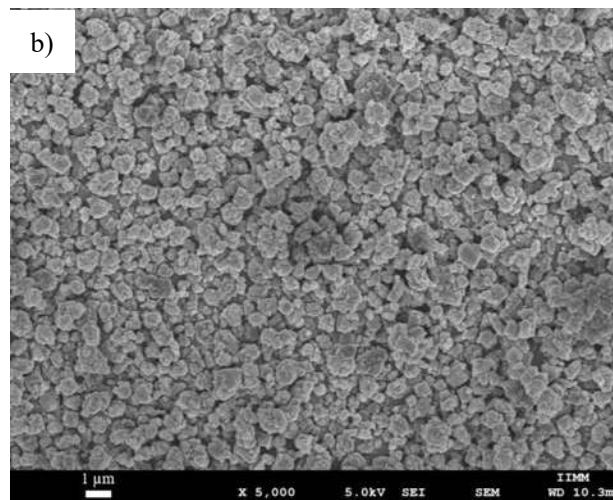
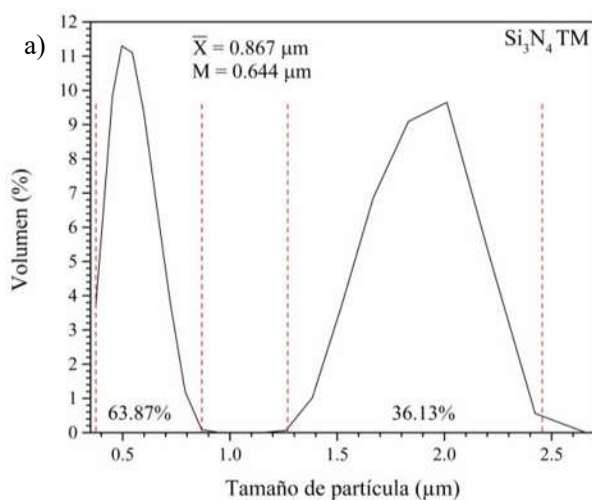


Figura 4.5. Patrones de difracción de rayos X a) Si_3N_4 (α). y b) Si_3N_4 ($\alpha + \beta$).

La transformación de fase α -Si₃N₄ a β -Si₃N₄, se da alrededor de los 1300 a 1450 °C, sin embargo, sigue prevaleciendo la estructura hexagonal, la única diferencia se encuentra en el eje c de la celda unitaria, siendo en la fase α , casi el doble de la fase β . El uso de Si₃N₄ no totalmente fase α , es debido a que la fase β , es incluso más estable desde su formación, hasta temperatura ambiente, siendo además un proceso irreversible [45]. Debido a lo anterior, es mucho más común encontrar el Si₃N₄, con contenidos de fase β , de manera comercial.

La distribución de tamaño de partícula se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y dispersión de luz, como técnicas complementarias, de caracterización morfológica y de distribución de tamaño. En la figura 4.6a se muestran las curvas de distribución de tamaño de partícula, de los polvos de Si₃N₄ α con una distribución del 63.87% de entre los 0.37 a los 0.86 μ m, preferencialmente entre los 0.40 a los 0.65 μ m. La curva bimodal también presenta una distribución del 36.13% entre los 1.2 a 2.4 μ m. En cuanto a los datos estadísticos de dicha muestra, se obtuvieron un promedio de 0.867 μ m, una mediana de 0.644 μ m. Como se observa en la curva de la figura 4.6a, hay una distribución de tamaño de partícula de mayor tamaño, que representa el 36.13% en volumen, es correspondiente a un porcentaje bajo de partículas grandes y a la aglomeración de partículas de Si₃N₄. Esto se observa de mejor manera en la figura 4.6b, c y d, las cuales muestran las micrografías tomadas mediante microscopía, de las partículas de Si₃N₄ tomadas a 5000, 10000, y 20000 aumentos, respectivamente. Como se mencionó, se observó un bajo porcentaje de partículas de alrededor de 1 μ m, y aglomeración de partículas pequeñas que se observan en la curva de distribución.



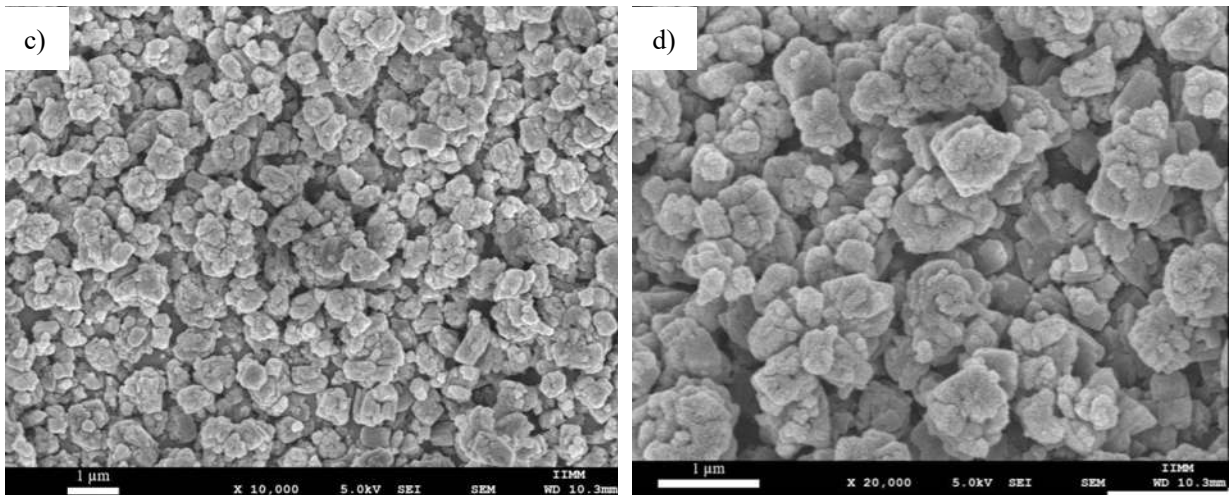


Figura 4.6. Caracterización morfológica y de tamaño de partícula, a) curva de distribución de tamaño del Si_3N_4 (α); micrografías de los polvos de Si_3N_4 (α), a) 5000x, b) 10000x, c) 20000x.

Por otro lado, en la figura 4.7a se presentan los datos estadísticos de distribución de tamaño de partícula de los polvos Si_3N_4 ($\alpha + \beta$), obteniendo una distribución del 70.16% de entre 0.37 a los 0.86 μm , y del 29.84% de entre 1.2 a 2.4 μm . Mayormente la distribución se encuentra entre los 0.4 a 0.65 μm , con un promedio de 0.802 μm y una mediana de 0.625 μm .

Del mismo modo que sucede con el Si_3N_4 (α), se identificó una distribución bimodal, por la aglomeración de partículas y una baja distribución de partículas de alrededor de 1 μm , esto debido a que las partículas absorben humedad muy fácilmente, al ser estas higroscópicas. Lo anterior se afirma con la figura 4.7b, c y d, que muestra la caracterización mediante MEB del Si_3N_4 ($\alpha + \beta$), tomadas a 5000, 10000 y 20000 aumentos, respectivamente. En cuanto a la morfología, ambas muestras presentan las mismas características, haciendo de la diferencia más relevante, el contenido de β - Si_3N_4 , presente en el Si_3N_4 ($\alpha + \beta$).

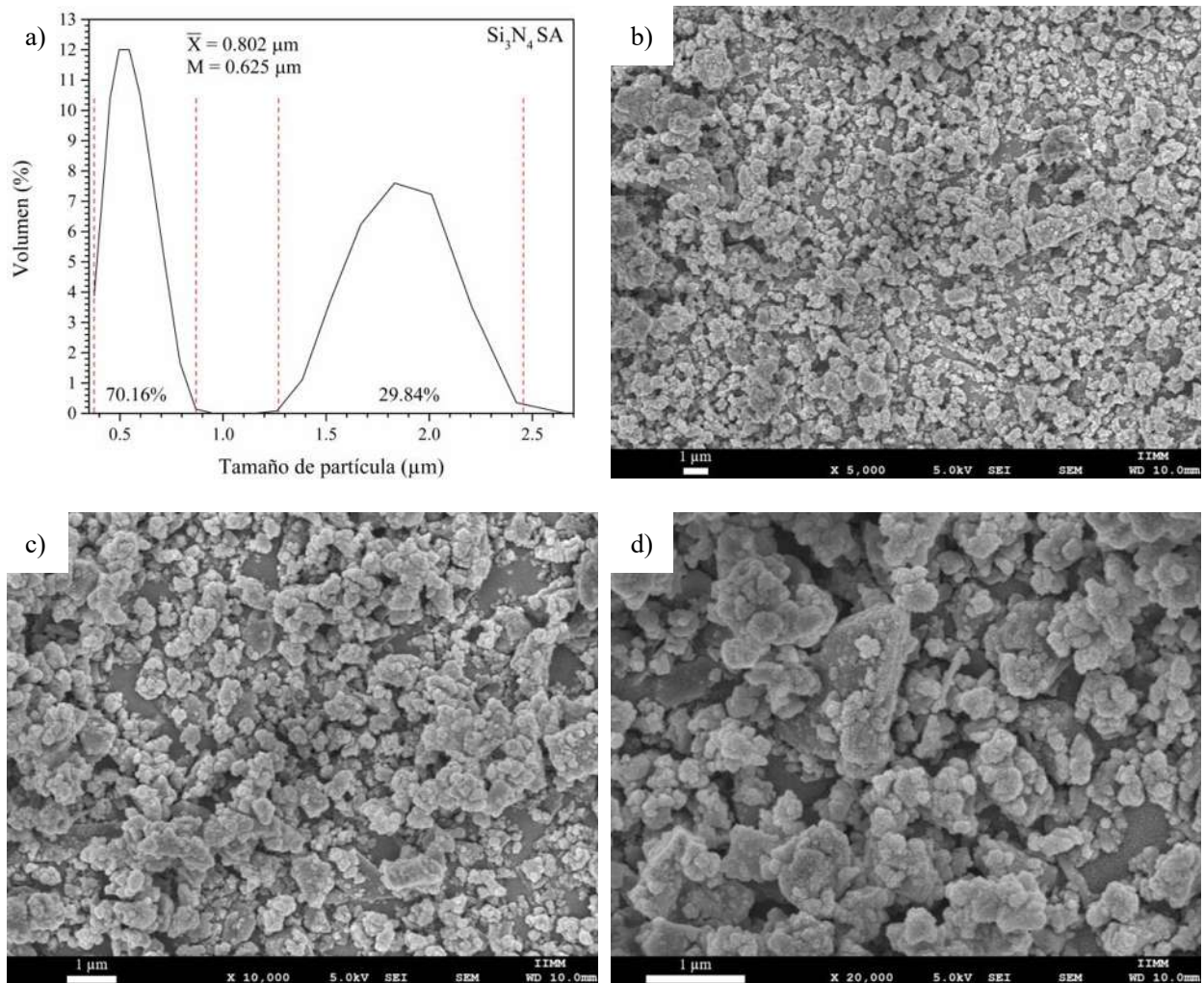


Figura 4.7. Caracterización morfológica y de tamaño de partícula, a) curva de distribución de tamaño del Si_3N_4 ($\alpha + \beta$); micrografías de los polvos de Si_3N_4 ($\alpha + \beta$), a) 5000x, b) 10000x, c) 20000x.

Ambos tipos de nitruro de silicio utilizados, en cuanto a tamaño de partícula y morfología, no presentan una diferencia considerable, por lo que se pueden tomar como especímenes similares. Tomando en cuenta la diferencia estructural, por el contenido de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ el cual puede ser un factor que influya en la oxidación pasiva del Si_3N_4 .

4.2. Compactos porosos de Si₃N₄.

4.2.1. Curvas de compactación de Si₃N₄.

Un punto importante a resaltar, es la finalidad que tiene la oxidación del Si₃N₄ en el presente trabajo, la cual es lograr la infiltración en preformas porosas de Si₃N₄, de la aleación de magnesio AZ91E. Por lo cual, se ha establecido que se fabricarán materiales compuestos AZ91E/Si₃N₄ con alrededor del 50% en volumen, tanto de la aleación, como del refuerzo. Por lo tanto, se realizó un estudio de la densificación del Si₃N₄ en verde, a diferentes presiones de compactación. Con técnicas tradicionales de compactación uniaxial, se realizaron compactos de Si₃N₄, sin aditivos, con el fin de establecer las condiciones de presión adecuadas para obtener alrededor de un 50% de densificación. El hecho de no utilizar aditivos, también está relacionado con la oxidación del Si₃N₄, ya que aumentar el contenido de oxígeno, tiende a afectar la cinética de oxidación, dificultando el control de la reacción.

En la tabla 4.3 se muestran las cargas y las presiones correspondientes, utilizadas en la fabricación de los compactos de Si₃N₄.

Tabla 4.3. Cargas y presiones de fabricación de compactos de Si₃N₄.

Carga (Ton)	0.2	0.4	0.6	0.8	1
Presión (MPa)	64.09	128.18	192.27	256.36	320.45

Para la obtención de la curva de densificación, se realizó la medición de la densidad relativa de los compactos en verde, debido a que su baja resistencia dificulta el uso de otras técnicas de medición de densidad más precisa. Por lo cual, se procedió a pesar cada una de las muestras y medir su altura para obtener su densidad volumétrica, aplicando la formula siguiente:

$$\rho_v = \frac{m}{v} \quad (36)$$

Se realizaron 3 compactos para cada carga utilizada para sacar la desviación estándar y para realizar la curva, además de utilizar la densidad de la literatura del Si₃N₄, la cual es de 3.17 g/cm³ [3]. El porcentaje de densificación se obtuvo de acuerdo a la ecuación (37), utilizando la densidad del nitruro de silicio, y la densidad relativa medida.

$$\%Densificación = \left(\frac{\rho_v}{\rho} \right) \cdot 100 \quad (37)$$

En la figura 4.8a y b, se muestran las curvas de densificación de los polvos de nitruro de silicio en verde, de los tipos de polvo α y $\alpha + \beta$, respectivamente. Se observó en los compactos, en ambos casos, desde las 0.8 toneladas, la parte superior de los compactos, se desprende del compacto. A este fenómeno se le denomina “*end-capping*” y se da por la distensión de los polvos al soltar la carga, debida a una deformación y una carga excesiva. Otro fenómeno encontrado es la laminación, que ocurre cuando la carga no fue aplicada uniformemente durante el proceso de compactación [69].

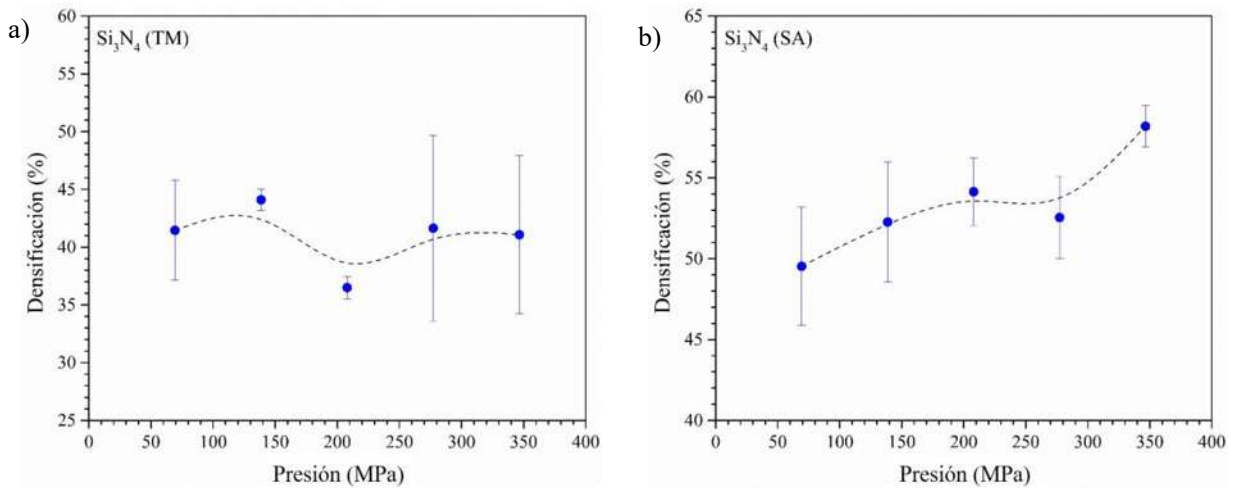


Figura 4.8. Curvas de densificación nitruro de silicio a) Si₃N₄ (α). y b) Si₃N₄ ($\alpha + \beta$).

La laminación se encontró preferencialmente a cargas altas de compactación, pero a presiones de 64 MPa también fue detectada. Entre los factores que afectan la compactación están la fricción que existe entre las partículas y las paredes del dado, que la carga no se transmita uniformemente, la distribución de tamaños de las partículas, su dureza, la humedad del medio, incluso su fluidez [70,71]. En el caso de los polvos de nitruro de silicio utilizados, el factor que más influyó, es la dureza, ya que la compactación es un proceso que sucede por etapas, las cuales son, el reacomodo de partículas [70], y la deformación, para posteriormente obtener el compacto. En el caso de los materiales cerámicos no se presenta la etapa de la deformación, solo el reacomodo, la fractura y reacomodo de los fragmentos, en los espacios vacíos [72].

Por lo anterior, en cargas de compactación elevadas, por arriba de los 256 MPa, se produce el fenómeno de “*end-capping*”, debido a que las partículas son demasiado duras y no se deforman, solo tienden a fracturarse, pero la carga no es lo suficientemente elevada para fracturarlas, por lo tanto, la partícula se distiende y genera el agrietamiento. El “*end-capping*” comienza en la esquina superior de un compacto o gránulo, y se mueven hacia su centro en un ángulo de 10 a 20° con respecto a la superficie superior, dando como resultado una tapa circular de forma cónica con un ángulo incluido de 140 a 160°. Este ángulo depende de la magnitud relativa de la presión aplicada y de los esfuerzos residuales durante la aplicación de dicha presión [72].

Con base en lo anterior, se identificó que los compactos con mejor acabado, libres en su mayoría de laminación, y libres del fenómeno de “*end-capping*”, se encuentran en cargas de entre las 0.4 y 0.6 toneladas, de 128.18 a 192.27 MPa, para los polvos de nitruro de silicio analizados. Sin embargo, para la disposición que se requiere de alrededor del 50% de densificación, se determinó la carga de 0.4 toneladas (128.18 MPa), como la adecuada para la fabricación de los compactos porosos de nitruro de silicio, obteniendo con esta una densificación de alrededor del 44% y 52%, para el Si_3N_4 (α) y Si_3N_4 ($\alpha + \beta$), respectivamente.

4.3. Oxidación de Si_3N_4 .

De acuerdo a la literatura, la oxidación de nitruro de silicio, como oxidación pasiva se logra en atmósfera de aire, a partir de una presión parcial de oxígeno de 103 Pa, desde los 1000 °C [39,51], sin embargo, hay autores que mencionan haber logrado dicha oxidación, a temperaturas incluso más bajas. Huang y Col. [54], reportan un aumento del 0.8% de ganancia de masa, mediante TGA, en los primeros 5 minutos a temperaturas de 600 °C, en aire. Otros autores, como Werburton y Col. [73], estudiaron desde temperaturas de 700 °C, en aire, encontrando que el tiempo es sumamente prolongado. Jiménez y Col. [74], trabajaron a temperaturas de entre los 200 a los 950 °C, oxidando mediante plasma, obteniendo oxidación medible en la superficie del nitruro de silicio. Con base en lo anterior, se pretendió analizar si existe dicha oxidación por debajo de los 1000 °C, que pudiera formar parte de la ganancia en masa total, al utilizar temperaturas más elevadas. Con el fin de considerar dicha oxidación importante para el proceso de oxidación a temperaturas más elevadas, o descartarlo, incluso para saber si es necesario el control del calentamiento durante el tratamiento de oxidación.

En la figura 4.9a y b se muestran las curvas del análisis termogravimétrico, de las muestras de Si_3N_4 (α) y Si_3N_4 ($\alpha + \beta$), respectivamente. Se presentan el aumento en masa de ambas muestras y la derivada de dicha curva, para observar los cambios en la pendiente de la curva. Como se observa en la figura 4.9a y b, no se encontraron cambios en el aumento de masa durante el calentamiento, ya que los valores se encuentran en un rango sumamente bajo de entre 0.020 mg a 0.035 mg y 0.020 mg a -0.030 mg, para el Si_3N_4 (α) y Si_3N_4 ($\alpha + \beta$), respectivamente.

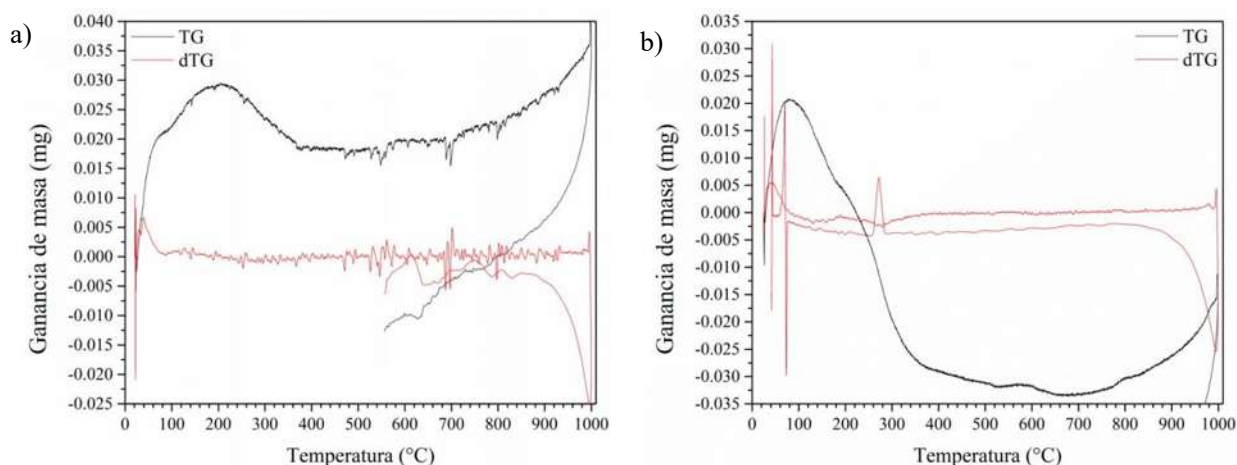


Figura 4.9. Análisis termogravimétrico del nitruro de silicio con calentamiento hasta los 1000 °C
a) Si_3N_4 (α) y b) Si_3N_4 ($\alpha + \beta$).

Dichas curvas lo que muestran es que el polvo de nitruro de silicio en ambos casos, se comportó de manera inerte hasta los 1000 °C, incluso en la ligera pendiente de la muestra de Si_3N_4 (α), ya que esta solo representaría una ligera ganancia de masa de alrededor del 0.21%, debido a que el peso de la muestra fue de 16.42 mg. Sería necesario para analizarlo de manera más precisa, realizar la medición del área superficial de los polvos de nitruro de silicio, ya que investigadores como Taguchi y Col. [75], reportaron una ganancia de 0.02 mg/cm² a 1000 °C, por 256 horas, para un sistema Si_3N_4 más 7 y 14% de $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Se realizaron y obtuvieron adicionalmente patrones de difracción de ambas muestras Si_3N_4 (α) y Si_3N_4 ($\alpha + \beta$), sin embargo, no fue posible detectar nada, debido a que el equipo solo detectaría el SiO_2 , si este supera el 2% de la muestra. A pesar de no obtener resultados favorables, esta información muestra que, en un rango de temperatura de 25 a 1000 °C, el nitruro de silicio, se comporta de manera inerte, lo que quiere decir también que se puede descartar un control en el calentamiento para llegar a dicha temperatura, debido a que esta

no influirá en el resultado final de la oxidación. Los resultados del ensayo de difracción de rayos X se muestra en la figura 4.10a y b, para el nitruro de silicio Si_3N_4 (α) y ($\alpha + \beta$), respectivamente.

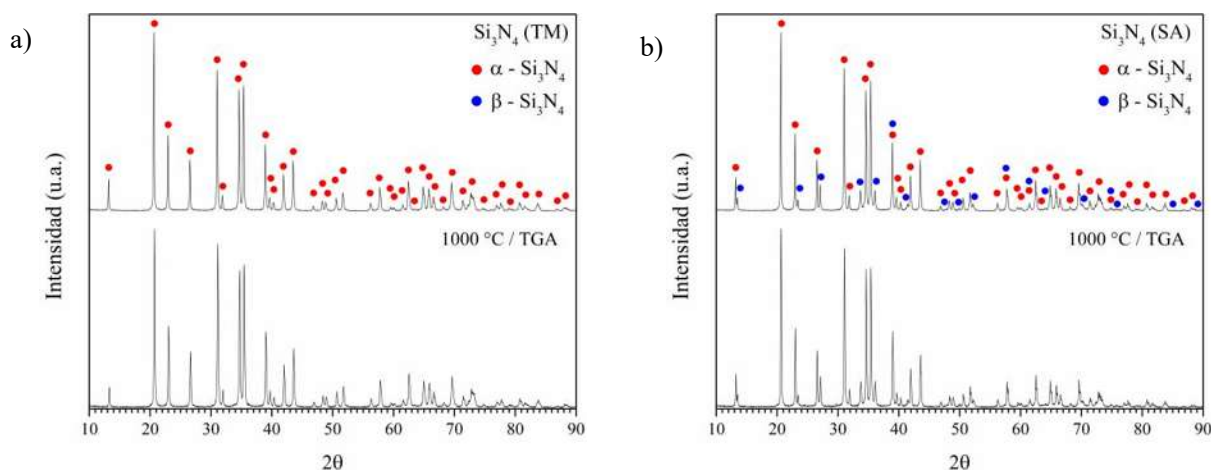


Figura 4.10. Patrón de difracción de rayos X de Si_3N_4 (α) y ($\alpha + \beta$) oxidado mediante TGA hasta los 1000 °C.

Por otro lado, en el análisis de tasa de ganancia de masa, tomando en cuenta los datos obtenidos de TGA, de la oxidación pasiva de nitruro de silicio se encontró evidencia de la formación de SiO_2 , alrededor de los 690 °C, tanto para el Si_3N_4 (α) y ($\alpha + \beta$). En el caso del Si_3N_4 (α), la oxidación representa finalmente un 0.12% de ganancia de masa, lo que corresponde a alrededor de 0.0207 mg. Y en el caso del Si_3N_4 ($\alpha + \beta$) hasta los 1000 °C, se observó de alrededor de un 0.12%, lo que representa en masa 0.0223 mg. A pesar de ser un bajo porcentaje, casi imperceptible para otras técnicas de caracterización, la formación de SiO_2 , comienza desde temperaturas relativamente bajas.

En ambos casos la oxidación tiene aproximadamente el mismo comportamiento, lo que significa que, por debajo de los 1000 °C, desde el comienzo de la oxidación, la presencia de fase β , no influye de manera importante en la tasa de ganancia de masa.

Esto se observa de mejor manera en la figura 4.11 que muestra la comparativa de la tasa de ganancia de masa por oxidación del nitruro de silicio. En ambos casos la pendiente es bastante similar, así como la tendencia de los datos. Lo que representa un comportamiento similar, indiferente del contenido de nitruro de silicio de fase β . Se observan algunos desfases de datos a lo largo de la gráfica, para el caso del Si_3N_4 (α), esto debido a un posible error instrumental.

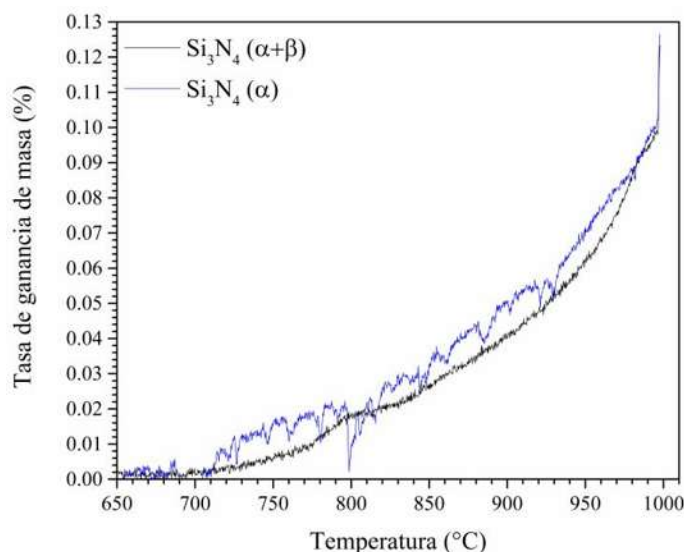


Figura 4.11. Comparación de la tasa de ganancia de masa del Si₃N₄ (α) y Si₃N₄ (α+β) mediante TGA hasta los 1000 °C.

Al realizar el análisis mediante microscopía electrónica de barrido superficialmente como se observa en la figura 4.12 para el Si₃N₄ (α+ β), se encontraron algunas agrupaciones de partículas, lo cual podría deberse a la oxidación superficial formada debido al tratamiento, a pesar de este ser bastante bajo, ya que el análisis de EDS mostró la presencia del oxígeno en la superficie.

Esto representa cuellos entre partículas, lo cual para la temperatura analizada se esperaría casi imperceptible. Sin embargo, demuestra que la oxidación está presente y cuál es el mecanismo de crecimiento de la capa de SiO₂ dando así un panorama previo de lo que se puede lograr con la oxidación en un compacto poroso, como es el mecanismo de pre-sinterizado, el cual no está relacionado con una densificación, si no con la resistencia que logrará adquirir el compacto poroso, a diferencia de los polvos sin oxidación y la formación de cuellos entre partículas que proporcionarán canales para la infiltración del metal líquido.

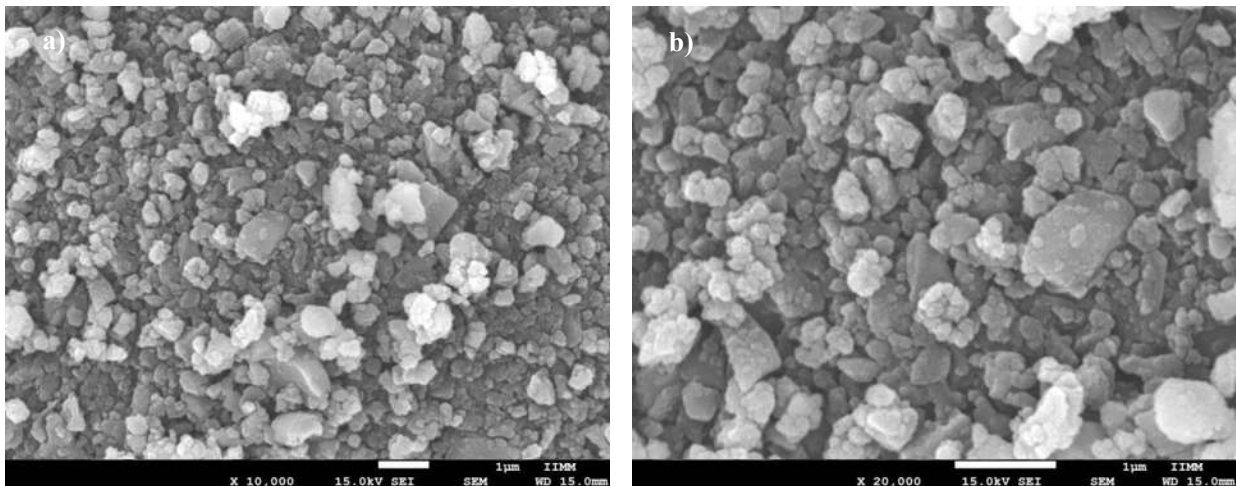


Figura 4.12. Micrografías de los polvos de Si_3N_4 ($\alpha+\beta$) oxidados hasta 1000 °C, a) 10000x, b) 20000x.

A pesar de que la literatura muestra que la oxidación pasiva de Si_3N_4 , se da por arriba de los 1000 °C [39], hay algunos autores que mencionan que esto puede suceder a temperaturas incluso más bajas. Autores como Jiménez y Col. [74], reporta temperaturas inferiores a los 950 °C, Warburton y Col. [73], reportaron oxidación desde los 700 °C, e incluso en trabajos como el de Huang y Col. [54], reportan temperaturas aun menores alrededor de los 600 °C.

En las condiciones utilizadas, existe evidencia de la formación de SiO_2 , a temperaturas alrededor de los 690 °C, en baja proporción, pero cuantificable mediante termogravimetría. En cuanto al comportamiento cinético, de los polvos de nitruro de silicio ($\alpha+\beta$), presenta un comportamiento parabólico, en el cual se observa más claramente la temperatura a la cual comienza la oxidación. A su vez, la temperatura y la cinética de oxidación para el Si_3N_4 (α), marcando también el comienzo de oxidación alrededor de los 690 °C.

En la figura 4.13 se muestra la comparativa de las curvas cinéticas de ambos tipos de nitruro de silicio, desde los 650 a los 1000 °C. La ganancia en masa presenta un comportamiento similar, en el calentamiento utilizado, lo que implica que la presencia de fase β , no tiene un impacto importante por debajo de los 1000 °C. De manera concluyente para un tratamiento de oxidación superficial de nitruro de silicio la oxidación que se presenta por debajo de los 1000 °C, representa un bajo porcentaje de la oxidación total reportada a temperaturas más elevadas, lo que lo consideraría en

términos generales despreciable, sin embargo, su presencia demuestra que la oxidación aparece incluso a temperaturas más bajas.

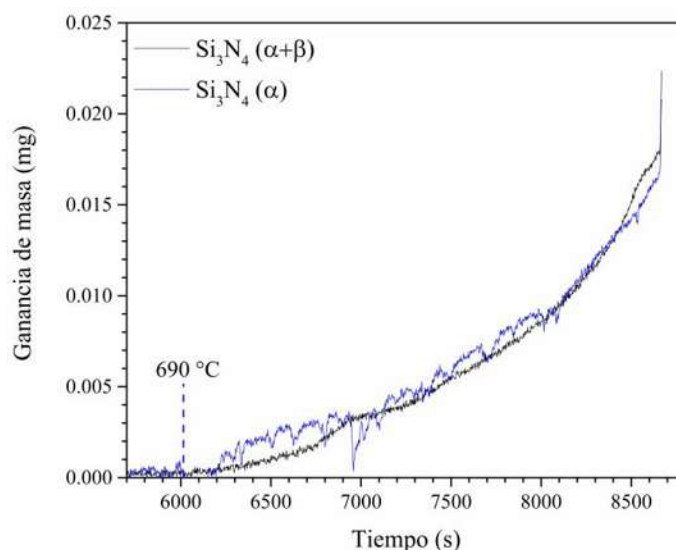


Figura 4.13. Comparación de la tasa de ganancia de masa del $\text{Si}_3\text{N}_4 (\alpha)$ y $\text{Si}_3\text{N}_4 (\alpha+\beta)$ mediante TGA hasta los 1000°C .

Considerando una oxidación por encima de los 1000°C , se puede descartar necesario el cuidado del control de calentamiento hasta los 1000°C . Esto debido al bajo contenido de oxidación que se forma debajo de esta temperatura, y trasladando el calentamiento de $7^\circ\text{C}/\text{min}$ entre los 1000 y los 1100°C , y dejando un tiempo de permanencia suficiente para que se logre la oxidación, como lo reportan Yang y Col. [41], como 30 minutos.

Se realizó el mismo procedimiento para 1100°C , ahora calentando a $30^\circ\text{C}/\text{min}$, con base en los resultados anteriores, para evaluar la ganancia de masa que es obtenida, calentando a $5^\circ\text{C}/\text{min}$ de 1000 a 1100°C , pero en esta ocasión solo de la muestra de $\text{Si}_3\text{N}_4 (\alpha)$. En la figura 4.14a y b se muestran las curvas termogravimétricas, de los polvos de nitruro de silicio (α), con respecto a la temperatura y al tiempo, respectivamente. Se observó que, por arriba de los 1000°C , comienza un aumento en la masa detectada por el equipo, lo que representa que la partícula comienza con la oxidación, pero en muy baja proporción. Al graficar con respecto al tiempo, como se observa en la figura 4.14b, se puede ver una tendencia aún más clara, lo que quiere decir que la partícula se oxida, de una forma relativamente constante.

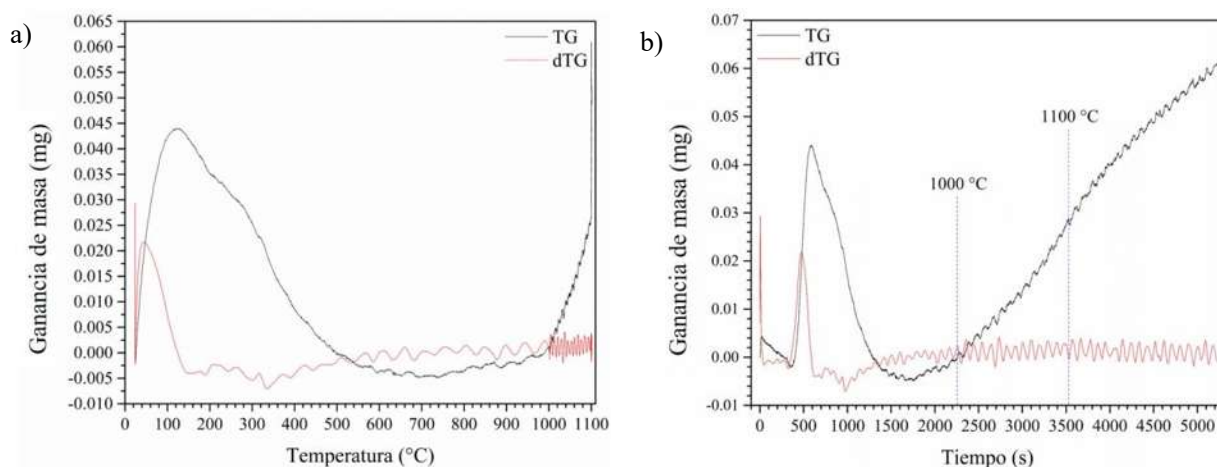


Figura 4.14. Análisis termogravimétrico del Si_3N_4 (α) con calentamiento hasta los 1100 °C, con respecto a) la temperatura y b) el tiempo.

El ensayo duró alrededor de 30 minutos, y se analizó mediante difracción de rayos X, sin embargo, no fue detectada la formación de SiO_2 (ver figura 4.15) ya que, al realizar el análisis de la oxidación alcanzada, esta representa una ganancia de masa de 0.061 mg, lo que representa tan solo un 0.32% de oxidación total.

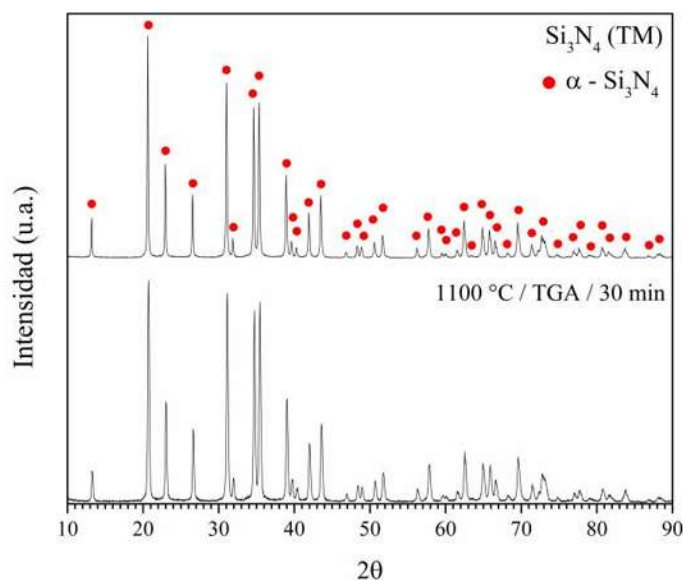


Figura 4.15. Patrón de difracción de rayos X de Si_3N_4 (α) oxidado hasta los 1100 °C / 30 min.

En este caso, se observa además que la oxidación comienza incluso por debajo de los 1000 °C, pero se conoce de la literatura que, de utilizar 1000 °C, y permanencia en dicha temperatura, los

polvos no tenderían a oxidarse como ocurrió a 1100 °C. Un ejemplo de esto es el trabajo de Taguchi y Col. [75], quien obtuvo una oxidación total de 0.02 mg/cm², a 256 horas de permanencia.

Podemos observar en la figura 4.16 la tasa de ganancia de masa para el Si₃N₄ (α), como es que la gráfica se divide en 3 diferentes zonas, la del calentamiento hasta los 1000 °C, la zona entre los 1000 y 1100 °C y la permanencia a 1100 °C. Un dato importante a resaltar, es que la temperatura a la cual comienza la oxidación pasiva de nitruro de silicio, en el presente caso concuerda con los resultados anteriores de aproximadamente 690 °C. La primera zona de la figura 4.16, que se encuentra entre los 690 a los 1000 °C, en este caso solo se registró una ganancia de masa de alrededor del 0.031%, esto a diferencia del caso anterior es debido a la velocidad de calentamiento, que aumentó de 7 °C/min a los 30 °C/min. El cambio de velocidad de calentamiento, evita que se oxide de manera similar, pero sigue registrándose oxidación desde los 690 °C. Por otro lado, entre los 1000 y 1100 °C, se registró una tasa de ganancia de masa del 0.139%.

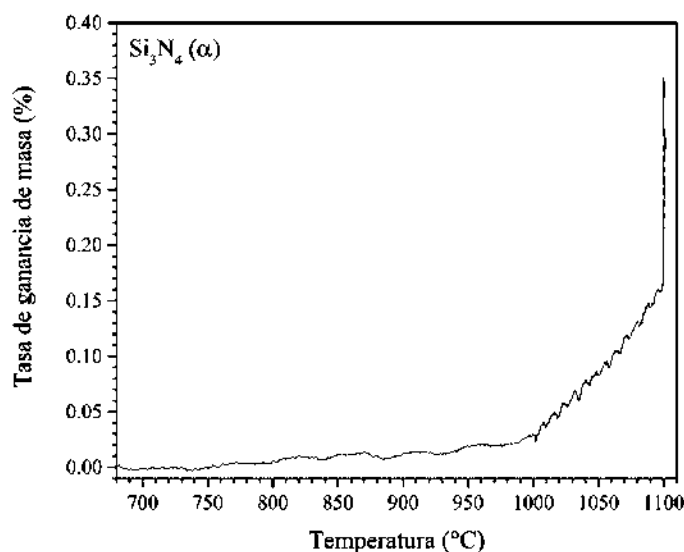


Figura 4.16. Tasa de ganancia de masa del Si₃N₄ (α) hasta los 1100 °C con permanencia de 30 min.

La oxidación lograda entre los 1000 y 1100 °C, es incluso mayor que la lograda entre los 690 a los 1000 °C, con la misma rampa de calentamiento, pero en menor tiempo. Y a pesar de haber un cambio en el flujo de gas de 20 ml/min a 30 ml/min, no es apreciable un cambio. Lo que desprecia influencia durante la oxidación, en el cambio en el flujo del gas.

La tasa de ganancia de masa después de los 1100 °C, durante la permanencia, es incluso mayor que todo el calentamiento logrado hasta llegar a dicha temperatura, ya que representa un 0.181 %. Esto quiere decir que la oxidación pasiva del nitruro de silicio es mucho más dependiente de la temperatura, que de la velocidad de calentamiento o cambios en el flujo de gas oxígeno, durante el proceso. Sin embargo, la oxidación total obtenida, ronda los 0.35% lo cual no es apreciable en técnicas de caracterización estructural, como se mostró en la figura 4.15, en la comparativa del patrón de difracción con el de los polvos de $\text{Si}_3\text{N}_4 (\alpha)$, sin oxidación.

En cuanto a la cinética de oxidación, que se muestra en la figura 4.17, se observa claramente la división de las 3 zonas antes mencionadas, resaltando diferente pendiente en la tendencia de los datos, para cada zona en particular. En los 3 casos se trata de curvas parabólicas, con tendencias bien definidas. Debido a las pendientes, se puede concluir que se requeriría de tiempos de permanencia sumamente prolongados para a una temperatura de 1100 °C para lograr una tasa de ganancia de masa por arriba del 4 o 5%, para poder ser observado por técnicas de caracterización estructural como difracción de rayos X.

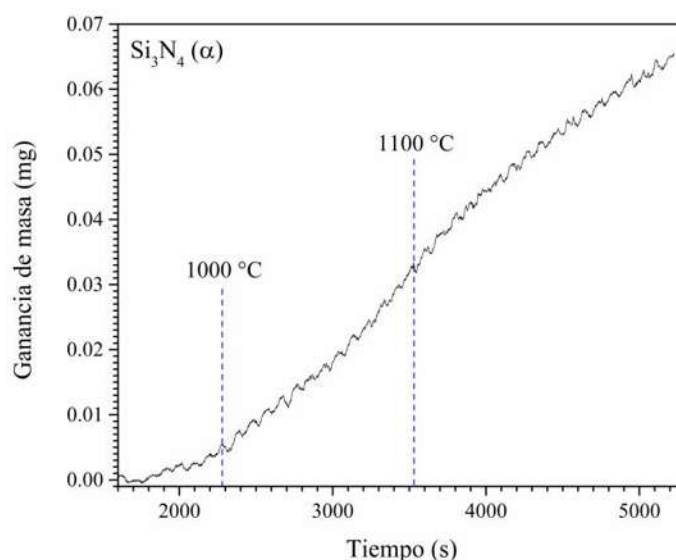


Figura 4.17. Cinética de oxidación del $\text{Si}_3\text{N}_4 (\alpha)$ hasta los 1100 °C con permanencia de 30 min.

La temperatura marca una diferencia considerable en la cinética de oxidación [39,54], por lo cual se realizó un análisis similar a 1200 °C, con un tiempo de permanencia incluso mayor, de alrededor de 2 horas. En la figura 4.18a, se muestra la curva del análisis termogravimétrico de los polvos de

Si_3N_4 (α), oxidados a 1200 °C. Se observó una pendiente incluso más pronunciada por arriba de los 1100 °C. Esto quiere decir que la oxidación es incluso más rápida que a 1100 °C, ya que de acuerdo a los resultados mostrados en la figura 4.18b, ya que un aumento representativo del 0.32% como en el caso anterior, se presentó incluso antes de llegar a los 1200 °C, aproximadamente alrededor de los 1150 °C.

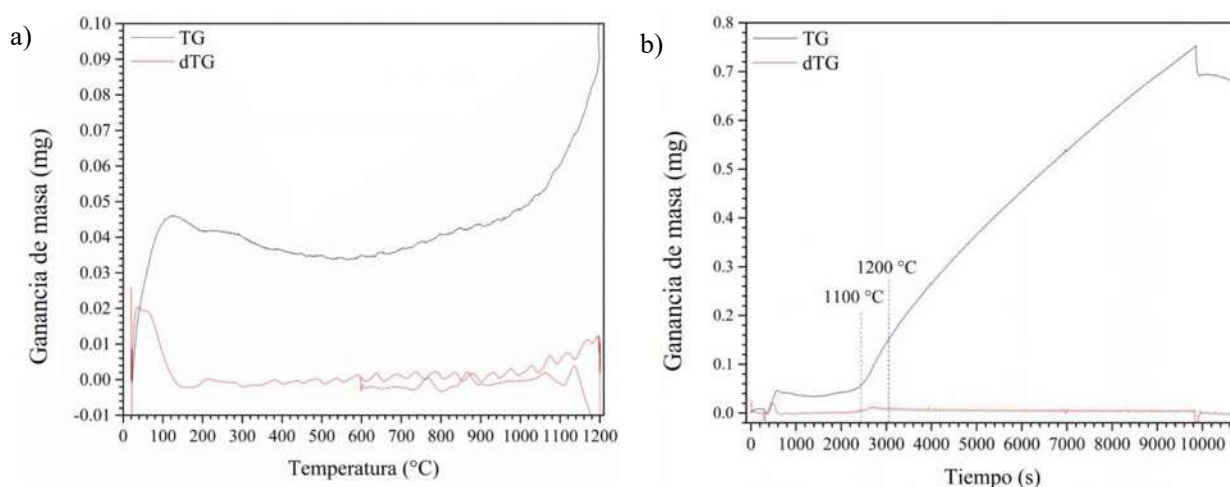


Figura 4.18. Análisis termogravimétrico del Si_3N_4 (α) con calentamiento hasta los 1200 °C, con respecto a) la temperatura y b) el tiempo.

Dicho cambio estaría relacionado, con la temperatura y con el flujo de oxígeno, ya que el experimento se realizó a 30 ml/min, a diferencia del de 1100 °C, a 20 ml/min. Debido a que el nitrógeno que se producía, se desplazaba por el oxígeno, teniendo aún más contacto el oxígeno con el Si_3N_4 y su superficie. En este caso, después de las dos horas de oxidación del Si_3N_4 , se obtuvo alrededor de un 3.39% de oxidación.

De acuerdo a Yang y Col. [41], a 1200 °C, por 30 minutos, toda la superficie de la partícula se oxida, pero de acuerdo a lo obtenido es tan solo 0.91% de oxidación, tomando en cuenta la masa que ya se tenía al llegar a los 1200 °C. No se detectó en el tiempo mencionado ningún cambio de pendiente de la curva, lo que representaría un cambio en el mecanismo de la reacción. De acuerdo a Hou y Col. [53], la oxidación continua hacia el centro de la partícula, lo cual también es comentado en el trabajo de Huang y Col. [54], lo que implicaría un cambio de pendiente en la curva.

Al segmentar los datos de los resultados obtenidos mediante el análisis termogravimétrico, es posible realizar un análisis específico para la tasa de ganancia de masa y la cinética de oxidación a 1200 °C. En el caso del estudio de la tasa de ganancia de masa, al aumentar la temperatura hasta 1200 °C, sin considerar pasos de velocidad de calentamiento bajo, utilizando una única velocidad de calentamiento de 30 °C/min, hasta llegar a los 1200 °C. En la figura 4.19 se muestra la tasa de ganancia de masa de la muestra de $\text{Si}_3\text{N}_4 (\alpha)$, en la que se observan solo la zona parabólica por debajo de los 1200°C y la mayor parte de oxidación, que se produce durante la permanencia a dicha temperatura.

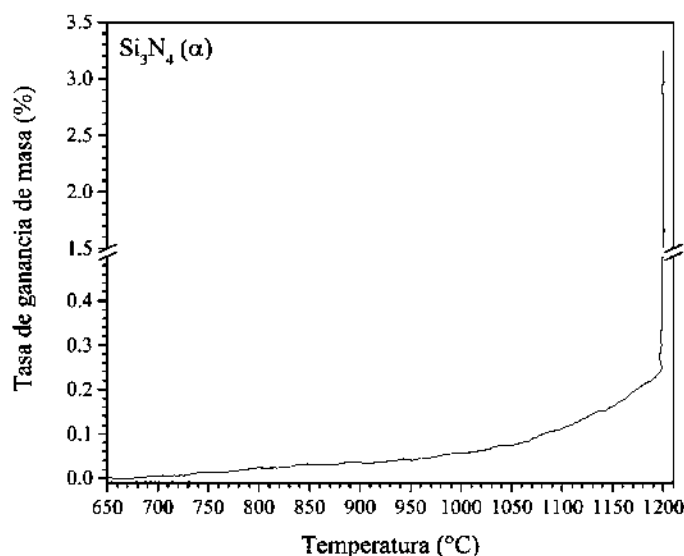


Figura 4.19. Tasa de ganancia de masa del $\text{Si}_3\text{N}_4 (\alpha)$ hasta los 1200 °C con permanencia de 2 horas.

A pesar de obtener una tasa de ganancia de masa en este caso, dicha oxidación no supera el 3.5 %, por lo que no se aprecia en su respectiva caracterización estructural, mostrada en la figura 4.20. Como en los casos anteriores, la oxidación es únicamente superficial y no representa un porcentaje en masa considerable para ser apreciado mediante técnicas estructurales como difracción de rayos X, a su vez, tampoco fueron detectados planos representativos de alguna transformación a nitruro de silicio β .

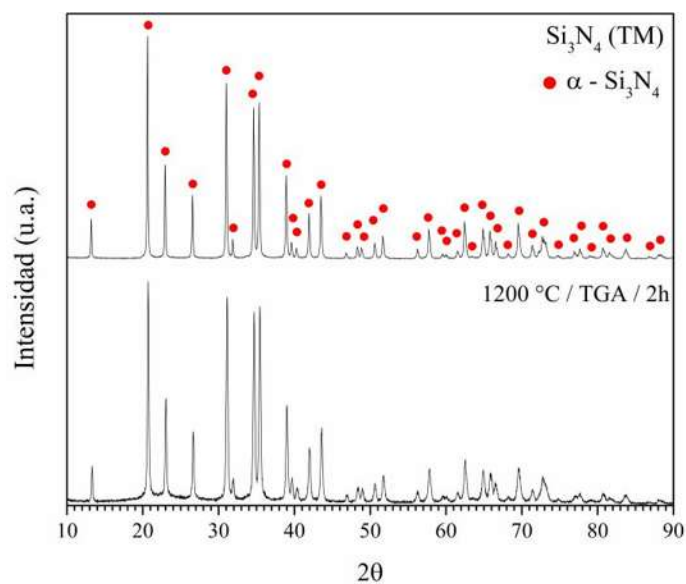


Figura 4.20. Patrón de difracción de rayos X de Si_3N_4 (α) oxidado hasta los 1200 °C / 2 horas.

La tasa de ganancia por debajo de los 1200 °C es alrededor de 0.24%, lo que representa una ganancia de masa de 0.11 mg, y una tasa total para el ensayo completo del 3.24%, equivalente a 0.717 mg. Estos datos se desglosan y se observan cambios en la oxidación, a partir de los resultados cinéticos en la figura 4.21.

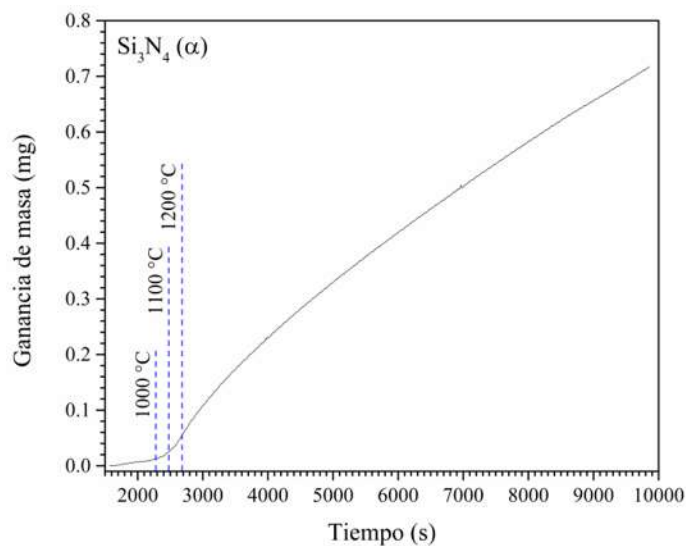


Figura 4.21. Cinética de oxidación del Si_3N_4 (α) hasta los 1200 °C con permanencia de 2 horas.

El cambio de pendiente más importante se da a partir de los 1100 °C, a pesar de que entre los 1100 y 1200 °C, no se utilizó una velocidad de calentamiento menor, como en los casos anteriores. Esto se debe a que la temperatura juega un papel más importante en la cinética de oxidación. Ya que la tasa de oxidación correspondiente entre los 1100 a los 1200 °C, es de 0.13%, similar al obtenido entre 1000 a 1100 °C, del caso anterior, donde se utilizó un calentamiento de 7 °C/min.

El comportamiento de la cinética en este caso también es parabólico, el cual se observa da comienzo a partir de los 1100 °C, pero disminuyendo su pendiente al alcanzar los 1200 °C. Este tipo de comportamiento está relacionado con la manera en la que se da la oxidación. De acuerdo a Hou y Col. [15], la oxidación se da de la superficie, hacia el núcleo de la partícula, infiltrando a partir de porosidades que va dejando la oxidación en la superficie, lo que implica para la oxidación, la difusión del oxígeno, a través de dichos poros.

A diferencia de los experimentos anteriores, en este caso si se identificaron cambios apreciables en la caracterización morfológica realizada mediante microscopia electrónica de barrido. En la figura 4.22 se muestran las micrografías de los polvos de Si_3N_4 (α) oxidados a 1200 °C por 2 horas, tomadas a 10000 y 20000 aumentos. Se aprecia un aumento en el tamaño de partícula a comparación de la muestra sin oxidar, pero en este caso se trata de agrupaciones de partículas que están cubiertas por la capa de SiO_2 , mostrando que se logra formar cuellos entre las partículas, lo cual hace que se agrupen y se oxiden en dichas agrupaciones.

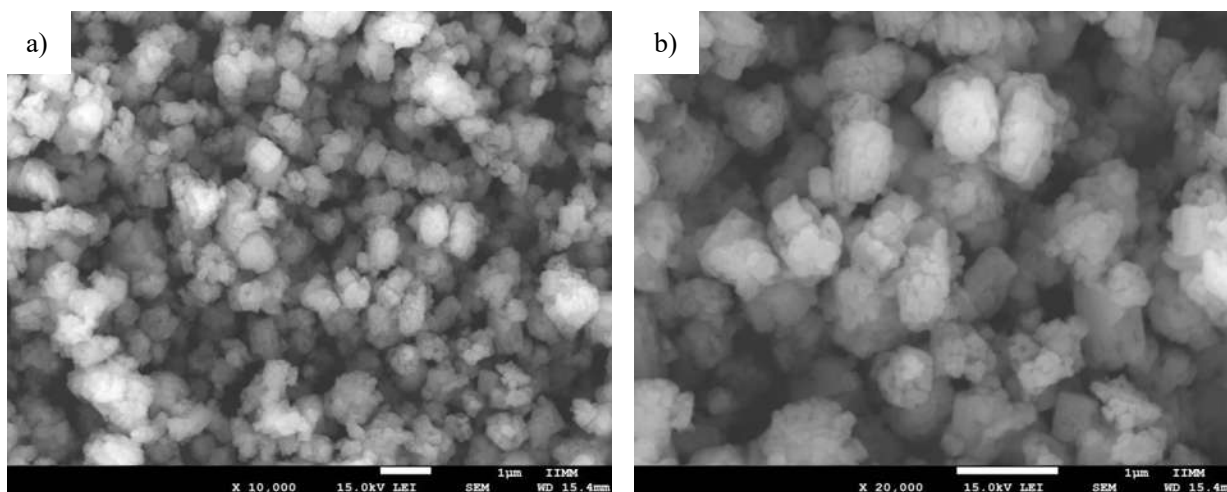


Figura 4.22. Micrografías de los polvos de Si_3N_4 (α) oxidados a 1200 °C por 2 horas, a) 10000x, b) 20000x.

Los cuellos entre las partículas también se formaron entre los grupos de partículas oxidados, esto se observa al realizar en análisis mediante EDS en el microscopio electrónico de barrido. Como se muestra en la figura 4.23, en los mapeos de oxígeno y silicio, el oxígeno se distribuye homogéneamente alrededor de las partículas.

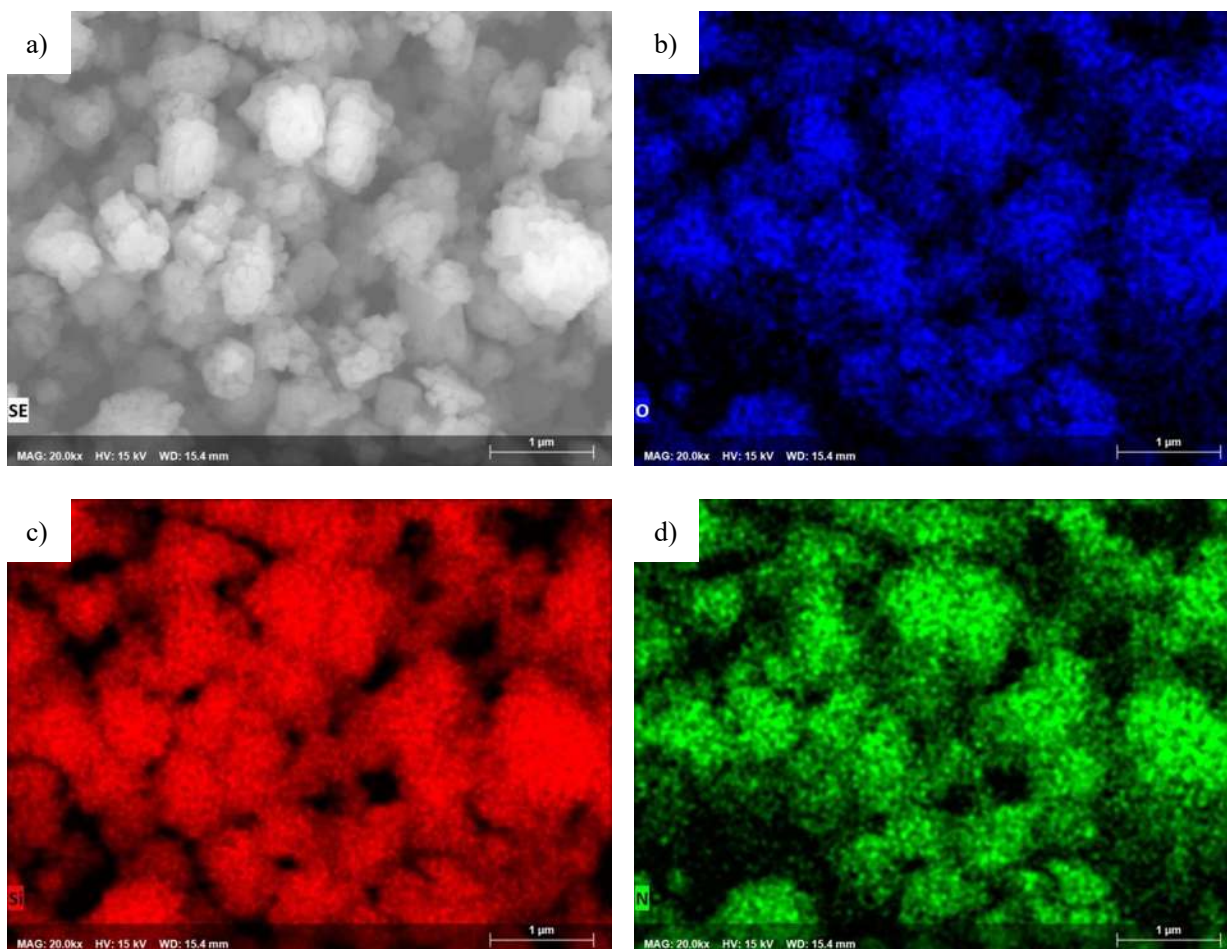


Figura 4.23. Mapeo químico de las partículas de Si_3N_4 (α) oxidados a 1200 °C por 2 horas, a) micrografía a 20000x, b) mapeo de oxígeno, c) mapeo de silicio y d) mapeo de nitrógeno.

Esto es favorable, ya que en la etapa de oxidación de compactos porosos, esto quiere decir que es posible que los cuellos entre partículas le den al compacto poroso la rigidez adecuada durante la infiltración. La ventaja es debida a que el nitruro de silicio, es muy difícil de sinterizar, debido a que se requerirían presiones demasiado elevadas para lograrlo, en otros trabajos se apoyan en la adición de óxidos como Al_2O_3 , MgO y Y_2O_3 , los cuales forman una fase líquida vítrea entre las partículas, promoviendo su densificación [39,48].

En este caso se puede considerar como un pre-sinterizado, ya que no se buscaría la densificación de compacto, simplemente que tenga una resistencia superior al compacto en verde, capaz de soportar la infiltración de la aleación, sin fracturarse o perder sus dimensiones.

A partir de las observaciones anteriores y continuando con el análisis de oxidación de nitruro de silicio, se realizó un experimento para cada tipo de polvo, $\text{Si}_3\text{N}_4 (\alpha)$ y $\text{Si}_3\text{N}_4 (\alpha+\beta)$, calentando hasta los 1200 °C a 30 °C/min, durante 5 horas. Ya que se descarta el control de calentamiento, debido a la baja proporción de oxidación que se presenta por debajo de los 1200 °C.

En la figura 4.24 se muestra la tasa de ganancia de masa de la muestra de $\text{Si}_3\text{N}_4 (\alpha)$, recortada hasta una ganancia del 0.5% para observar la oxidación que se obtiene por debajo de los 1200 °C, y compararla con la obtenida tras las 5 horas de permanencia, en este caso obteniendo finalmente una ganancia de masa de alrededor del 4.86%. Sin embargo, los resultados obtenidos de la caracterización estructural, no arrojan evidencia de la formación de SiO_2 superficial, como se demuestra en la figura 4.25, en el análisis estructural (DRX), encontrándose aún por debajo del rango detectable por dicha técnica.

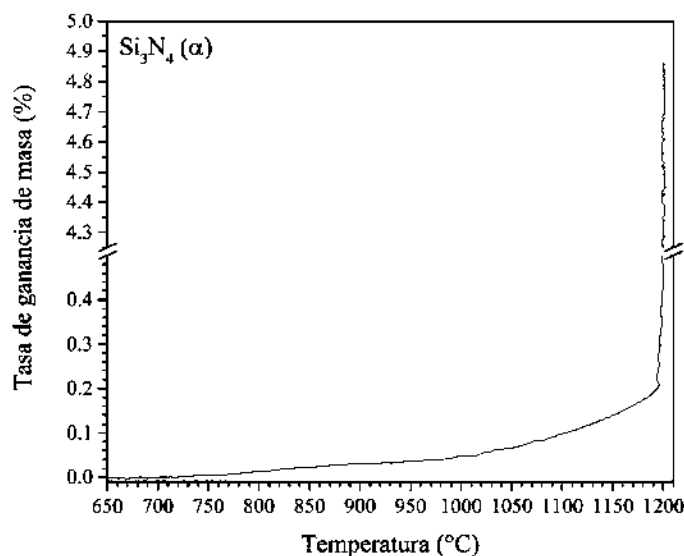


Figura 4.24. Tasa de ganancia de masa del $\text{Si}_3\text{N}_4 (\alpha)$ hasta los 1200 °C con permanencia de 5 horas.

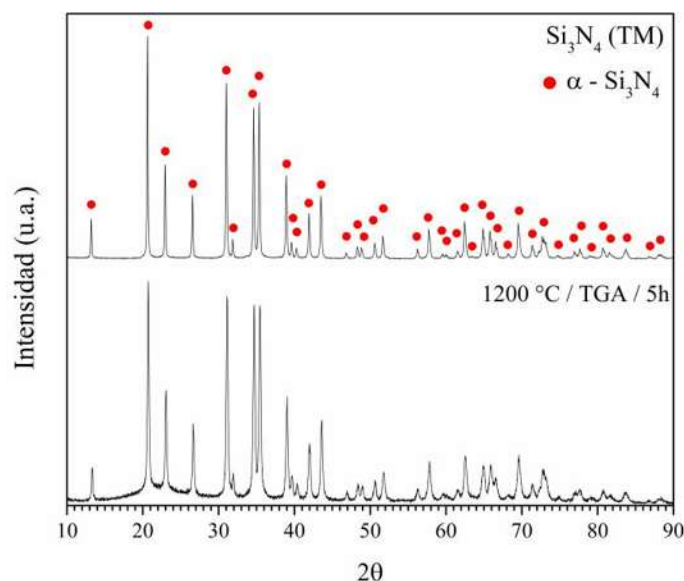


Figura 4.25. Patrón de difracción de rayos x de Si_3N_4 (α) oxidado hasta los 1200 °C / 5 horas.

Contrario al análisis estructural, la caracterización por microscopía (ver figura 4.26) mostró que las agrupaciones de partículas envueltas por el óxido, se observan de tamaño similar a las obtenidas en la permanencia de 2 horas, difuminándose lo que se apreciaba del interior de dichos grupos, ya que la oxidación comienza a ser muchísimo más profunda en este punto. En general se puede apreciar de ambos casos, que la oxidación total de la superficie, es completa, incluso en la oxidación obtenida a 2 y 5 horas.

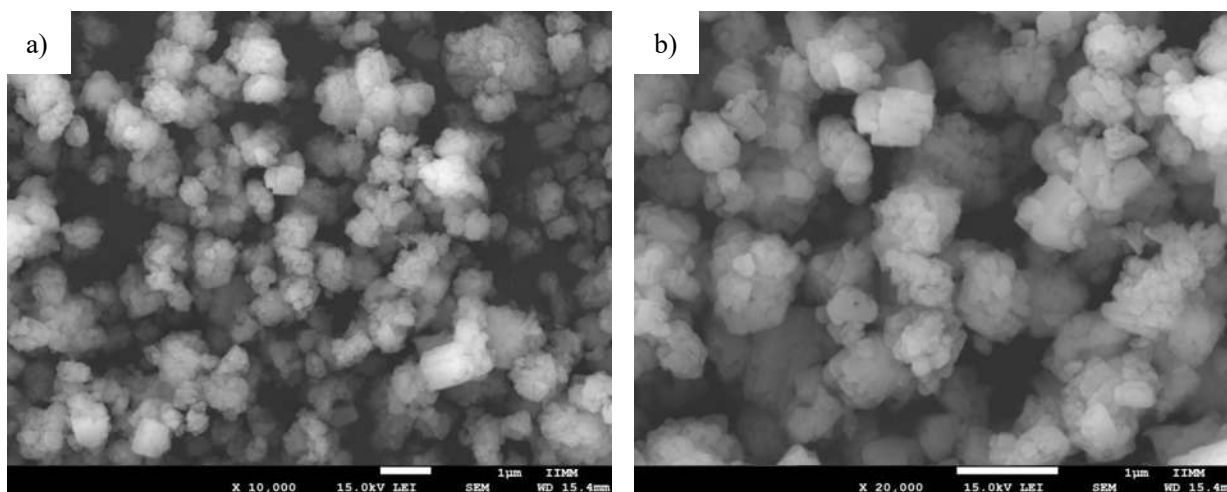


Figura 4.26. Micrografías de los polvos de Si_3N_4 (α) oxidados a 1200 °C por 5 horas, a) 10000x, b) 20000x.

En este caso, el análisis de EDS arrojó resultados similares al experimento realizado a dos horas de permanencia para la oxidación, por lo que podríamos omitirlo, ya que se observa una distribución homogénea del oxígeno en la superficie de las partículas.

En el caso del $\text{Si}_3\text{N}_4 (\alpha+\beta)$, la tasa de oxidación superficial, muestra resultados similares a cuando solo se trata de fase α , por debajo de los 1200°C , como se aprecia en la figura 4.27, obteniendo una oxidación hasta dicha temperatura de aproximadamente 0.204 %, debido a que se trata de algunos grados abajo, ya que en este punto el equipo baja la velocidad de calentamiento para ajustar la temperatura. Una vez llegando a los 1200°C , se registra de 0.31%, lo que equivaldría a la oxidación de calentamiento y en el ajuste a los 1200°C .

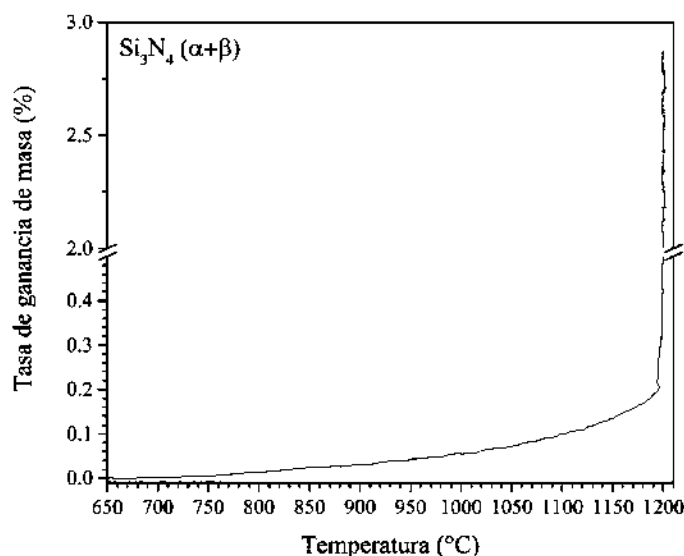


Figura 4.27. Tasa de ganancia de masa del $\text{Si}_3\text{N}_4 (\alpha+\beta)$ hasta los 1200°C con permanencia de 5 horas.

En el caso del $\text{Si}_3\text{N}_4 (\alpha+\beta)$, se obtuvo una oxidación total del 2.87%, un poco más de la mitad de la oxidación obtenida en el $\text{Si}_3\text{N}_4 (\alpha)$. En dicho caso como se aprecia en la figura 4.28, no se obtuvieron lecturas en el análisis estructural (DRX).

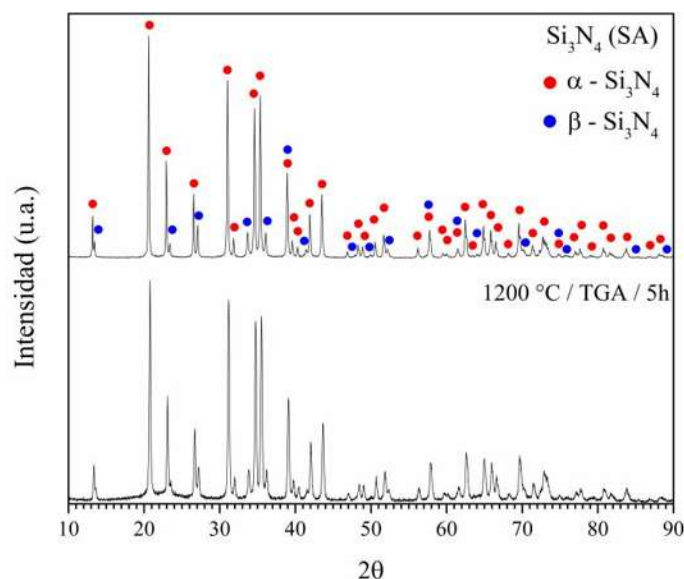


Figura 4.28. Patrón de difracción de rayos x de Si_3N_4 ($\alpha+\beta$) oxidado hasta los 1200 °C / 5 horas.

En la figura 4.29 se muestra la caracterización morfológica de los polvos de Si_3N_4 ($\alpha+\beta$), oxidados durante 5 horas. La superficie se observa particularmente similar a cuando solo tenemos fase α , en el sistema, a pesar de que su cuantificación es relativamente más baja.

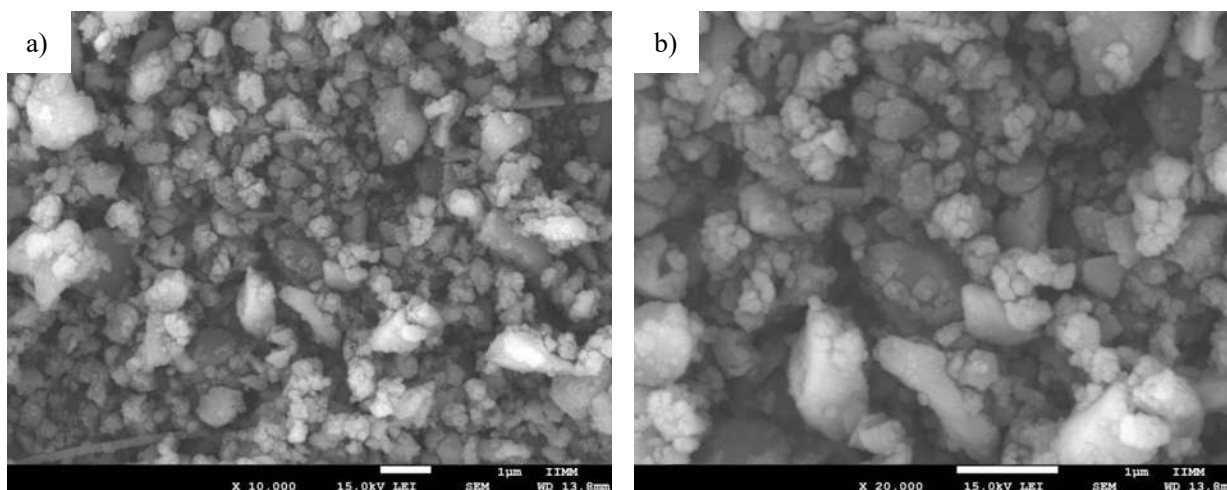


Figura 4.29. Micrografías de los polvos de Si_3N_4 ($\alpha+\beta$) oxidados a 1200 °C por 5 horas, a) 10000x, b) 20000x.

Al comparar los resultados de ambos tipos de nitruro de silicio, podemos concluir que la oxidación por debajo de la temperatura deseada, en este caso los 1200 °C, es similar (ver figura 4.30), y el

contenido de $\text{Si}_3\text{N}_4 \beta$, no influye en la tasa de ganancia de masa. Esto sin tomar en cuenta la oxidación total obtenida, ya que los resultados cinéticos en este caso muestran otro comportamiento.

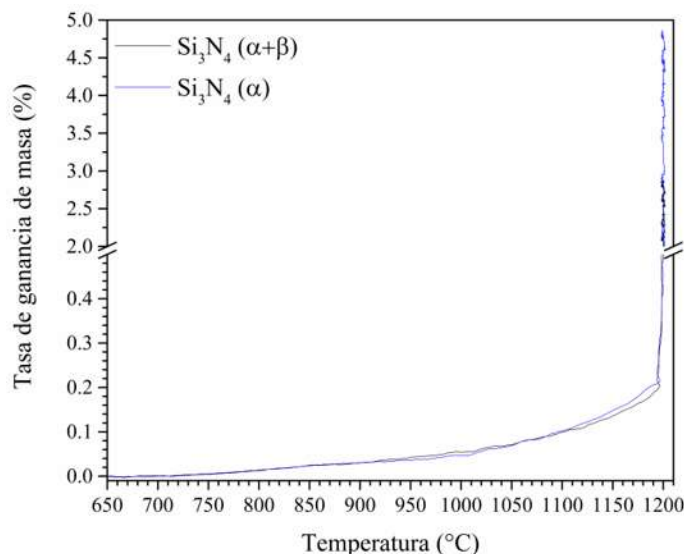


Figura 4.30. Comparativa de la tasa de ganancia de masa del $\text{Si}_3\text{N}_4 (\alpha+\beta)$ y $\text{Si}_3\text{N}_4 (\alpha)$ hasta los 1000 °C.

En cuanto al comportamiento cinético, en la literatura no existe evidencia de que ocurra algún cambio en la oxidación superficial del nitruro de silicio por la diferencia estructural, ya que hasta ahora solo se había trabajado con bajos tiempos de oxidación para aplicaciones específicas, como obtener una capa superficial que facilite la fluidez de lodos de Si_3N_4 , o promover la formación de otras fases como $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ [39,41]. A pesar de que se ha demostrado desde hace más de 20 años, que la formación del $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ no se da a menos de un tratamiento secundario al Si_3N_4 , previamente oxidado [51]. Adicional a esto, y al ser propuesto no solo para la afinidad con las aleaciones de magnesio, más sin embargo incluso como proceso que promueve la rigidez de los compactos porosos de Si_3N_4 , considerándolo como proceso de pre-sinterizado. En la figura 4.31 se muestran los resultados cinéticos de oxidación para ambos tipos de nitruro de silicio. En la figura se observa que la influencia que llega a tener la fase β durante el proceso de oxidación, es nula durante el calentamiento, como se ha venido discutiendo a lo largo del trabajo, pero esta se intensifica durante la permanencia, siendo mucho más evidente conforme aumenta el tiempo de permanencia.

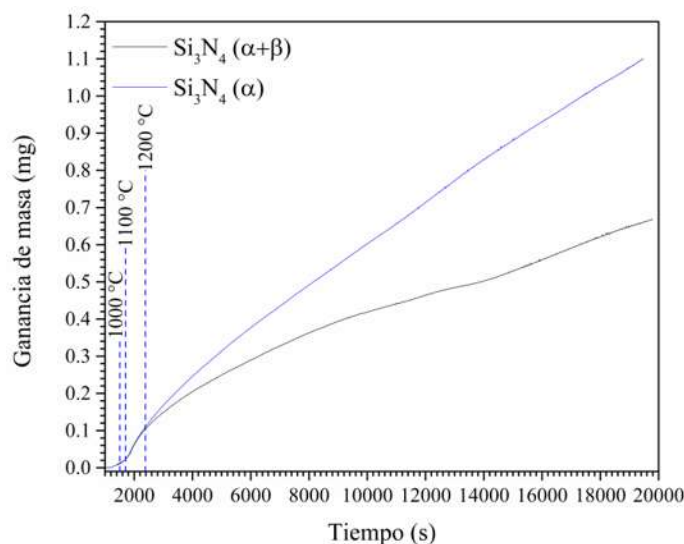


Figura 4.31. Comparativa de la cinética de oxidación del $\text{Si}_3\text{N}_4 (\alpha+\beta)$ y $\text{Si}_3\text{N}_4 (\alpha)$ hasta los 1000 °C.

Esto se debe a que la fase β del Si_3N_4 , es incluso más estable que el nitruro de silicio α [45]. Lo que implica que la cantidad de fase β en el sistema, reduce la velocidad de oxidación. Debido a la dificultad que presenta cuantificar el contenido de fase β , no se pueden realizar experimentos cambiando el contenido de fase β en el sistema, para observar mejor la dependencia que tiene en la oxidación, pero sería una muy buena propuesta para trabajos a futuro de cinética de oxidación. Esto debido a que en la mayoría de trabajos en la literatura tratan de manera indiferente al nitruro de silicio, sin importar la fase predominante en el sistema [53].

Como se ha observado, no existen cambios importantes en la superficie, como en el ejemplo del $\text{Si}_3\text{N}_4 (\alpha)$ que se logró un 4.86% de tasa de ganancia de masa, y en el caso del $\text{Si}_3\text{N}_4 (\alpha+\beta)$ de 2.87%, en cuanto a morfología y como es que sucede la oxidación.

El análisis hasta este punto, a pesar de ser concluyente, puede profundizarse aún más, cosa que no mencionan las revisiones más recientes [39]. Ya que, en estos casos, incluso aun no mencionan si hay evidencia de cambio con respecto a la fase predominante en el Si_3N_4 , caso de estudio en el presente trabajo. Otro punto importante que no mencionan en la actualidad, y al ser datos que se han ido omitiendo con el tiempo, es posible obtener la constante de velocidad de oxidación parabólica, la energía de activación de la reacción de oxidación en la superficie, e incluso la profundidad de reacción [76,77]. Estos datos omitidos y poco estudiados en trabajos recientes y

revisiones. Incluso hay evidencia de estos cálculos desde los años 40's [78,79], en oxidaciones realizadas a SiC.

Para el caso de la constante de velocidad parabólica de oxidación, o en otras palabras “constante cinética de oxidación”, se aplica la ecuación (38) siguiente [76]:

$$W^2 = k_p \cdot t \quad (38)$$

Donde W^2 es la ganancia de masa, por unidad de área al cuadrado, expresada en $[\text{g}^2/\text{m}^4]$, k_p es la constante cinética de oxidación, expresada en algunos trabajos como $[\text{kg}^2/\text{m}^4\text{s}]$ y t el tiempo.

k_p se obtiene de la pendiente al graficar W^2 contra el tiempo, como se observa en la figura 4.31, de una muestra de Si_3N_4 prensada en caliente, oxidada en una atmósfera rica en oxígeno, a 1 atm de presión.

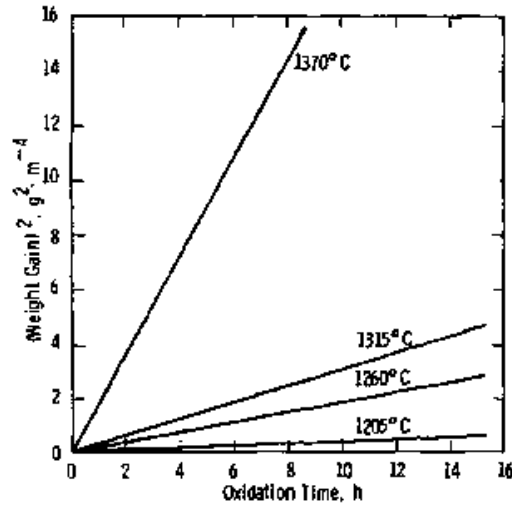


Figura 4.32. Graficas linealizadas del comportamiento de oxidación parabólico de Si_3N_4 prensado en caliente y oxidado a 1 atm de presión de O_2 [76].

La constante obtenida, se aplica para obtener la energía de activación de la muestra, mediante la siguiente ecuación (39) de tipo Arrhenius.

$$k_p = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (39)$$

Donde E es la energía de activación en función de la temperatura [kJ/mol], R es la constante de los gases y T la temperatura absoluta [K]. Por otro lado, para el cálculo de la profundidad de oxidación, se debe aplicar la ecuación (40) [77].

$$d = \left(\frac{\%W}{100S} \right) \left(\frac{M(r)}{M(p) - M(r)} \right) \left(\frac{1}{\rho} \right) \quad (40)$$

Donde d es la profundidad en [cm] de la capa oxidada, $\%W$ la tasa de oxidación, S el área superficial del material en [cm²/g], en dicho caso de estudio para el SiC, y ρ la densidad del material. M es el peso molecular de (r) para el reactivo y (p) para el producto. En nuestro caso sería $M(r)$ el peso molecular del Si₃N₄ y para $M(p)$, el peso molecular del SiO₂.

Se realizaron las mediciones de área superficial específica y área superficial total para los dos tipos de nitruro de silicio (α) y ($\alpha+\beta$), con un peso de muestra de entre 0.778 y 0.825 g para (α) y de entre 0.821 a 0.897 para ($\alpha+\beta$). Los resultados promedio de área superficial se muestran en la tabla 4.4.

Tabla 4.4. Área superficial específica y área superficial total del Si₃N₄.

Material	Área superficial específica (m ² /g)	Área superficial total (m ²)
Si ₃ N ₄ (α)	12.629	10.058
Si ₃ N ₄ ($\alpha+\beta$)	8.598	9.125

Se tomaron en cuenta los pesos de las muestras analizadas de nitruro de silicio mediante el ensayo termogravimétrico a 1200 °C con un tiempo de permanencia de 5 horas, para los polvos de Si₃N₄ (α) y ($\alpha+\beta$). Dichos pesos fueron de 22.64 y 23.31 mg, lo que con respecto al área superficial específica de cada muestra nos dan un área de muestra de 0.2859 y 0.2004 m², respectivamente. Datos utilizados en las ecuaciones (32) y (33), para la obtención de la constante cinética de oxidación k_p y la energía de activación de la oxidación E_a . del mismo modo se utilizó el área superficial específica y la tasa de ganancia de masa (%) para evaluar la profundidad de oxidación en la partícula.

Se analizaron y graficaron los datos de los resultados de termogravimetría, a partir de llegada la temperatura a los 1200 °C, y se elevó al cuadrado la ganancia de masa en [g/m²] de ganancia por la oxidación, posteriormente se graficaron con respecto al tiempo, para evaluar la pendiente

obtenida como la constante cinética de oxidación. En la figura 4.33 se observa el ajuste lineal de los datos del $\text{Si}_3\text{N}_4 (\alpha)$, obteniendo como resultado una constante cinética de oxidación de $9.11 \times 10^{-16} \text{ [g}^2/\text{m}^4\text{s}]$ y una R de 0.9889. En la literatura es habitual encontrar la constante cinética de oxidación en $[\text{kg}^2/\text{m}^4\text{s}]$, lo que al hacer la conversión nos da una k_p de $9.11 \times 10^{-16} \text{ [kg}^2/\text{m}^4\text{s}]$.

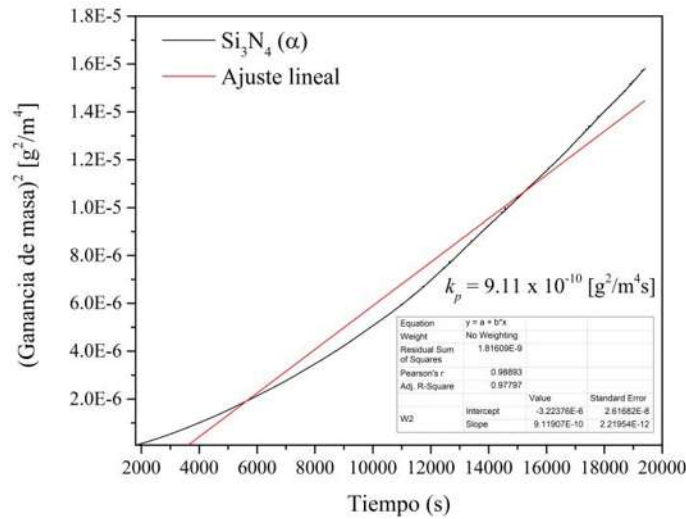


Figura 4.33. Ajuste lineal del cuadrado de la ganancia de masa (W^2) contra el tiempo para el $\text{Si}_3\text{N}_4 (\alpha)$ oxidado a 1200 °C por 5 horas.

En este caso, el ajuste a pesar de no ser tan exacto, la R, nos permite evaluar que tan próximos nos encontramos a un ajuste óptimo de los datos. La constante cinética de oxidación del $\text{Si}_3\text{N}_4 (\alpha)$, entra en rangos comparativos con otros trabajos realizados, ya que se encuentra por debajo de muestras estudiadas entre los 1823 y 1923 K como en el caso del trabajo realizado por Hirai y Col. [80] que encontraron una constante cinética mayor, al trabajar con $\text{Si}_3\text{N}_4 (\alpha)$ fabricado mediante CVD, cuyos valores están entre los 5.83×10^{-11} y $2.22 \times 10^{-10} \text{ [kg}^2/\text{m}^4\text{s}]$. Esto debido a como se ha discutido con anterioridad, el aumento de la temperatura aumenta la cinética de oxidación de nitruro de silicio, de manera exponencial. Casos similares como los de Fox y Ogbuji [81,82] donde con respecto al aumento de la temperatura, se logran tener ordenes de magnitud mayores en cuanto a la constante cinética de oxidación, de entre los 1.75×10^{-12} a $2.44 \times 10^{-11} \text{ [kg}^2/\text{m}^4\text{s}]$. Esto se vuelve aún más evidente cuando comparamos con casos opuestos, como lo son trabajos como los de Butt y Col. [83] con constantes cinéticas entre los 5.86×10^{-25} a $1.71 \times 10^{-22} \text{ [kg}^2/\text{m}^4\text{s}]$ entre los 973 y 1173 K, o Franz y Col. [84] al trabajar entre los 1273 a 1533 K, obtuvieron constantes entre los 3.4×10^{-18} a

$1.6 \times 10^{-17} \text{ [kg}^2/\text{m}^4\text{s]}$, observando el cambio que representa elevar o disminuir la temperatura en el proceso de oxidación.

Esto hace ver con claridad la necesidad de estandarizar la temperatura a utilizar con respecto al grado de oxidación que se busque en los polvos o los compactos porosos de nitruro de silicio, ya que ligeros cambios con respecto a la temperatura tienden a cambiar los comportamientos cinéticos, más que otros factores que para este caso en particular, toman menos relevancia. El mismo procedimiento se realizó para el $\text{Si}_3\text{N}_4 (\alpha+\beta)$, cuyo ajuste lineal se muestra en la figura 4.34 de donde se obtuvo una constante cinética de oxidación de $6.35 \times 10^{-10} \text{ [g}^2/\text{m}^4\text{s]}$, y en su defecto una k_p de $6.35 \times 10^{-16} \text{ [kg}^2/\text{m}^4\text{s]}$.

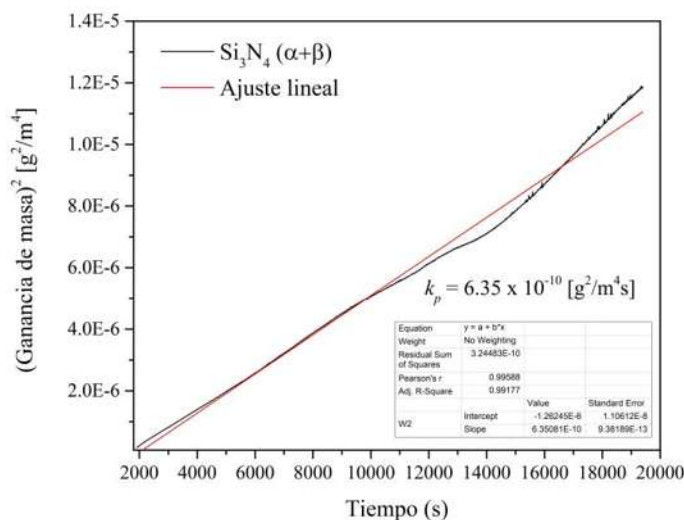


Figura 4.34. Ajuste lineal del cuadrado de la ganancia de masa (W^2) contra el tiempo para el $\text{Si}_3\text{N}_4 (\alpha+\beta)$ oxidado a 1200°C por 5 horas.

Como se observa en la constante cinética de oxidación, esta se ve afectada por el contenido de fase β en los polvos de Si_3N_4 algo poco estudiado en cuanto a su constante cinética de oxidación y la energía de activación de la reacción. En trabajos como el de Backhaus-Ricoult y Col. [85] se menciona que el contenido de fase β aumenta la cinética de oxidación, en este caso se ve afectada y disminuye. El estudio cinético de oxidación en el caso de β , no se ha discutido con anterioridad con la ayuda de datos termogravimétricos o velocidades de oxidación, por lo que los dos puntos de vista son válidos hasta no evaluar los resultados mediante microscopía electrónica de transmisión (MET), ya que solo existe evidencia del mecanismo de oxidación y la diferencia entre α y β .

Backhaus-Ricoult y Col. [85], también nos mencionan que el contenido de β promueve una alta densidad de defectos en la interfase oxidada y la formación de oxinitruro de silicio $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ de tipo sionita. Esto debido a que el mecanismo de oxidación se da por la descomposición del Si_3N_4 y la formación de SiO_2 amorfa, posteriormente comienza una desvitrificación y cristalización del SiO_2 en forma de cristobalita que aumenta con el contenido de nitrógeno atrapado durante la descomposición del Si_3N_4 . También menciona que la cristobalita se genera con mayor facilidad a temperaturas alrededor de los 1300 °C.

En el caso del Si_3N_4 (α), no presenta la formación de defectos entre los granos de SiO_2 cristalizados, y el nitrógeno atrapado es el que juega el papel más importante durante el crecimiento de grano de la cristobalita y en su tamaño de partícula. En términos generales la fase β promueve el crecimiento de grano a granos grandes, lo que promueve la formación de defectos en forma de porosidades, y la formación de oxinitruro de silicio, y en cuanto a la fase α , esta promueve la nucleación de nuevos granos, con un crecimiento lento y un tamaño de grano fino, evitando la formación de defectos y la formación de fases adicionales como se observa en la figura 4.35 [85].

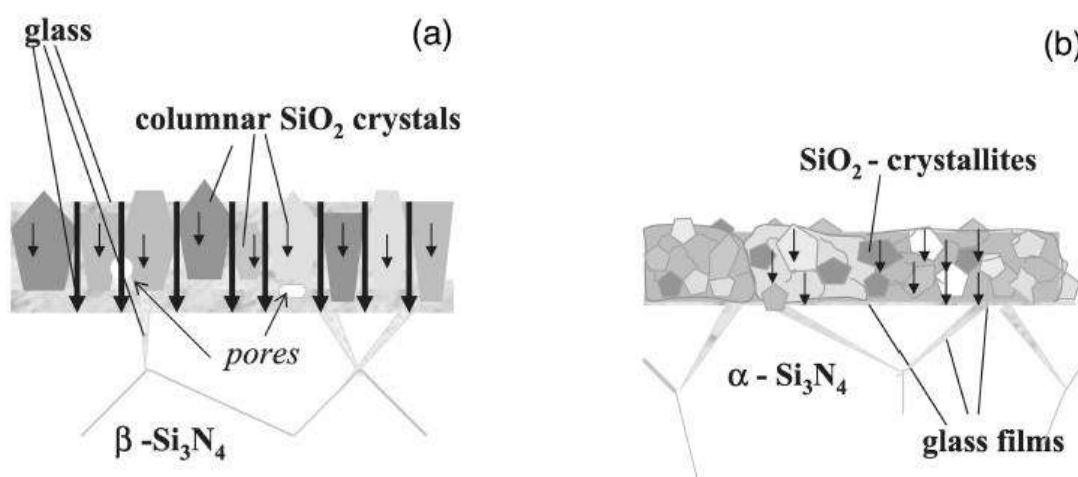


Figura 4.35. Presentación esquemática del crecimiento de escamas controlado por difusión mediante difusión rápida a lo largo de las películas del límite de grano vítreo; (a) rico en fase β y (b) rico en fase α [85].

Esto se puede comparar al realizar caracterización estructural mediante microscopía electrónica de transmisión (MET), ya que como lo muestra Backhaus-Ricoult y Col. [85], se pueden evaluar tanto

el crecimiento de grano de la fase cristalina de SiO_2 , incluso la desvitrificación y el efecto que tienen la fase α y β , como se observa en una de sus gráficas, mostrada en la figura 4.36.

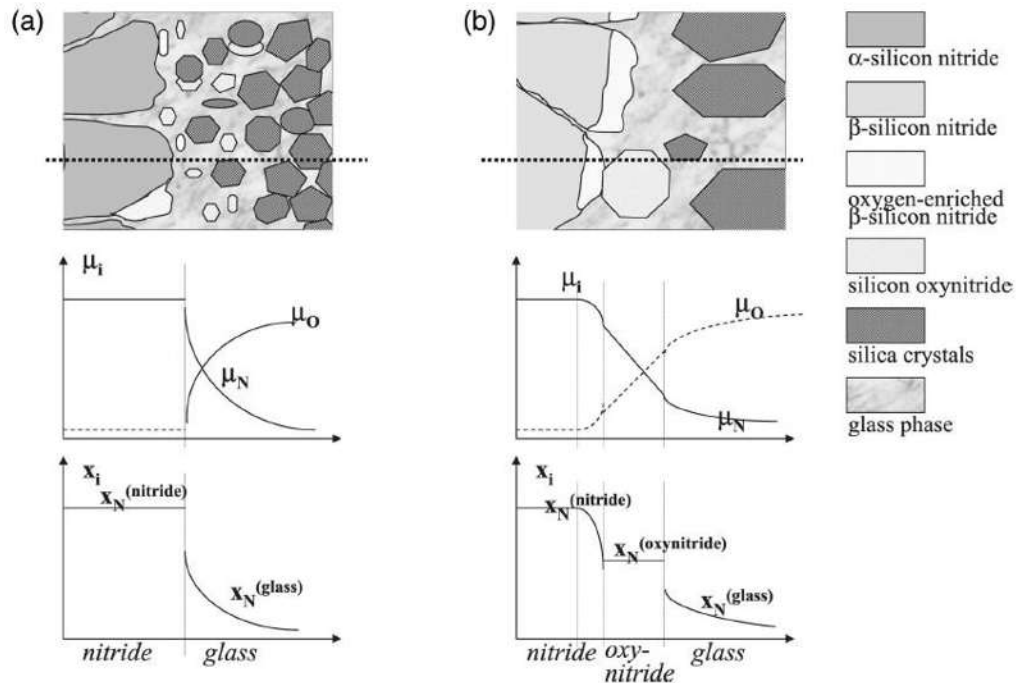


Figura 4.36. Diferencia en el mecanismo de oxidación entre las fases (a) α y (b) β de nitruro de silicio mediante un esquema de la microestructura en el frente de oxidación [85].

Por otro lado, fue calculada la energía de activación de la oxidación del nitruro de silicio, utilizando la ecuación (33), tanto para el Si_3N_4 (α) y ($\alpha+\beta$), obteniendo para la temperatura analizada de 1200 °C, energías de 424.14 y 428.56 [kJ/mol], respectivamente. De manera comparativa, se muestran en la figura 4.37, los datos cinéticos de oxidación de nitruro de silicio, con sus respectivas constantes de oxidación y energías de activación. Cabe mencionar que la diferencia en las energías de activación se debe a que con el aumento de la fase β , en el nitruro de silicio, la energía necesaria para que ocurra la oxidación es mucho mayor, dato que también se ve reflejado en la cinética y en el porcentaje de oxidación total logrado, lo que implica un ancho de capa relativamente más bajo cuando hay fase β presente.

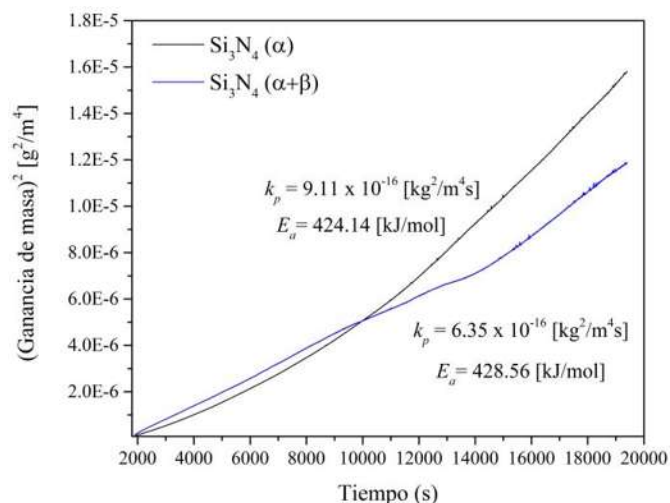


Figura 4.37. Comparativa de la ganancia de masa (W^2) contra el tiempo para el Si_3N_4 (α) y ($\alpha+\beta$) oxidado a 1200 °C por 5 horas.

Se aplicó además la ecuación (34) para el cálculo de la profundidad de oxidación como se menciona en el modelo de Guy y Col. [77], donde en la primera sección de la ecuación se utilizó la tasa de ganancia de masa (%), y el área superficial específica para cada tipo de nitruro de silicio. En la sección central de la ecuación se utilizó el peso molecular del nitruro de silicio y del dióxido de silicio, al ser una reacción que está relacionada con la degradación del nitruro de silicio y la formación del óxido, se utilizó 3 veces el peso molecular del SiO_2 , por cada molécula de Si_3N_4 para evitar que el resultado fuera negativo. Los resultados de la profundidad de oxidación, así como las constantes cinéticas se muestran en la tabla 4.5.

Tabla 4.5. Constante de oxidación y profundidad de oxidación del Si_3N_4 .

Material	Constante cinética ($\text{kg}^2/\text{m}^4\text{s}$)	Profundidad de Oxidación (nm)
Si_3N_4 (α)	9.11×10^{-16}	4.25
Si_3N_4 ($\alpha+\beta$)	6.35×10^{-16}	3.69

Los resultados de cada tipo de muestra concuerdan en que es más complicado, ya que requiere mayor energía oxidar el Si_3N_4 cuando este tiene contenidos de fase β , ya que es una fase termodinámicamente más estable y su estructura monocristalina y libre de defectos impide que se logre la oxidación del mismo modo que la fase α , comprobado y distinto a lo que en otros trabajos

se menciona, sin realizar cálculos termogravimétricos [85]. Otros autores como Narushima y Col. [86] mencionan que la presencia de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ disminuyen la cinética de oxidación ya que al ser una fase formada entre las capas Si_3N_4 y SiO_2 limita la difusión de oxígeno a través de la interfase, algo que es coherente con su formación por la presencia de la fase Si_3N_4 (β).

Se pueden comparar los resultados cinéticos con otros sistemas que ya han sido estudiados, pero no se han realizado comparativas con respecto a la fase presente en el nitruro de silicio, ya que por lo general solo se considera el nitruro de silicio (α), como se puede observar en la tabla 4.6.

Tabla 4.6. Comparativa de la constante de oxidación y energía de activación en diferentes sistemas estudiados de Si_3N_4 .

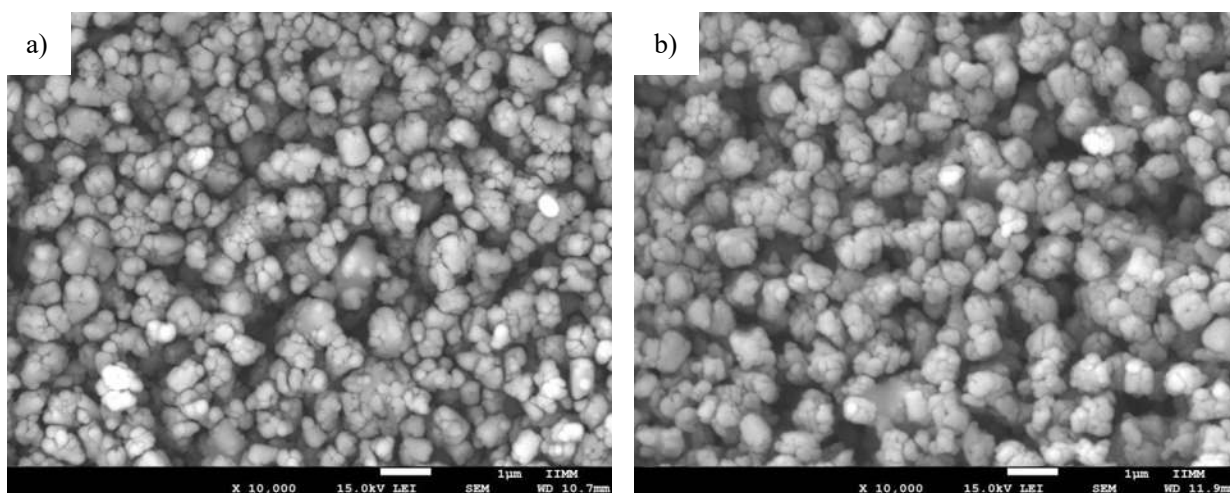
Type of Si_3N_4	Oxidation Method	Atmosphere	Temperature (K)	Time (ks)	Kinetics	Activation Energy ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Ref.
CVD (α)	Furnace	Wet O_2	1073-1473		Parabolic	119.3	[87]
CVD (α)	Ellipsometry	Dry O_2	1373-1673	3.6-21.6	Parabolic	464	[88]
CVD (α)	Ellipsometry	Dry O_2	1273-1573	32.4	Parabolic $9.07 \times 10^{-17} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	330.2	[89]
CVD (amorphous)	Thermogravimetry	O_2 , 0.1 Mpa	1823-1923	36	Parabolic (<1923 K) 1823 K: $1.5 \times 10^{-11} \text{ kg}^2\cdot\text{m}^{-4}\cdot\text{s}^{-1}$ 1903 K: $5.8 \times 10^{-11} \text{ kg}^2\cdot\text{m}^{-4}\cdot\text{s}^{-1}$ Linear (1923 K) $1.6 \times 10^{-7} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	460	[80]
CVD (α)	Thermogravimetry	O_2 , Air, 0.1 Mpa	1823-1923	36	Parabolic O_2 1823 K: $5.8 \times 10^{-11} \text{ kg}^2\cdot\text{m}^{-4}\cdot\text{s}^{-1}$ 1923 K: $2.2 \times 10^{-10} \text{ kg}^2\cdot\text{m}^{-4}\cdot\text{s}^{-1}$ Air 1823 K: $3.6 \times 10^{-12} \text{ kg}^2\cdot\text{m}^{-4}\cdot\text{s}^{-1}$	390	[80]
Powder	Thermogravimetric	N_2 -20% O_2	973-1173		Parabolic (Sample M-11) 973 K: $5.86 \times 10^{-25} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 1073 K: $2.11 \times 10^{-23} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 1173 K: $1.71 \times 10^{-22} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ Parabolic (Sample SN-E10) 973 K: $8.29 \times 10^{-25} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 1073 K: $4.26 \times 10^{-24} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 1173 K: $3.67 \times 10^{-23} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	230-260	[83]

Powder	Thermogravimetric	N ₂ -20%O ₂	1273-1473		Parabolic (Sample M-11) 1273 K: $1.14 \times 10^{-21} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 1373 K: $1.50 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 1473 K: $2.03 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ Parabolic (Sample SN-E10) 1273 K: $4.16 \times 10^{-22} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 1373 K: $1.72 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 1473 K: $4.29 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	400-540	[83]
Powder	Furnace	Dry O ₂	1273-1533		Parabolic 1273 K: $3.4 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 1373 K: $6.7 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 1473 K: $1.15 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 1503 K: $1.4 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 1533 K: $1.6 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$		[84]
Powder	Furnace	Dry O ₂	1503-1533		Parabolic 1503 K: $1.8 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 1533 K: $3.2 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$		[84]
Powder	Furnace	Wet O ₂	1273		Parabolic 1273 K: $3.8 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$		[84]
Hot-Pressed	Thermogravimetric	Dry O ₂	1623-1760		Parabolic 1623 K: $3.84 \times 10^{-11} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ 1633 K: $5.22 \times 10^{-11} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ 1666 K: $1.01 \times 10^{-10} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ 1700 K: $1.74 \times 10^{-10} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ 1731 K: $3.28 \times 10^{-10} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ 1734 K: $3.41 \times 10^{-10} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ 1752 K: $6.43 \times 10^{-10} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ 1760 K: $7.63 \times 10^{-10} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$	450-980	[90]
CVD (α)	Thermogravimetric	Dry O ₂	1473-1823	36	Parabolic 1473 K: $1.75 \times 10^{-12} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ 1573 K: $3.05 \times 10^{-12} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ 1673 K: $8.33 \times 10^{-12} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ 1773 K: $1.69 \times 10^{-11} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ 1823 K: $2.44 \times 10^{-11} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$	186±44	[81]
CVD (α)	Thermogravimetric	Dry O ₂	1473-1773	360		363	[82]
Hot-Pressed	Volumetric Method	Dry O ₂	1521-1731	25.2-86.4	Parabolic 1521 K: $1.27 \times 10^{-10} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ 1621 K: $2.32 \times 10^{-9} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ 1644 K: $1.62 \times 10^{-9} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ 1668 K: $1.07 \times 10^{-9} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ 1713 K: $1.27 \times 10^{-9} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$	440	[91]
Powder (α)	Thermogravimetric	Dry O ₂	1473	18	$9.11 \times 10^{-16} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$	424.14	This work
Powder ($\alpha+\beta$)	Thermogravimetric	Dry O ₂	1473	18	$6.35 \times 10^{-16} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$	428.56	This work

4.4. Oxidación de los compactos de Si_3N_4 .

Se oxidaron compactos de nitruro de silicio, con una densificación similar para ambos tipos de Si_3N_4 , de acuerdo a los resultados de densificación mostrados en la figura 4.8, se seleccionaron condiciones de compactación, más específicamente compactados a 128.18 MPa. Oxidando los compactos durante 30 minutos a 1000, 1100, 1200 y 1300 °C.

En este caso se utilizó la temperatura de 1300 °C, debido a que en lo reportado por Yang y Col. [41], la tasa de ganancia de masa por oxidación a dicha temperatura es superior al 4%, en 30 minutos, intensificándose a más del 10% a 1400 °C en el mismo tiempo. En nuestro caso, se analizó para tener un análisis de la superficie gradual, con respecto a la temperatura, a bajos tiempos de oxidación. En la figura 4.38 se presenta la oxidación gradual con respecto a la temperatura, de la muestra de Si_3N_4 (α). Las micrografías fueron tomadas a 10,000 aumentos, ya que se observan los cambios más a detalle.



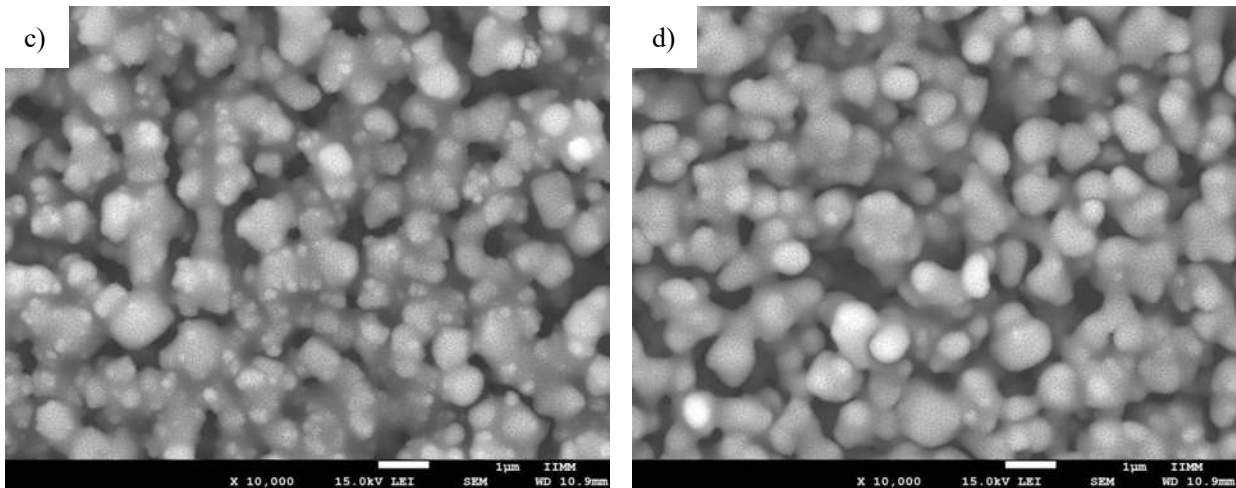


Figura 4.38. Micrografías de los polvos de Si_3N_4 (α) observados a 10000x, oxidados durante 30 min a temperaturas de; a) 1000 °C, b) 1100 °C, c) 1200 °C y d) 1300 °C.

Como se puede apreciar, existe la formación gradual de cuellos entre partículas, los cuales comienzan a aparecer desde los 1100 °C, entre las partículas más cercanas del compacto poroso. Conforme aumenta la temperatura, a 1200 °C, podemos observar que se desvanece la separación entre las partículas, debido a la oxidación, simulando partículas de mayor tamaño, sin embargo, esto solo se trata de la capa formada en la superficie de un grupo mayor de partículas.

La porosidad remanente, por el espacio que toma la oxidación, sigue siendo interconectada, como en los compactos porosos inicial. Se observa una disminución en la porosidad al observar a 1300 °C, ya que aquí las partículas pequeñas de nitruro de silicio, son casi imperceptibles, debido a la oxidación, simulando partículas mucho más grandes que las utilizadas para formar el compacto poroso.

El comportamiento es similar al tratarse de Si_3N_4 ($\alpha+\beta$), como se puede observar en la figura 4.39. Dando comienzo a la formación de cuellos entre partículas a partir de los 1100°C al tiempo de oxidación utilizado, aumentando con el aumento de la temperatura analizada, obteniendo el mayor grado de oxidación en la muestra oxidada a 1300 °C por 30 minutos. En el caso de la evolución, parece similar en los dos tipos de nitruro de silicio, sin embargo, la porosidad va disminuyendo conforme aumenta la temperatura.

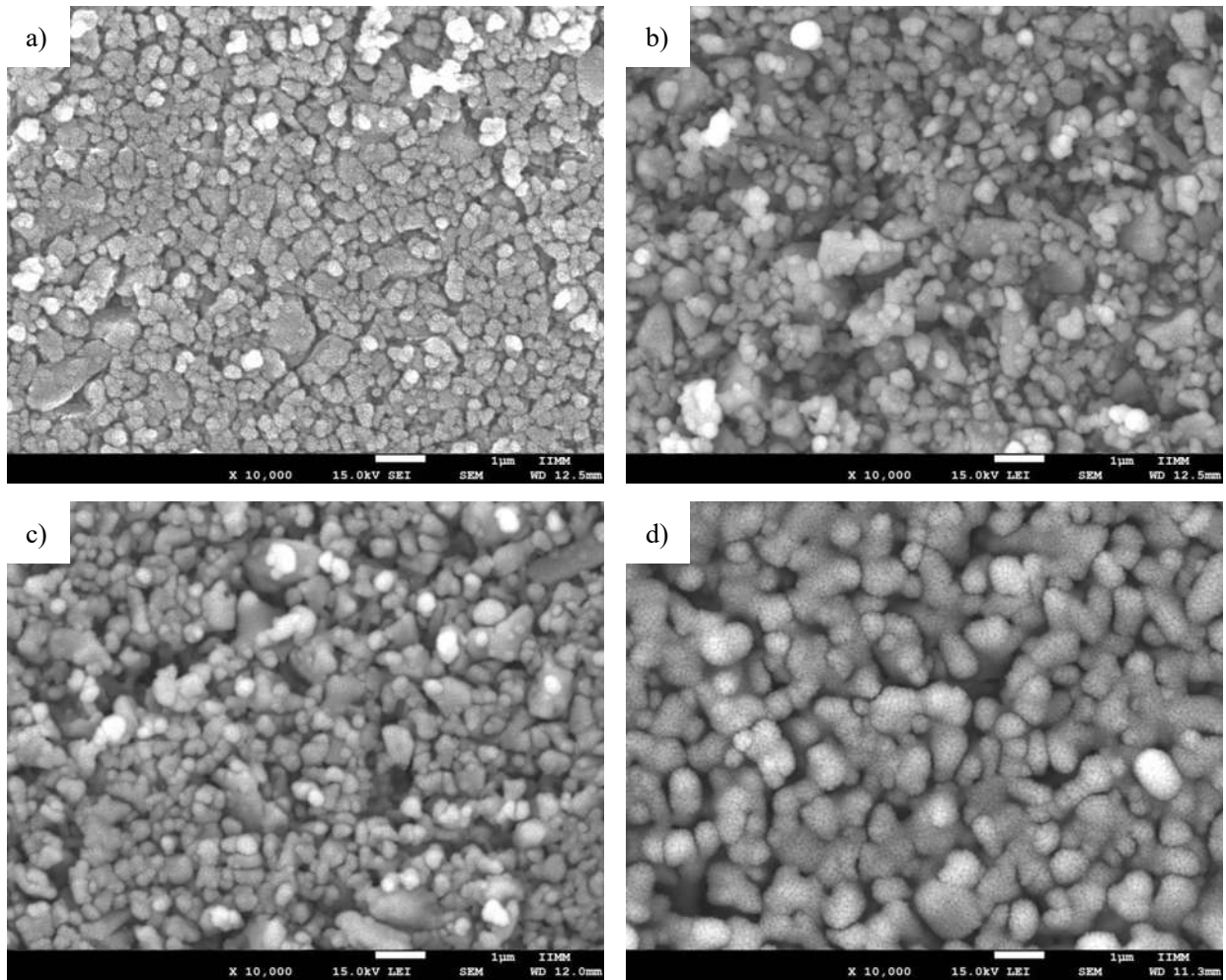


Figura 4.39. Micrografías de los polvos de Si₃N₄ (α+ β) observados a 10000x, oxidados durante 30 min a temperaturas de; a) 1000 °C, b) 1100 °C, c) 1200 °C y d) 1300 °C.

La disminución de la porosidad, se observa más a detalle en la figura 4.40 en las micrografías tomadas a 20000 aumentos, en conjunto con el mapeo químico de oxígeno. Se aprecia que la distribución del oxígeno es homogénea, y que la porosidad sigue siendo interconectada, condiciones favorables para la infiltración propuesta. Los cuellos entre partículas demuestran un grosor adecuado, para la resistencia buscada como método de pre-sinterización.

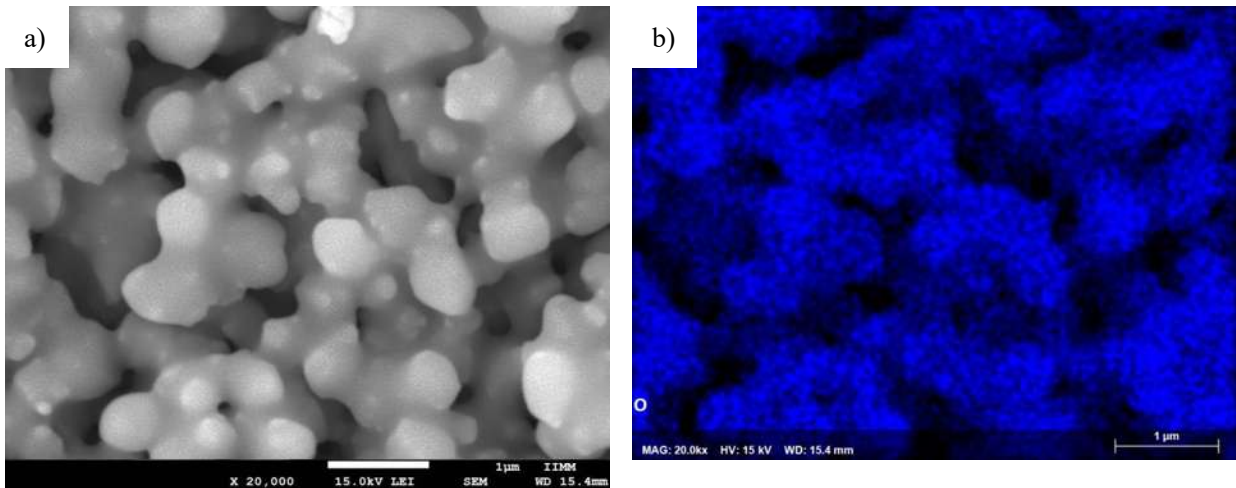


Figura 4.40. Micrografía y mapeo químico de oxígeno del compacto poroso Si_3N_4 (α) oxidados a 1200 °C por 30 horas, a) micrografía a 20000x, b) mapeo de oxígeno.

Desafortunadamente, en el caso del tratamiento realizado a 1300 °C, como se muestra en la figura 4.41, la oxidación se da mucho más rápido y el gradiente de oxidación es muy elevado [41]. En este caso la oxidación cubre muchísimo más superficie, lo que implica, que existan poros cerrados por la cinética tan elevada a dicha temperatura. Estos poros cerrados, representarán defectos después de la infiltración, ocasionando fallas y reduciendo las propiedades mecánicas del material compuesto esperado, con la aleación de magnesio.

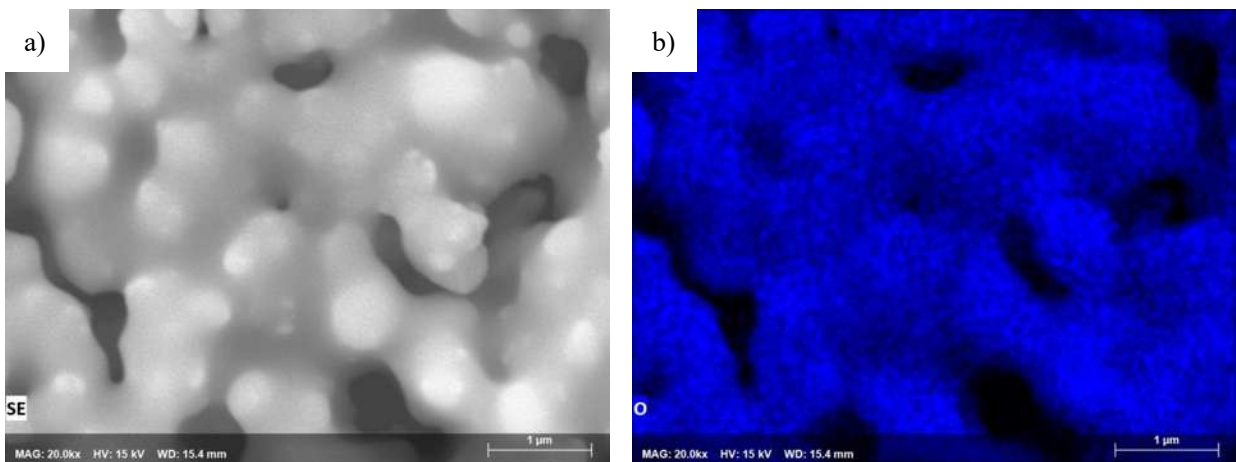


Figura 4.41. Micrografía y mapeo químico de oxígeno del compacto poroso Si_3N_4 (α) oxidados a 1300 °C por 30 horas, a) micrografía a 20000x, b) mapeo de oxígeno.

En el caso del Si_3N_4 ($\alpha+\beta$) a 1300 °C, la porosidad también se ve disminuida, dando indicios de porosidad cerrada al interior de la muestra, como se muestra en la figura 4.42. La oxidación gradual de las muestras desde los 1000 a los 1200 °C, nos indica que, en este rango de temperatura, la oxidación puede controlarse con el tiempo de permanencia, aumentando de manera exponencial a partir de los 1300 °C.

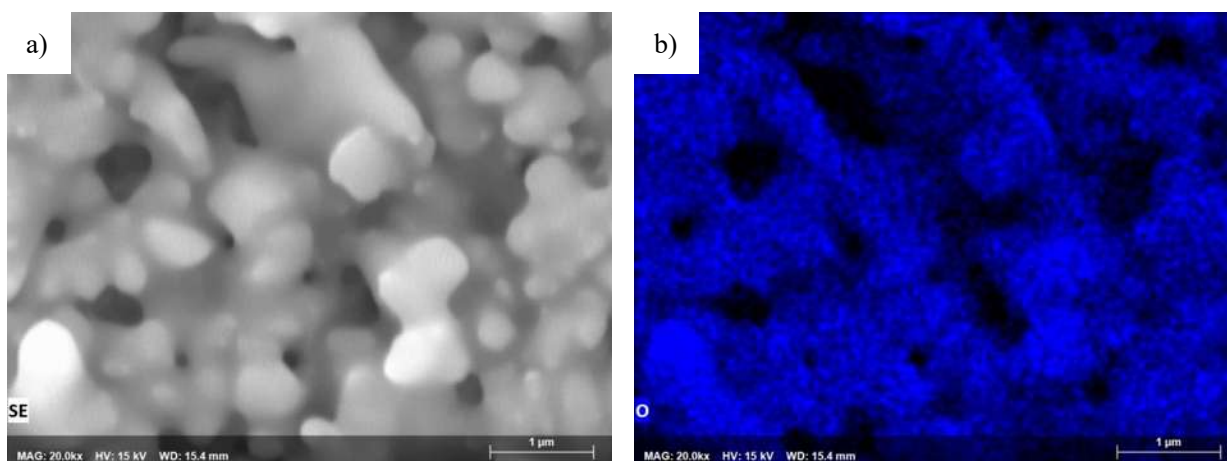


Figura 4.42. Micrografía y mapeo químico de oxígeno del compacto poroso Si_3N_4 ($\alpha+\beta$) oxidados a 1300 °C por 30 horas, a) micrografía a 20000x, b) mapeo de oxígeno.

El comportamiento exponencial después de los 1300 °C, concuerda con resultados de Yang y Col. [41], ya que además de registrar un cambio de la tasa de ganancia de masa por oxidación de 1% a 1200 °C a 4% a 1300 °C y posteriormente a 1400 °C oxidación mayor al 10%, en el mismo periodo de tiempo, implica una oxidación agresiva por arriba de los 1200 °C. Lo que concluye que la oxidación superficial del Si_3N_4 , hasta los 1200 °C, es controlable mediante el tiempo de permanencia a dicha temperatura, y al exceder la misma, la oxidación podría consumir incluso a permanencias mayores, el Si_3N_4 y transformar en SiO_2 , en su totalidad.

4.5. Infiltración de la aleación AZ91E en compactos porosos de Si_3N_4 previamente oxidados.

Se realizaron experimentos de infiltración preliminares a la temperatura de fusión de la aleación, de 650, 750 y 850 °C, para comprobar la mojabilidad y la adhesión obtenida a partir de aparente infiltración. Se realizaron para analizar el comportamiento de la aleación y evaluar alguna reacción superficial, debido a que no hay evidencia de mojado en la literatura a temperaturas bajas, mucho menos del sistema estudiado.

En la tabla 4.7, se muestran las condiciones de las muestras de nitruro de silicio de ambos tipos $\text{Si}_3\text{N}_4 (\alpha)$ y $\text{Si}_3\text{N}_4 (\alpha+\beta)$, infiltradas con la aleación de magnesio Mg-AZ91E. T_o y T_i representan temperatura de oxidación y temperatura de infiltración, respectivamente. En este primer caso se infiltró a 650 °C, para todas las muestras analizadas.

Tabla 4.7. Condiciones y resultados de infiltración de la aleación AZ91E a 650°C / 15 min.

$\text{Si}_3\text{N}_4 (\alpha+\beta)$				
T_o (°C)	1000	1100	1200	1300
T_i (°C)	650	650	650	650
Observaciones	No Inf.	Si Inf.	Si Inf.	Si Inf.
$\text{Si}_3\text{N}_4 (\alpha)$				
T_o	1000	1100	1200	1300
T_i	650	650	650	650
Observaciones	No Inf.	No Inf.	Si Inf.	Si Inf.

El tiempo de oxidación de los compactos porosos fue de 30 minutos para todas las temperaturas, y el tiempo de infiltración fue de 15 minutos. A pesar de ser una temperatura muy baja para un proceso de infiltración espontanea, los resultados demuestran que existe evidencia de infiltración de la aleación a dicha temperatura, para muestras de Si_3N_4 , con respecto al tiempo de oxidación. Destacando que como se observó en el estudio cinético, temperaturas por debajo de los 1200 °C, presentan un grado de oxidación muy bajo, incluso sin lograr una oxidación completa de la superficie [41].

En el caso de las muestras oxidadas a 1100 °C, solo en el caso del $\text{Si}_3\text{N}_4 (\alpha+\beta)$ se logró infiltración de Mg y Al en el compacto poroso, a pesar de no adherirse a la superficie, la evidencia comprueba que se logra la infiltración con el grado de oxidación obtenido. En el caso del $\text{Si}_3\text{N}_4 (\alpha+\beta)$, oxidado a 1100 °C, por 30 minutos e infiltrado a 650 °C, por 15 minutos, se observa a través del mapeo químico realizado mediante microscopía electrónica de barrido que se muestra en la figura 4.43, en el caso del magnesio y aluminio, ingresan al material por medio de los poros, del compacto.

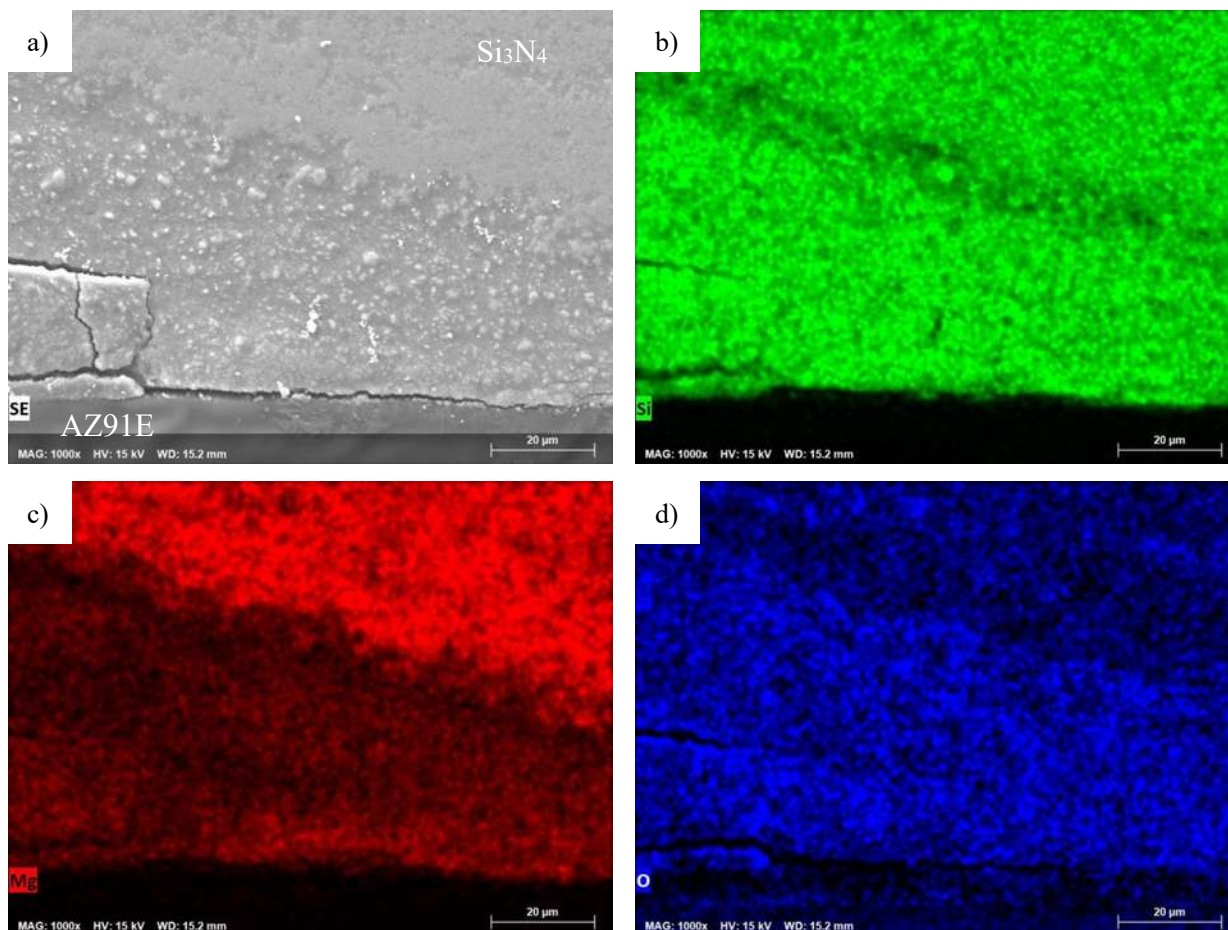


Figura 4.43. Micrografía y mapeo químico del compacto poroso Si_3N_4 ($\alpha + \beta$) oxidados a 1100 °C, infiltrado; a) micrografía a 1000x, b) mapeo de Si, c) mapeo de Mg y d) mapeo de Al.

En este caso, el material de magnesio remanente, no se adhirió completamente a la superficie del compacto. En este caso solo fue posible observar la presencia de los elementos predominantes en la aleación, dentro del compacto poroso, mediante el mapeo. Cabe mencionar que la temperatura utilizada, solo se analizará como temperatura preliminar, ya que a esta temperatura la aleación no es completamente líquida, e incluso la infiltración puede darse por la formación de líquido a partir del precipitado $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, que tiene una temperatura de fusión menor que la aleación, de alrededor de los 460°C.

En el caso del Si_3N_4 ($\alpha + \beta$), oxidado a 1200 °C, la infiltración es mucho más clara, la cual se observa en la figura 4.44, donde el mapeo muestra la evidencia de la presencia del magnesio y el aluminio dentro del compacto poroso.

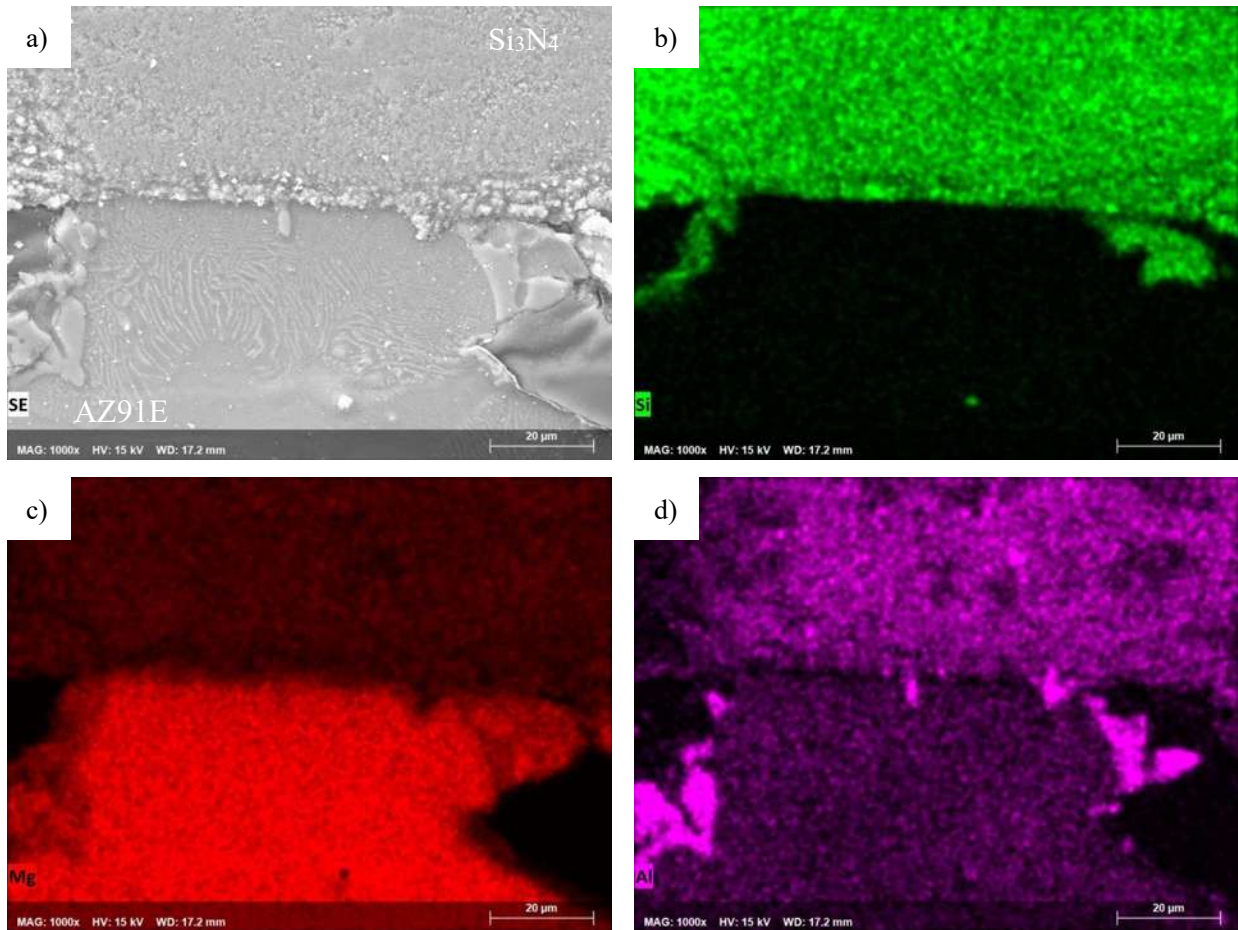


Figura 4.44. Micrografía y mapeo químico del compacto poroso Si₃N₄ ($\alpha + \beta$) oxidados a 1200 °C, infiltrado; a) micrografía a 1000x, b) mapeo de Si, c) mapeo de Mg y d) mapeo de Al.

En la figura 4.45, del compacto poroso oxidado a 1300 °C, sucede lo mismo, se identifican claramente la presencia de Mg y Al, en el compacto poroso. Para todos los casos, la infiltración se logró con un espesor de aproximadamente 70 μm. Estos datos son preliminares y no son concluyentes en cuanto a profundidad de infiltración o si el mojado se dio a partir de la aleación o solo los elementos presentes en el precipitado Mg₁₇Al₁₂.

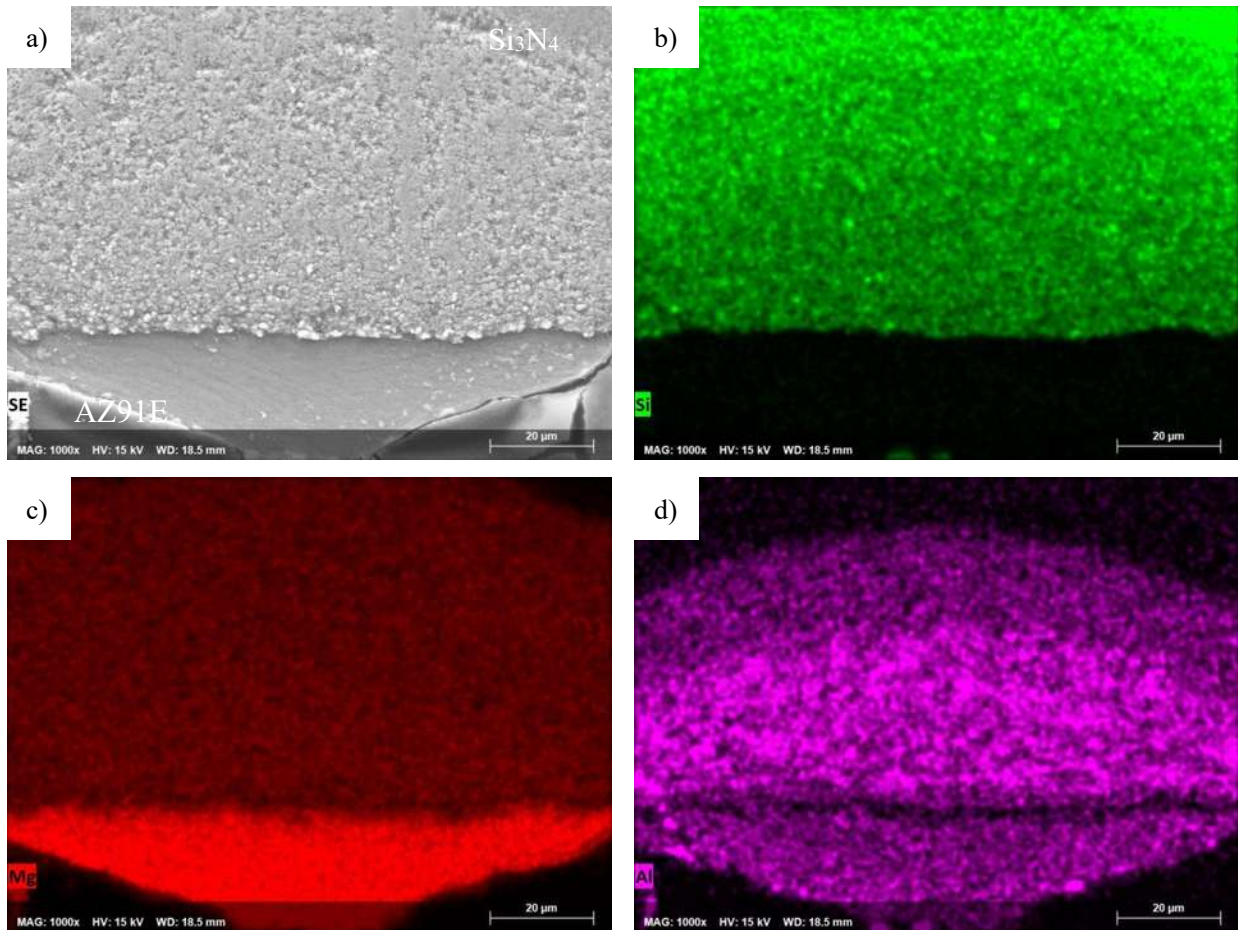


Figura 4.45. Micrografía y mapeo químico del compacto poroso Si_3N_4 ($\alpha + \beta$) oxidados a 1300 °C, infiltrado; a) micrografía a 1000x, b) mapeo de Si, c) mapeo de Mg y d) mapeo de Al.

El Si_3N_4 (α), oxidado a 1200 y 1300 °C, se muestran en la figura 4.46 y 4.47, respectivamente. En ambos casos se observó el mismo comportamiento que en el Si_3N_4 ($\alpha + \beta$), con respecto a el avance de la aleación a través de los compactos porosos. Aspectos adicionales a mencionar, están en relación a precipitación de una fase rica en Al, cerca de la superficie de contacto de la aleación con el Si_3N_4 . Esto también se observó en algunas en otras temperaturas de oxidación.

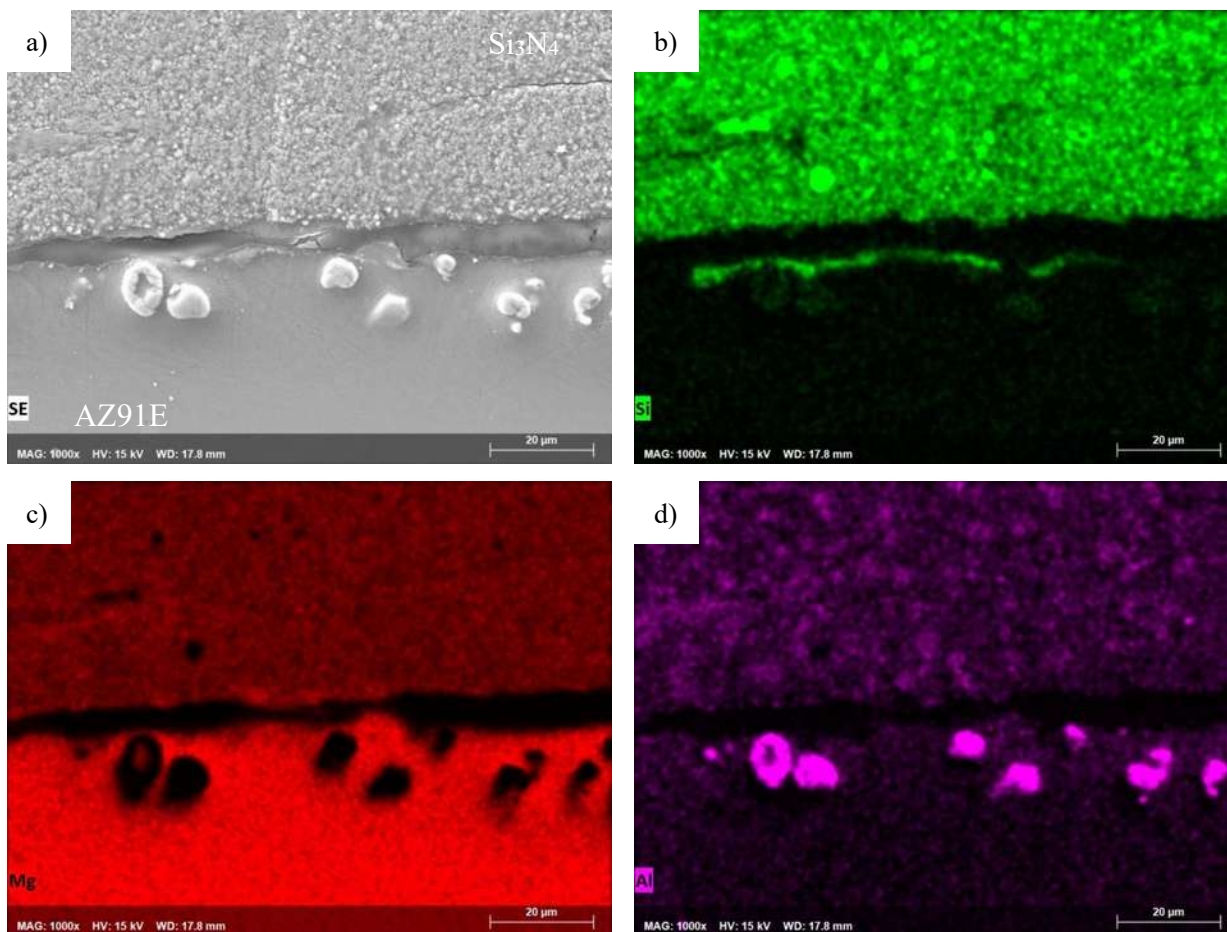


Figura 4.46. Micrografía y mapeo químico del compacto poroso Si_3N_4 (α) oxidados a 1200 °C, infiltrado; a) micrografía a 1000x, b) mapeo de Si, c) mapeo de Mg y d) mapeo de Al.

Este comportamiento, es probable que se deba al empobrecimiento de Mg a partir de lo que infiltra dentro de los compactos. Sin embargo, no es de suma relevancia ya que la temperatura utilizada, no es una temperatura adecuada, debido a que se encuentra en la línea líquidus del diagrama de equilibrio de la aleación.

Otro comportamiento peculiar, se identificó en la muestra oxidada a 1300 °C del Si_3N_4 (α) (ver figura 4.47). Se observa que, en el límite de infiltración del magnesio, el compacto poroso presenta agrietamiento, esto se atribuye a la diferencia en el coeficiente de expansión térmica, ya que influyen tanto el que tiene la aleación, como el del magnesio puro, en el caso de que solo magnesio y aluminio infiltren por separado, y el cambio con respecto a la superficie oxidada del nitruro de silicio.

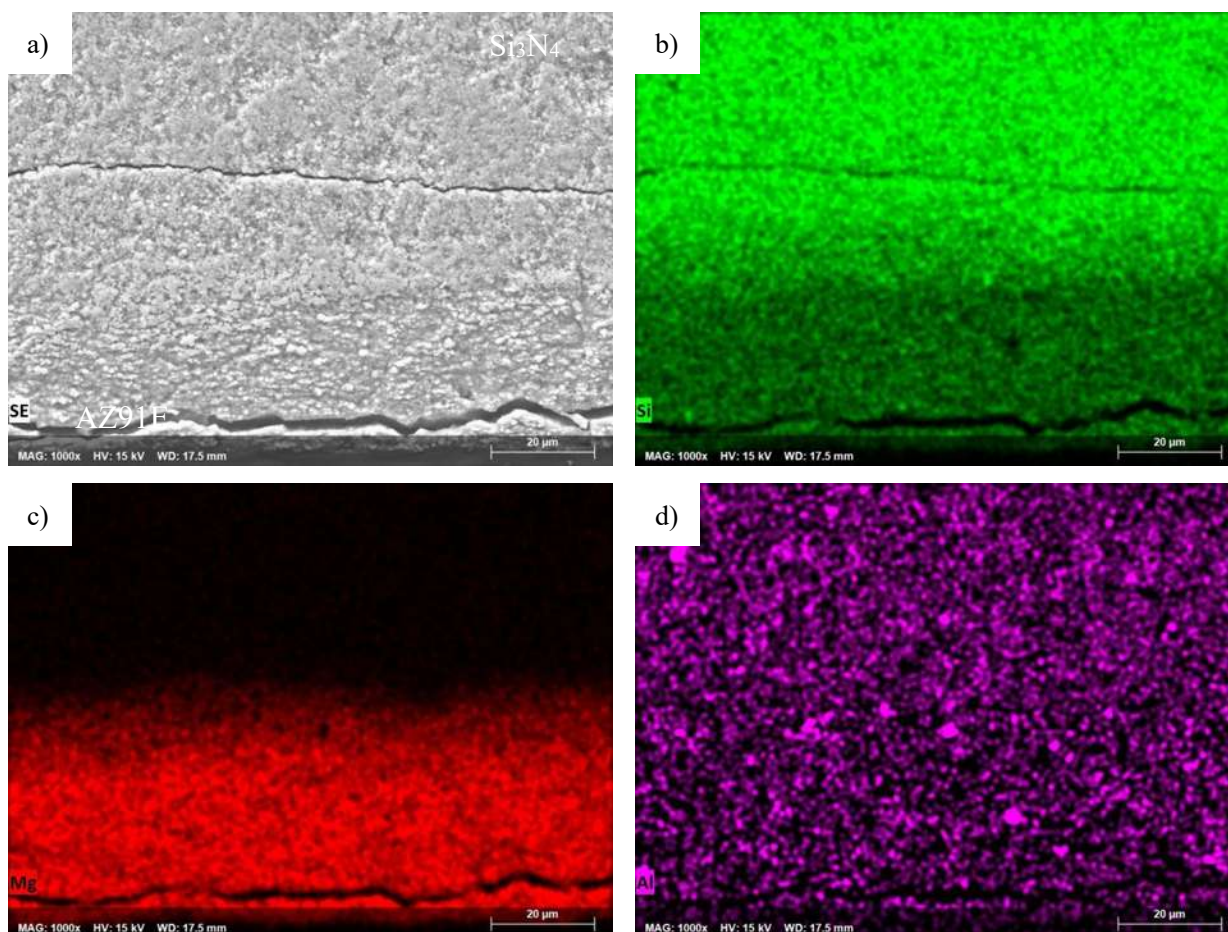
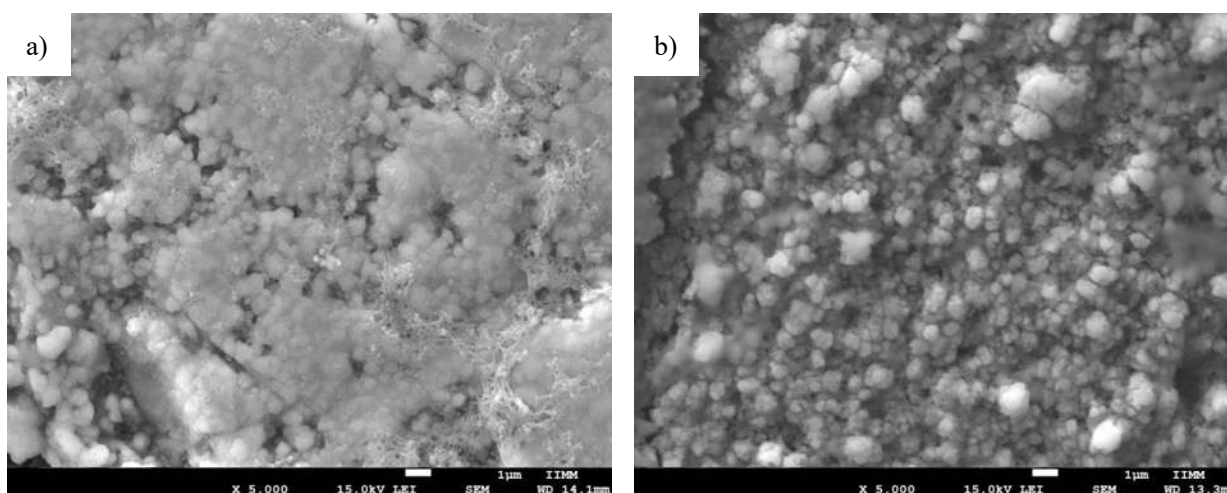


Figura 4.47. Micrografía y mapeo químico del compacto poroso Si_3N_4 (α) oxidados a 1300 °C, infiltrado; a) micrografía a 1000x, b) mapeo de Si, c) mapeo de Mg y d) mapeo de Al.

Sin embargo, de realizarse experimentos similares, para observar si estos fenómenos se siguen presentando, dichos resultados serían irrelevantes debido a la temperatura utilizada. En sistemas como AlN, la infiltración de la aleación AZ91E se ha logrado alrededor de los 900 °C [31], lo que nos dice que tenemos un amplio rango de temperaturas para evaluar la profundidad de oxidación y si se logra la infiltración completa de la aleación en el Si_3N_4 . Ya que a la temperatura a la que comienza la fusión de la aleación, se presenta infiltración en el compacto, evidencia no presentada en la literatura hasta el momento. En conclusión, de los resultados de infiltración a 650 °C por 15 min, se encontró la presencia de Mg y Al, para los compactos infiltrados evidencia que el mojado aumentó con la oxidación superficial del nitruro de silicio, lo que nos sugiere que, al aumentar la temperatura, se logrará una infiltración completa de la aleación dentro del compacto poroso.

A partir de estos resultados, se estandarizó la temperatura de oxidación a 1200 °C, debido a la baja, incluso nula infiltración de la aleación AZ91E, para ambos tipos de nitruro de silicio utilizado a bajas temperaturas. Y descartando temperaturas por arriba de los 1200 °C, debido al agrietamiento formado después de la oxidación, y tomando en cuenta la dificultad de control de la cinética de oxidación en el compacto poroso. Otro punto importante a resaltar es que, al utilizar la temperatura de 1300 °C, es posible lograr la cristalinidad del SiO₂ lo que propicia la formación de microgrietas a causa de la cristalización del SiO₂ amorfo, lo que puede ser evitado con un control de temperatura adecuado alrededor de los 1200 °C. Otro factor que propicia la formación de microgrietas y poros, es la degradación total del nitruro de silicio y su respectiva formación de SiO y N₂ en forma de gas, aunque ya se ha demostrado que la transición entre oxidación pasiva a activa es relativamente imposible, a menos que disminuya a sobremanera el oxígeno presente en el sistema [39,86,92].

Se realizaron infiltraciones en ambos tipos de nitruro de silicio a temperaturas de 750, 800 y 850 °C, durante 15 minutos. En la figura 4.48 se muestran las micrografías realizadas a 5000, 10000 y 20000 aumentos en la zona infiltrada a 750 °C para el Si₃N₄ (α), mostrando una infiltración únicamente en las capas superficiales del nitruro de silicio, con una distribución homogénea ya que la aleación moja y envuelve a las partículas de nitruro de silicio. A su vez, se detectó un tipo de solidificación detectado anteriormente en los resultados de infiltración a 650 °C. Cabe destacar que la infiltración dejó a raíz de la temperatura, un remanente de magnesio y una ceniza en la parte superior de la muestra, después de la infiltración.



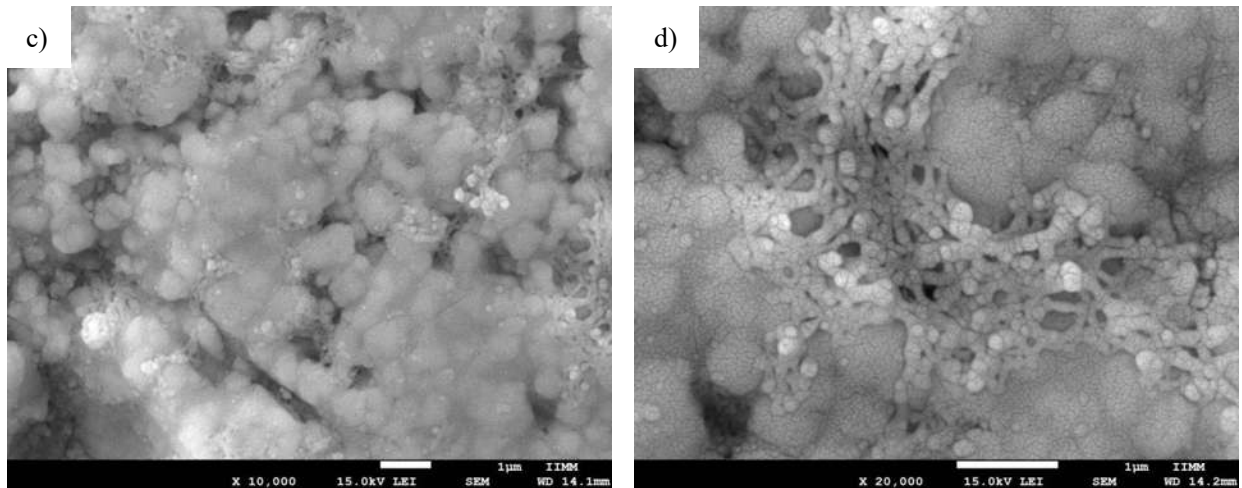
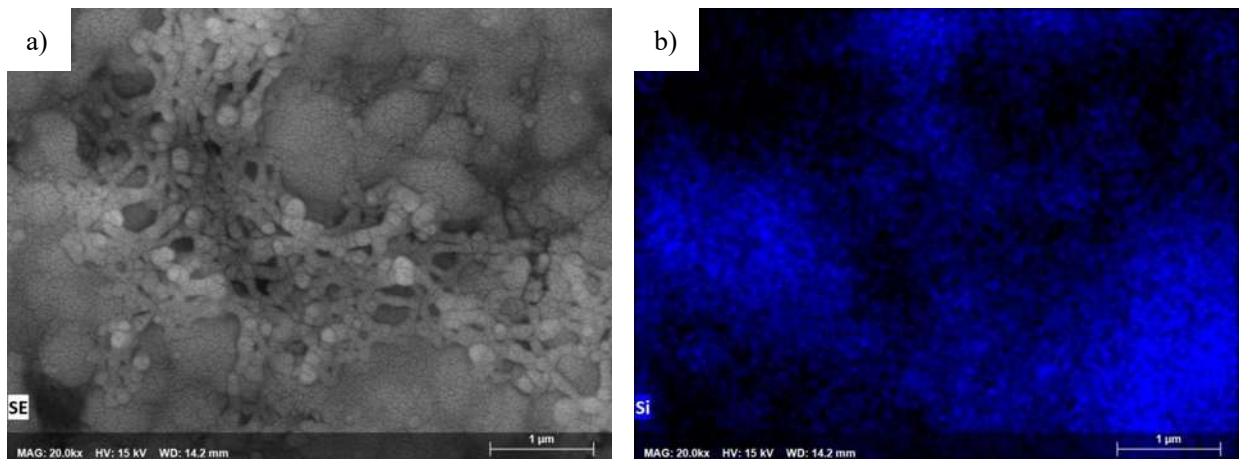


Figura 4.48. Micrografías de los compuestos infiltrados a 750 °C de la aleación AZ91E en Si_3N_4 (α) oxidados a 1200 °C por 30 minutos, a), y b) 5000x, c) 10000x, d) 20000x.

En la figura 4.48a se muestra la capa más superficial del nitruro de silicio, pero en contraste con la 4.48b que es unas micras más a profundidad del compacto poroso, permanece la presencia de magnesio y aluminio, pero se detectan zonas sin infiltración. El patrón de solidificación identificado está relacionado con el magnesio, ya que en los mapeos que se muestran en las figuras 4.49 y 4.50 de la infiltración a 750 °C. Los mapeos en el caso de la figura 4.49 en la capa superficial del nitruro de silicio infiltrado y en el caso de la figura 4.50 es a unas micras de la infiltración, ya que no se logró una infiltración completa de la aleación AZ91E en el compacto poroso.



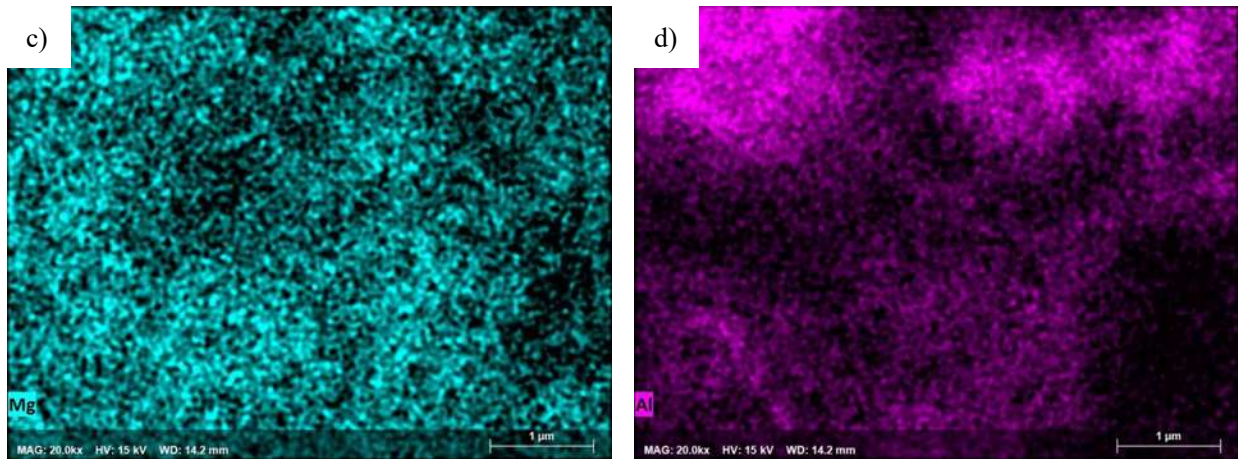


Figura 4.49. Micrografías y mapeos de los compuestos infiltrados a 750 °C de la aleación AZ91E en Si_3N_4 (α) oxidados a 1200 °C por 30 minutos, a) 20000x, b) mapeo de silicio, c) mapeo de magnesio, d) mapeo de aluminio.

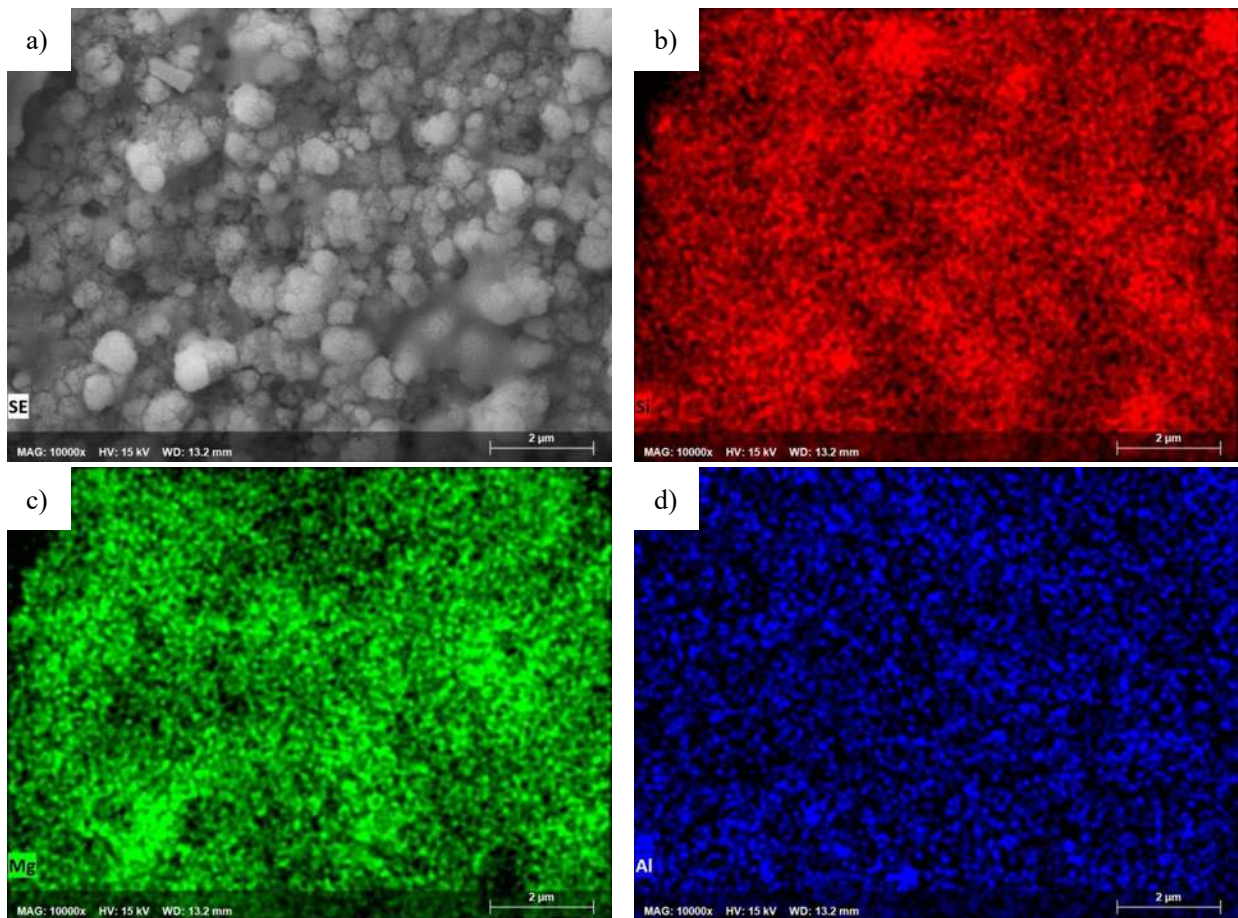


Figura 4.50. Micrografías y mapeos de los compuestos infiltrados a 750 °C de la aleación AZ91E en Si_3N_4 (α) oxidados a 1200 °C por 30 minutos, a) 10000x, b) mapeo de silicio, c) mapeo de magnesio, d) mapeo de aluminio.

En el caso del Si_3N_4 (α) infiltrado a 800 °C con la aleación AZ91E, tampoco fue posible una infiltración completa, pero el remanente de aleación desaparece a dicha temperatura, lo que indica que a partir de los 800 °C la aleación se vuelve casi completamente líquida. A pesar de esto, la distribución no deja de ser homogénea en la zona infiltrada, lo que da indicios positivos de la mojabilidad lograda entre la aleación y el nitruro de silicio, disminuyendo gradualmente conforme avanza a través del compacto poroso. Las micrografías obtenidas de la infiltración a 800 °C se muestran en la figura 4.51 tomadas a 5000 y 10000 aumentos. El modo de solidificación se presenta homogéneo y desaparece la formación de estructuras reticulares como a los 750 °C.

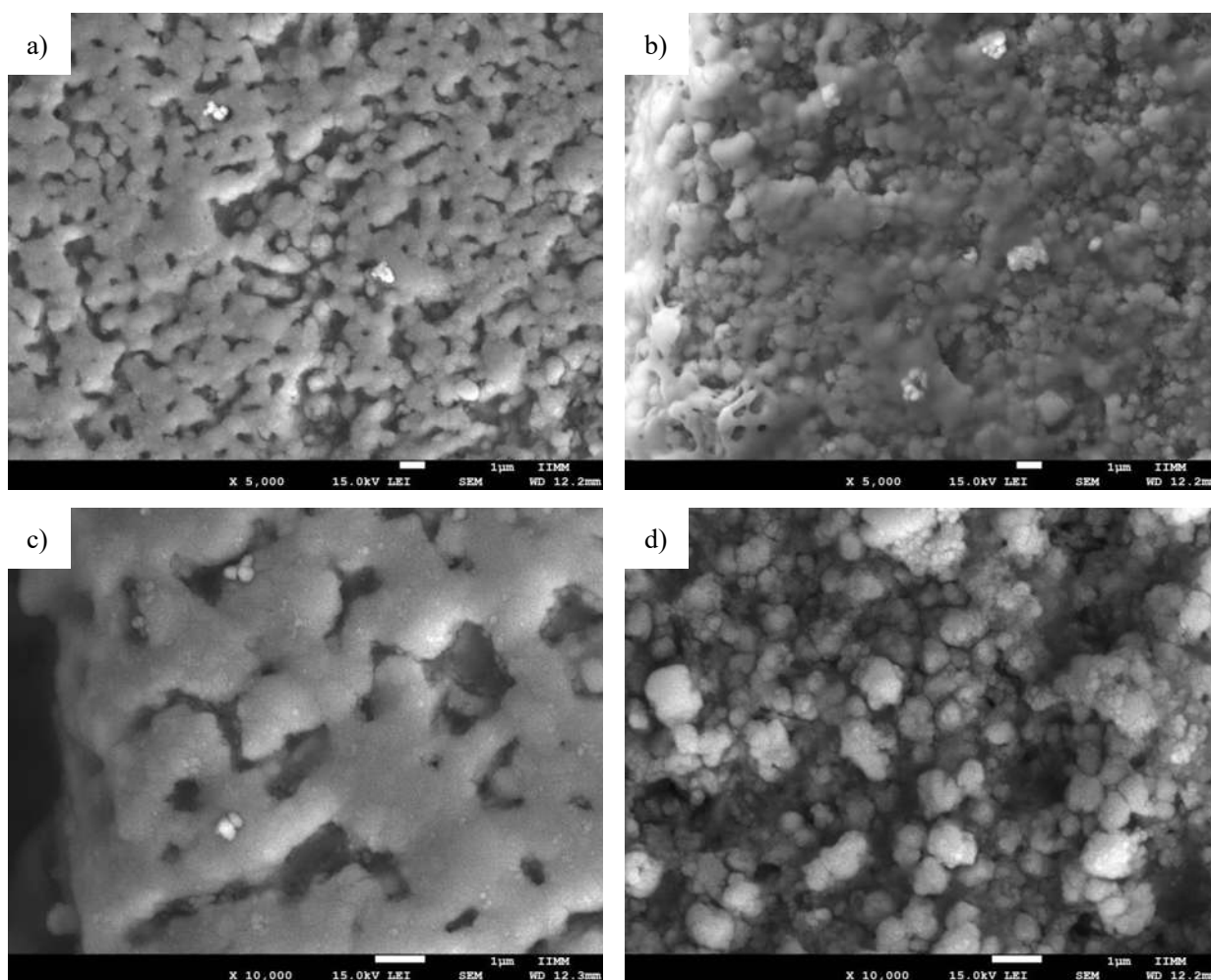


Figura 4.51. Micrografías de los compuestos infiltrados a 800 °C de la aleación AZ91E en Si_3N_4 (α) oxidados a 1200 °C por 30 minutos, a), y b) 5000x, c) y d) 10000x.

En las figuras 4.52 y 4.53 se muestran las comparativas de la capa superficial y unas micras de profundidad, destacando que conforme aumenta la distancia, se va reduciendo el contenido de

aleación en el compacto poroso y quedan más al descubierto las partículas de nitruro de silicio oxidadas, obteniendo además un aprovechamiento de la aleación mayor, no obstante al no observar una infiltración completa el remanente de magnesio, se ve afectado ya que éste se evapora y escapa a través del tubo al durante el proceso de infiltración. La causa de esto es que en cierta profundidad del compacto de nitruro de silicio es posible que haya zonas con bajo contenido de oxidación, limitando el avance de la aleación a través de los poros. Otra probable causa es que la aleación comience a solidificar, la cual es poco probable por la temperatura de fusión de la aleación.

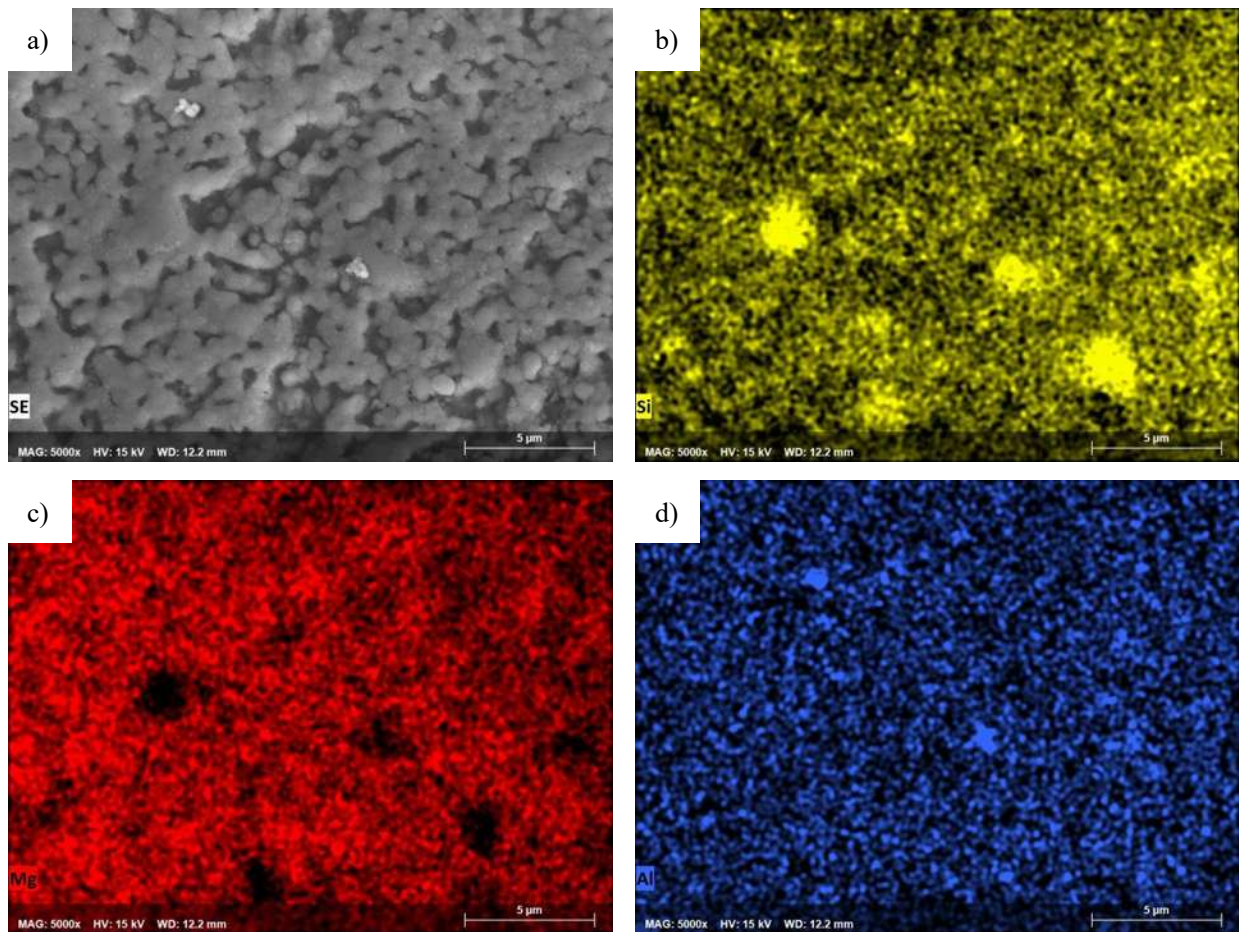


Figura 4.52. Micrografías y mapeos de los compuestos infiltrados a 800 °C de la aleación AZ91E en Si_3N_4 (α) oxidados a 1200 °C por 30 minutos, a) 5000x, b) mapeo de silicio, c) mapeo de magnesio, d) mapeo de aluminio.

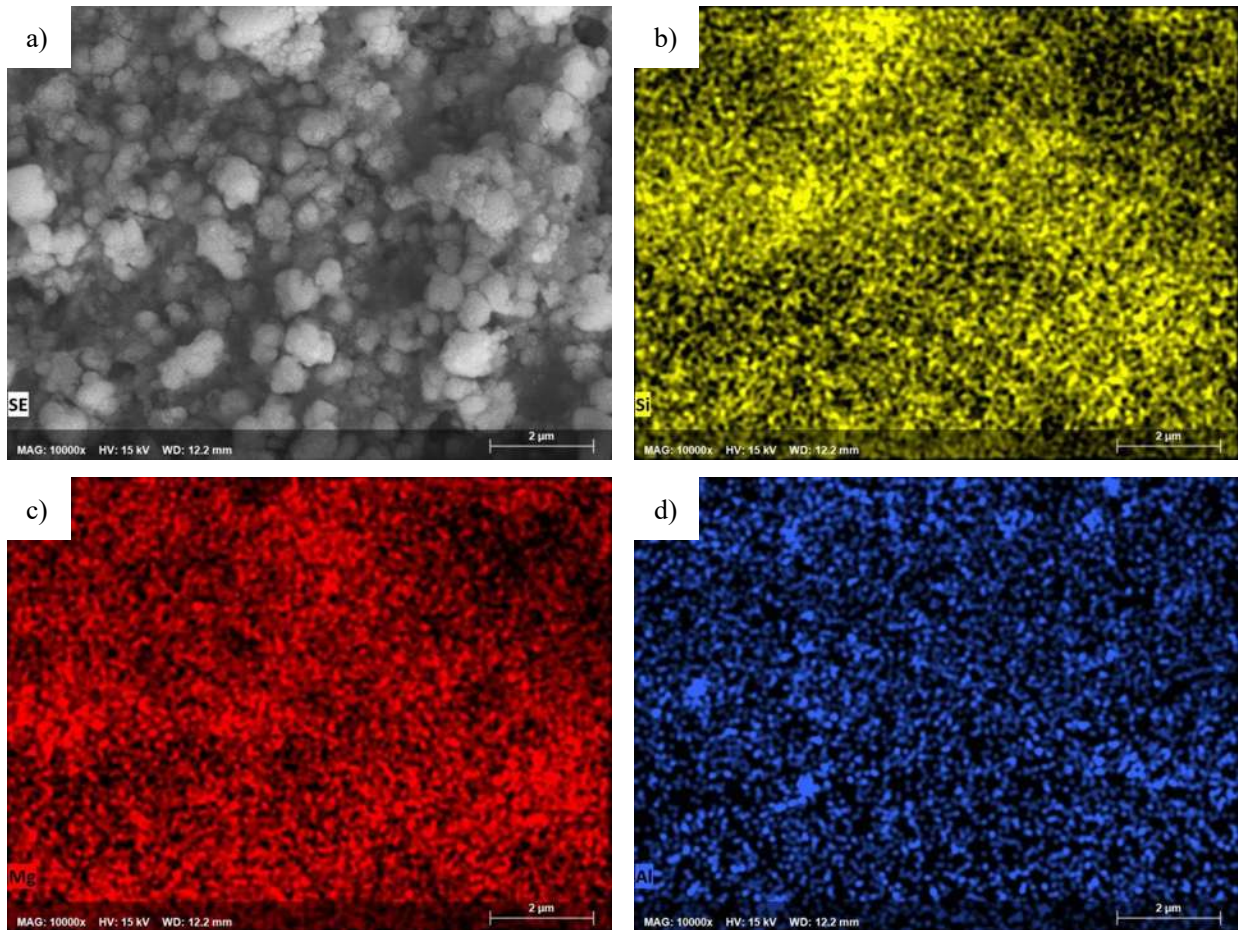


Figura 4.53. Micrografías y mapeos de los compuestos infiltrados a 800 °C de la aleación AZ91E en Si_3N_4 (α) oxidados a 1200 °C por 30 minutos, a) 10000x, b) mapeo de silicio, c) mapeo de magnesio, d) mapeo de aluminio.

En el caso de la infiltración realizada a 850 °C en el Si_3N_4 (α) oxidados a 1200 °C por 30 minutos, se observaron distribuciones similares de la aleación a través del compacto poroso, con la desventaja que en este caso la profundidad de oxidación se vio limitada y no se encontró aleación remanente, lo que implica que esta temperatura el magnesio comienza a evaporarse además del resto de elementos como el zinc, debido a que conforme está infiltrando se va evaporando. En la figura 4.54 se muestran las micrografías tomadas a 5000 y 10000 aumentos.

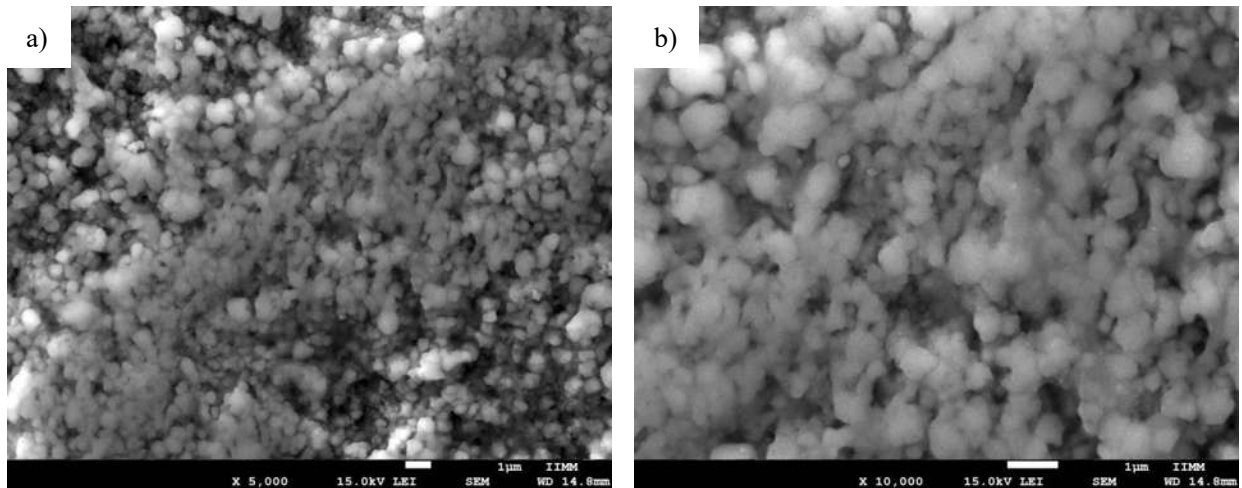
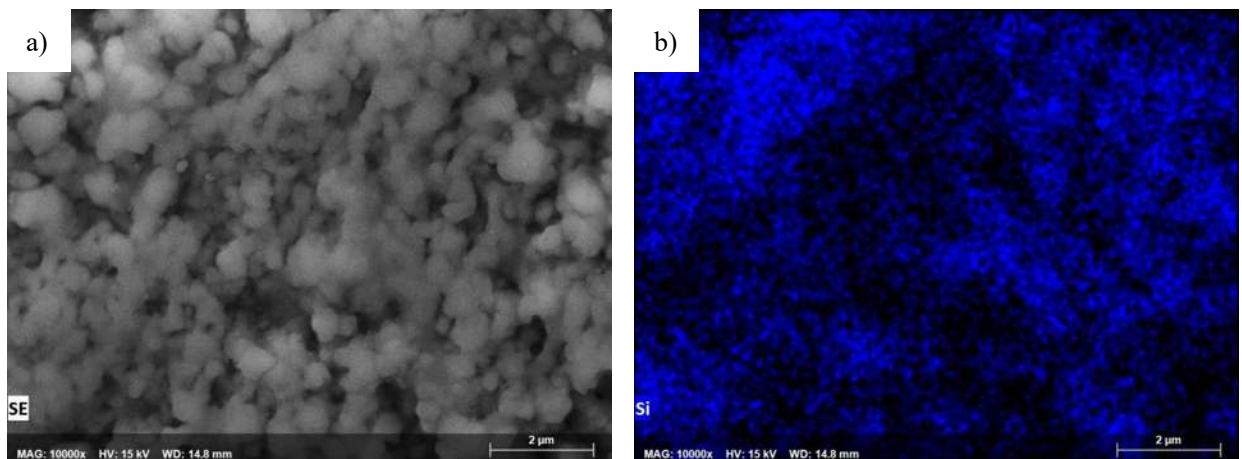


Figura 4.54. Micrografías de los compuestos infiltrados a 850 °C de la aleación AZ91E en Si_3N_4 (α) oxidados a 1200 °C por 30 minutos, a) 5000x y b) 10000x.

En los mapeos elementales realizados, los cuales se muestran en la figura 4.55, se aprecia que la distribución de magnesio y aluminio sigue siendo homogénea, del mismo modo que en las temperaturas anteriormente analizadas, con una solidificación homogénea. Indicando que la mojabilidad entre la aleación y el nitruro de silicio, promoviendo la infiltración espontánea. Sin embargo, la profundidad de oxidación sigue permaneciendo incompleta, lo que se atribuye a otros factores como la obstrucción de la tortuosidad y porosidad cerrada en el interior del compacto.



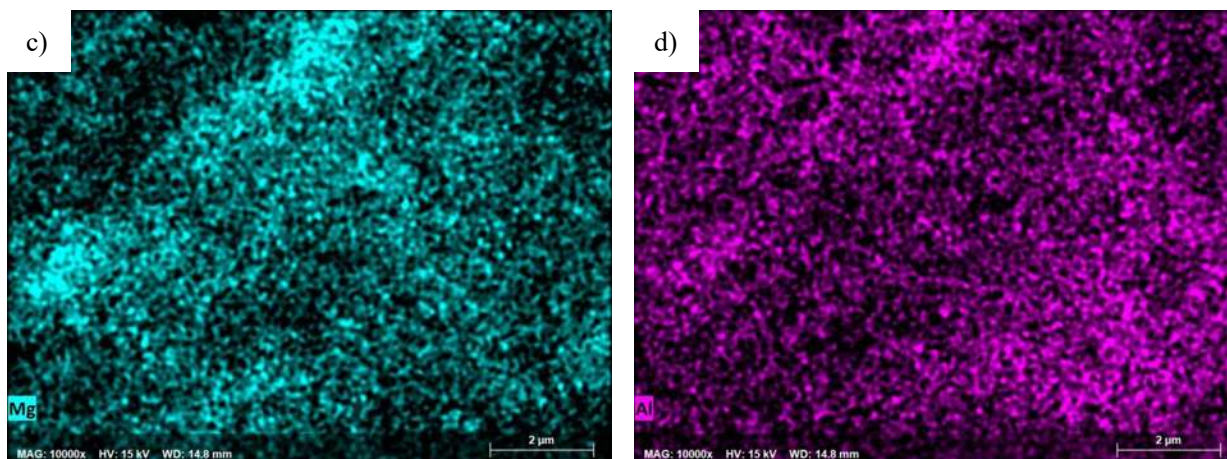


Figura 4.55. Micrografías y mapeos de los compuestos infiltrados a 850 °C de la aleación AZ91E en Si_3N_4 (α) oxidados a 1200 °C por 30 minutos, a) 10000x, b) mapeo de silicio, c) mapeo de magnesio, d) mapeo de aluminio.

Para el presente caso del Si_3N_4 (α), desde los 650 °C hasta los 850 °C, se logró la infiltración y afinidad entre la aleación de magnesio AZ91E y el Si_3N_4 (α) previamente oxidado. Sin embargo, en todos los casos no fue posible lograr una infiltración completa, pero se destaca la temperatura de 800 °C como la temperatura con mejor comportamiento, ya que para los casos de 650 y 750 °C se observa un remanente de aleación que no logró ser fundida. Por el caso contrario a los 850 °C la profundidad de infiltración disminuyó en unas cuantas micras, esto debido a que a dicha temperatura la aleación es más propensa a evaporarse, e incluso a dicha temperatura el contenido de zinc puede verse afectado, debido a su temperatura de evaporación.

Se realizó el mismo tipo de análisis para las 3 temperaturas, pero en el caso del Si_3N_4 ($\alpha+\beta$), en la figura 4.56 se muestran micrografías tomadas a 5000 y 10000 aumentos para el compacto poroso oxidado infiltrado a 750 °C. La infiltración fue exitosa, sin embargo, no se logró una infiltración completa y se encontraron remanencias de magnesio después de la infiltración, caso que concuerda con el Si_3N_4 (α) realizado a la misma temperatura. En las capas superficiales la aleación se distribuye homogéneamente y logra envolver a las partículas de nitruro de silicio. La temperatura juega un papel importante también en el caso de la infiltración, sin embargo, por debajo de los 800 °C, la aleación no logra una fusión completa. La limitada infiltración entre los 650 y 750 °C incluso denota la buena mojabilidad en el sistema, ya que son temperaturas muy bajas comparadas con las reportadas en la literatura, que comienzan en los 900 °C [31].

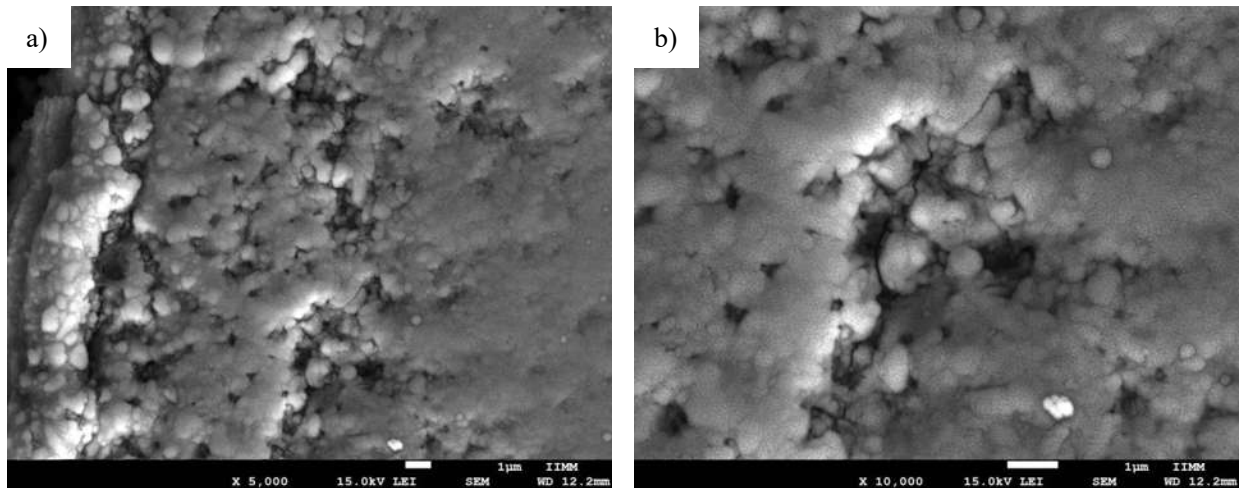
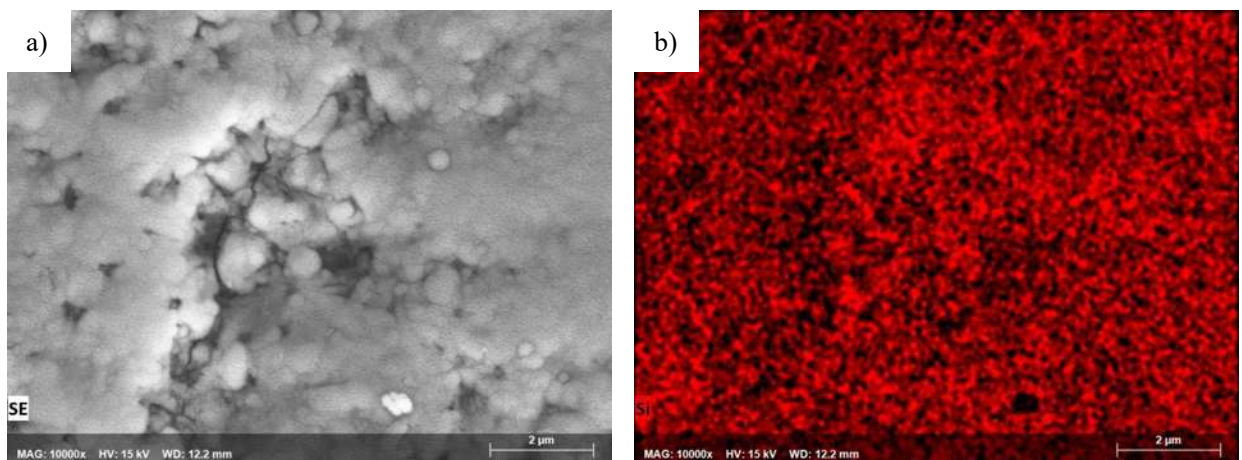


Figura 4.56. Micrografías de los compuestos infiltrados a 750 °C de la aleación AZ91E en Si_3N_4 ($\alpha+\beta$) oxidados a 1200 °C por 30 minutos, a) 5000x y b) 10000x.

En la figura 4.57 se muestran los mapeos químicos que comprueban la presencia del magnesio y aluminio al infiltrar en el compacto poroso de nitruro de silicio oxidado. No obstante, no es una temperatura que se deba considerar para posteriores análisis de infiltración, a menos que se lograra una fusión completa de la aleación durante el tiempo de infiltración. Otra de las limitantes que ha evitado que las aleaciones de magnesio se posicionen como prospectos para la fabricación de partes estructurales en la industria automotriz y aeroespacial es el costo de fabricación, ya que tienden a ser incluso más caras que las aleaciones de aluminio. En una de las revisiones más actuales, Burd y Col. [93], comparan aleaciones de aluminio con los aceros utilizados actualmente, una de sus mayores desventajas son los costos de producción.



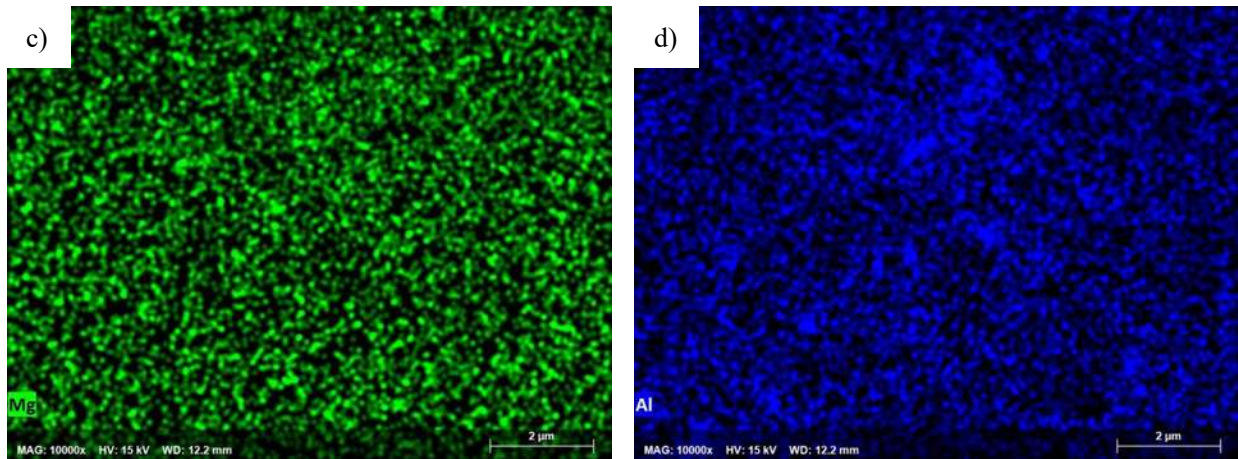


Figura 4.57. Micrografías y mapeos de los compuestos infiltrados a 750 °C de la aleación AZ91E en Si_3N_4 ($\alpha+\beta$) oxidados a 1200 °C por 30 minutos, a) 10000x, b) mapeo de silicio, c) mapeo de magnesio, d) mapeo de aluminio.

En el caso de Si_3N_4 ($\alpha+\beta$) oxidados a 1200 °C por 30 minutos e infiltrado a 800 °C, no se logró una infiltración completa de la aleación, pero no se encontraron remanencias de la aleación sin fundir. La distribución de la aleación en las capas superficiales de los compactos porosos de nitruro de silicio es homogénea como se observa en la figura 4.58a, con un decremento hacia el centro de la muestra (ver figura 4.58b), encontrando además el centro de la muestra sin interacción con la aleación.

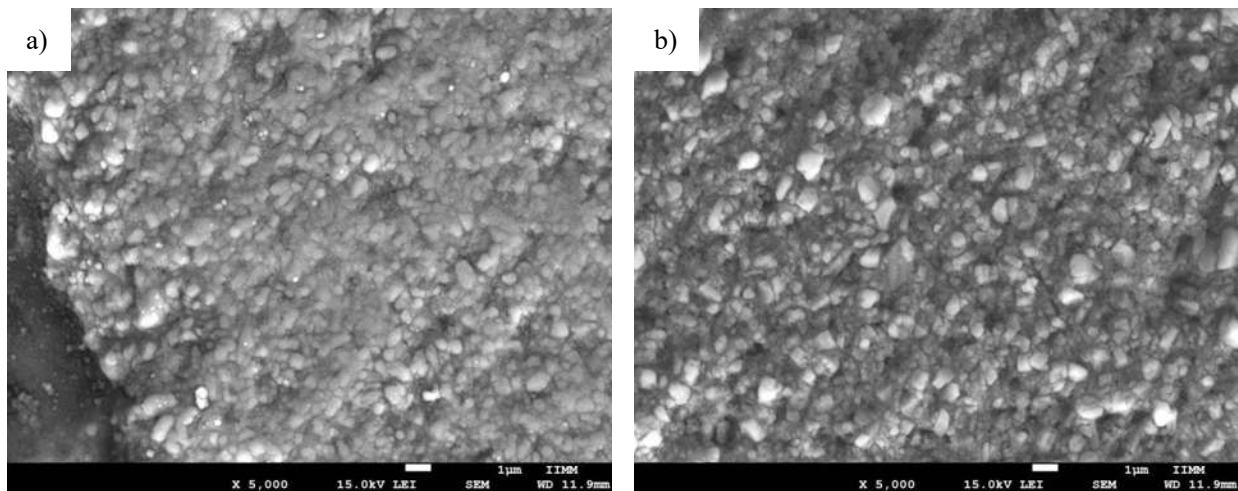


Figura 4.58. Micrografías de los compuestos infiltrados a 800 °C de la aleación AZ91E en Si_3N_4 ($\alpha+\beta$) oxidados a 1200 °C por 30 minutos, a) 5000x y b) 10000x.

En la figura 4.59 se muestran los mapeos químicos de los elementos presentes y se corrobora la presencia de magnesio y aluminio como en los casos anteriores.

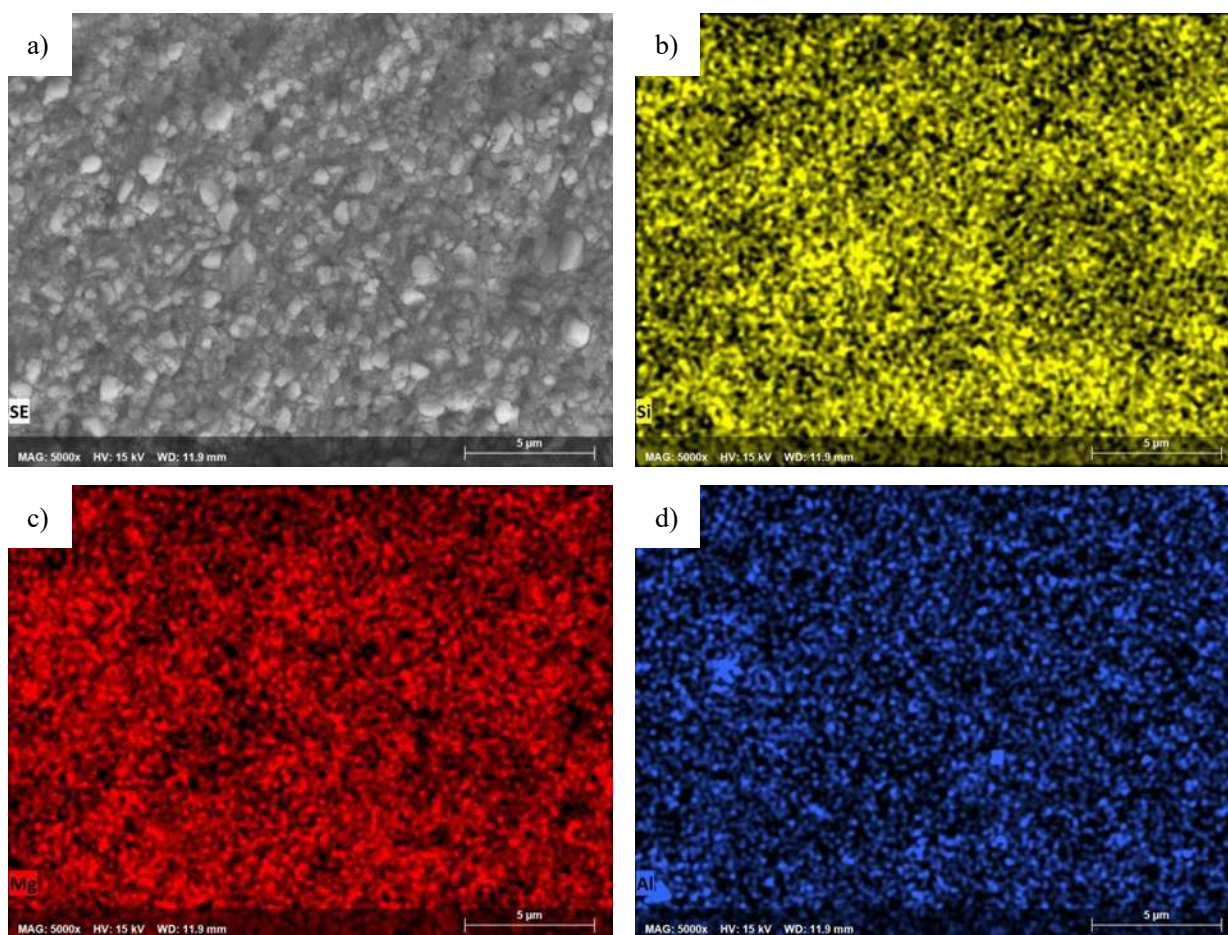


Figura 4.59. Micrografías y mapeos de los compuestos infiltrados a 800 °C de la aleación AZ91E en Si_3N_4 ($\alpha+\beta$) oxidados a 1200 °C por 30 minutos, a) 5000x, b) mapeo de silicio, c) mapeo de magnesio, d) mapeo de aluminio.

En el caso de la infiltración realizada a 850 °C, los resultados son similares a los obtenidos a 800 °C, con la observación de que se detectó arrastre de partículas de nitruro de silicio por la aleación AZ91E, como se observa en la figura 4.60. Dicha temperatura se considera una temperatura muy alta, debido a la posibilidad que existe de evaporación en mayor proporción que lo observado a 800 °C. En el caso del arrastre, se debe a dos factores, el primero es la capa tan delgada de oxidación lograda con 30 minutos de oxidación y como segundo factor se encuentra la temperatura, ya que esto no fue observado a temperaturas más bajas. Incluso durante la preparación de la muestra es

fácil apreciar el desprendimiento material en la muestra, debido a que pierden rigidez los cuellos formados por la oxidación por el empuje de la aleación.

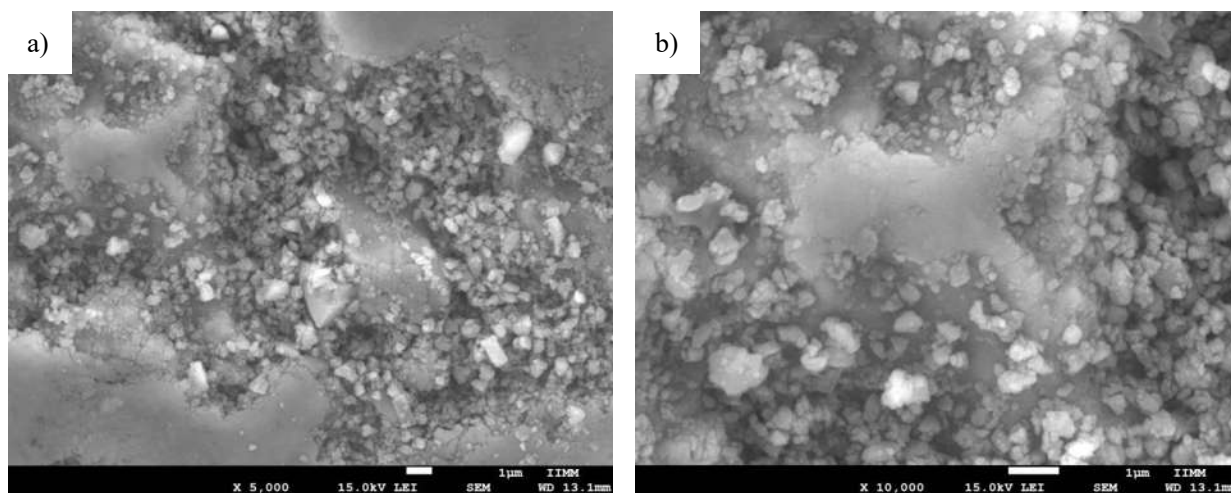


Figura 4.60. Micrografías de los compuestos infiltrados a 850 °C de la aleación AZ91E en Si_3N_4 ($\alpha+\beta$) oxidados a 1200 °C por 30 minutos, a) 5000x y b) 10000x.

En la figura 4.61 se muestra el mapeo químico obtenido a 1000 aumentos, de silicio, magnesio y aluminio, donde se aprecia el avance de la aleación a través de los poros del compacto de nitruro de silicio. También se encontró que el avance de magnesio fue diferente al de aluminio, el magnesio penetrando más a profundidad en comparación con el aluminio. En el caso del Si_3N_4 ($\alpha+\beta$) la temperatura de 850 °C propicia la evaporación de zinc, y promueve el arrastre de partículas, lo que es perjudicial a la integridad del material compuesto final y a las propiedades mecánicas buscadas, en este caso como para el Si_3N_4 (α), la temperatura óptima de infiltración se encuentra en los 800 °C. Para todas muestras estudiadas, la infiltración se logró únicamente en las capas superficiales, lo que nos dice que la afinidad buscada entre la aleación de magnesio AZ91E y en Si_3N_4 es lograda desde temperaturas de 650 °C.

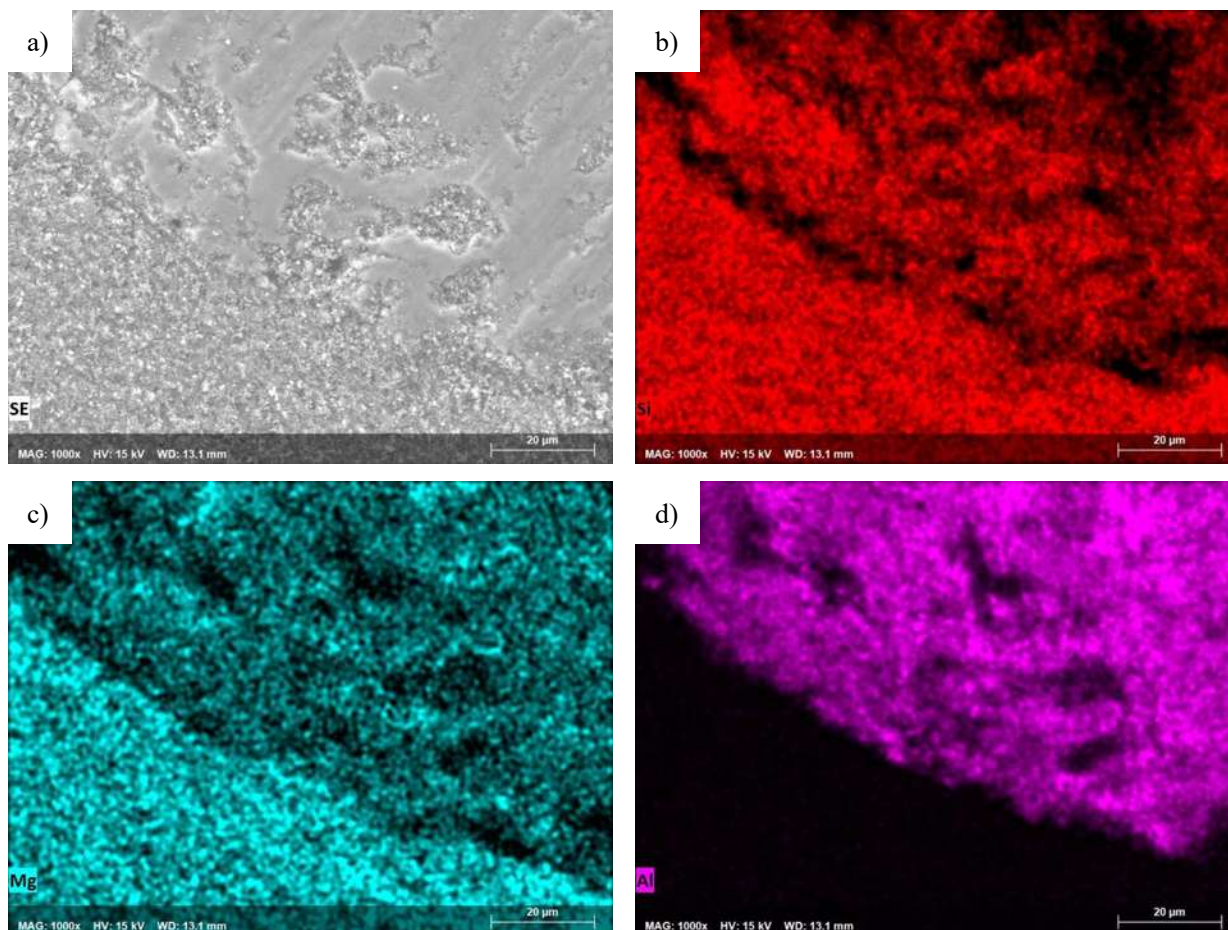


Figura 4.61. Micrografías y mapeos de los compuestos infiltrados a 850 °C de la aleación AZ91E en Si_3N_4 ($\alpha+\beta$) oxidados a 1200 °C por 30 minutos, a) 5000x, b) mapeo de silicio, c) mapeo de magnesio, d) mapeo de aluminio.

El remanente de magnesio encontrado en temperaturas bajas fue caracterizado estructural y morfológicamente. La caracterización estructural se muestra en la figura 4.62 donde los picos detectados están completamente vinculados al óxido de magnesio MgO periclase, identificado con la tarjeta 00-045-0946. La oxidación de magnesio no debería de ocurrir ya que el proceso de infiltración se realizó bajo atmósfera controlada de argón de alta pureza. Evidenciando dos factores que logran que esto suceda, por un lado, se encuentra que sea gracias a impurezas dentro del gas de argón, a pesar de ser mínimo su contenido y, por otro lado, el contenido de oxígeno en la capa superficial oxidada del nitruro de silicio. La pureza del argón es importante durante la infiltración.

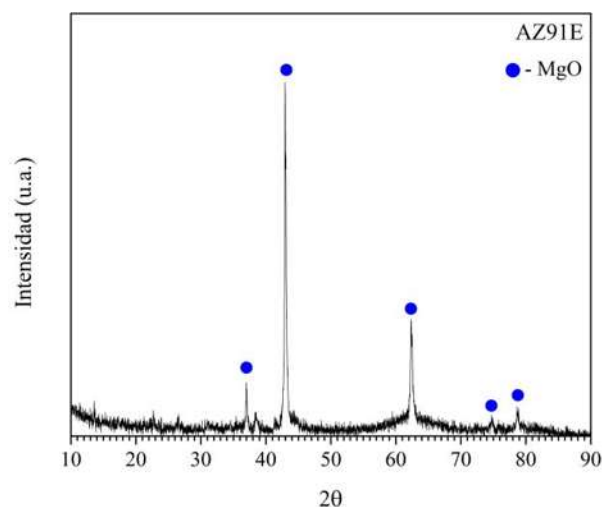
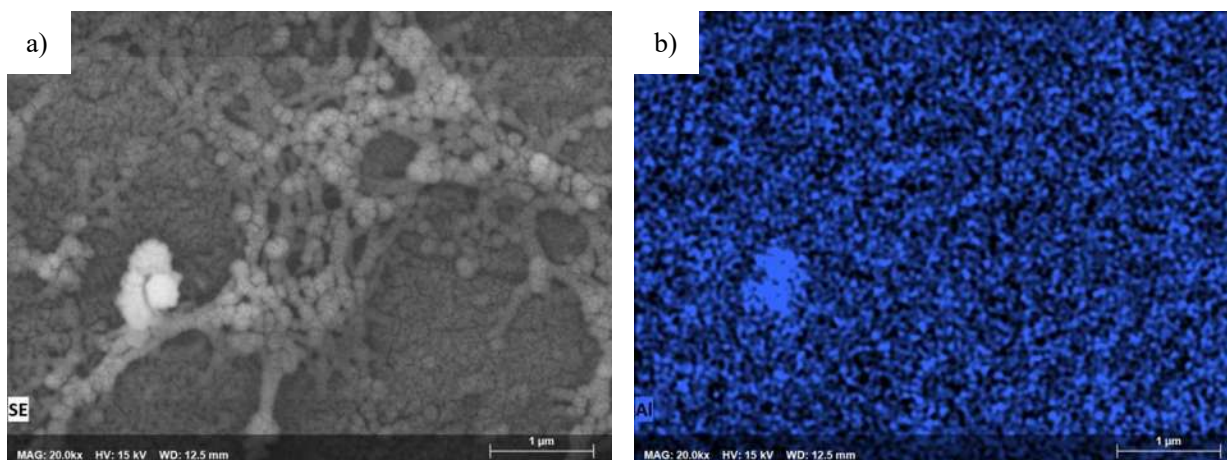


Figura 4.62. Patrón de difracción de rayos x del remanente de infiltración.

En cuanto a la caracterización morfológica y mapeos químicos realizados al remanente de infiltración, se muestra en la figura 4.63. En los mapeos se identificó que no solo se encuentra conformado por óxido de magnesio MgO, además se encontró aleación remanente que no logró ser fundida. Adicional a esto, el tipo de solidificación encontrado a temperaturas bajas concuerda con la aleación sin fundir, la cual formó esta estructura reticular, la cual como se observa en los mapeos, está conformada principalmente de aluminio, con su respectiva pasivación como Al_2O_3 .



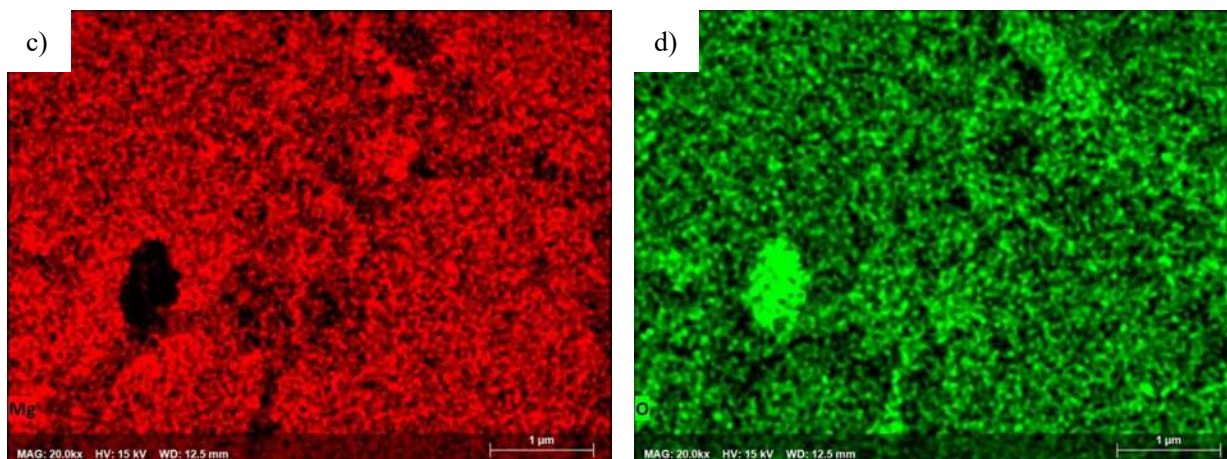


Figura 4.63. Micrografías y mapeos del remanente de infiltración, a) 20000x, b) mapeo de aluminio, c) mapeo de magnesio, d) mapeo de oxígeno.

En conclusión, se encontró que, a todas las temperaturas infiltradas, existe la evidencia de infiltración desde los 650 °C, proceso que no sería posible sin la oxidación pasiva del nitruro de silicio, como se ha estudiado anteriormente [56–58]. Por otro lado, se identificó que temperaturas superiores a los 850 °C, la aleación es propensa a evaporación, principalmente del elemento zinc, además de encontrar defectos importantes, como el arrastre de la aleación, que afectarán las propiedades mecánicas del material compuesto final. Obteniendo finalmente que a los 800 °C, se logra una infiltración homogénea de la aleación AZ91E, por lo menos en las capas superficiales del compacto poroso además de ser una temperatura relativamente baja para procesos de infiltración, ya que por lo general se utiliza de 900 °C en adelante [31].

Una de las revisiones más recientes de materiales compuestos matriz magnesio, solo incluye procesos de fabricación como lo son el “squeeze casting”, “stir casting” y metalurgia de polvos, ya que el proceso de infiltración espontánea no ha sido explotado a profundidad por las limitaciones de mojado que presenta, solo en algunos sistemas es posible esto, como en el caso del nitruro de aluminio [31,94]. Por lo que algún procedimiento novedoso en estos sistemas como lo es la infiltración espontánea para la producción de materiales compuestos ligeros base magnesio, son una apuesta fuerte en los últimos años.

Procesos como “squeeze casting” tiene desventajas como es el excesivo control de la presión, para evitar el flujo turbulento del magnesio, que incluso puede generar atrapamiento de gas y oxidación del magnesio. En el caso del “stir casting” se tiene la dificultad de obtener una distribución

homogénea del refuerzo en la matriz, la posible segregación de las partículas y gases e inclusiones indeseadas, pueden quedar atrapadas durante el proceso. Y la principal limitante de usar metalurgia de polvos es que se necesita la aleación en polvo, que en ocasiones es incluso más cara que la aleación en colada y solidificada en lingote [94]. Esto sin tomar en cuenta la limitada accesibilidad a la aleación debido a las normas actuales que denominan las aleaciones de magnesio en polvo como material sometido a regulación [95].

La baja profundidad de infiltración obtenida, se relacionó con un bajo contenido de oxidación en zonas centrales en los compactos porosos oxidados durante 30 minutos. No obstante, se comprobó que la capa de SiO_2 superficial beneficia el mojado de la aleación AZ91E, comprobando la afinidad con el magnesio encontrada en la literatura [62–64]. Por tal motivo se prepararon muestras para ensayos adicionales y reevaluar el avance de oxidación al aumentar el tiempo de permanencia y por ende la tasa de oxidación final.

4.6. Reoxidación pasiva del nitruro de silicio.

Se evaluó la reoxidación de compactos de nitruro de silicio con el fin de identificar el cambio en tortuosidad y profundidad de oxidación de los compactos obtenidos para obtener una infiltración completa y fabricación de los compuestos AZ91E/ Si_3N_4 . Se prepararon compactos porosos con un diámetro de 9.98 mm, y una altura estimada de 3 mm. Con estas dimensiones, se tiene que el peso en masa de nitruro de silicio necesario para obtener un promedio de 50 % de densificación de los compactos porosos es necesario 0.3724 g de nitruro de silicio y 0.215 g de aleación. Como datos iniciales a resaltar en el presente análisis se tiene los porcentajes de pérdida de peso al realizar la compactación y la ganancia de masa obtenida después de la oxidación a 1200 °C durante 30 minutos, mostrados en la tabla 4.8. La infiltración en los casos de oxidación a 1200 °C por 30 min, para el caso del Si_3N_4 (α) y Si_3N_4 ($\alpha+\beta$) fue de alrededor del 11.14 al 15.17 % y del 10.42 al 11.28 %, en porcentaje en peso, respectivamente.

Tabla 4.8. Peso de las muestras en polvo, después de la compactación y posterior a la oxidación de Si_3N_4 oxidados a 1200 °C por 30 min.

	Polvo (g)	Compactación (g)	Perdida (g)	%	Oxidado (g)	Ganancia (g)	%
(α)	0.3841	0.3734	0.0107	2.78	0.3995	0.0261	0.93
	0.3843	0.3747	0.0096	2.49	0.3991	0.0244	0.97
	0.3845	0.3725	0.012	3.12	0.4001	0.0276	0.88
	0.3846	0.3738	0.0108	2.80	0.4005	0.0267	0.95
	0.3841	0.3732	0.0109	2.83	0.4007	0.0275	0.96
	Polvo (g)	Compactación (g)	Perdida (g)	%	Oxidado (g)	Ganancia (g)	%
($\alpha+\beta$)	0.3841	0.3659	0.0182	4.73	0.3741	0.0082	0.17
	0.3841	0.3682	0.0159	4.13	0.3776	0.0094	0.22
	0.3841	0.3691	0.015	3.90	0.3788	0.0097	0.24
	0.3845	0.3603	0.0242	6.29	0.3662	0.0059	0.09
	0.3847	0.3672	0.0175	4.54	0.376	0.0088	0.19

Posteriormente se realizó el análisis de oxidación a 1200 °C, pero con diferentes tiempos de oxidación, 1 y 2 horas, re-oxidación de compactos (oxi. 30 min) por 1 hora, 2 horas. Para evaluar el avance de oxidación en cuanto a profundidad que se puede lograr con los tiempos mencionados y propiciar el aumento de la profundidad de infiltración de la aleación AZ91E. Se reajustó la presión de compactación para ambos tipos de nitruro de silicio, ya que debido al cambio de dimensiones de los compactos porosos, a la presión utilizada de 128 MPa, se detectó la formación del “end-capping” después de la oxidación [72]. El ajuste quedo para el Si_3N_4 (α) y Si_3N_4 ($\alpha+\beta$), de 101 y 88 MPa, respectivamente. Lo que al pasarlo a toneladas de prensado da como resultado cargas de 0.8 y 0.7 toneladas, respectivamente.

Los datos de ganancia de masa en porcentaje de los 12 compactos por cada tipo de muestra de nitruro de silicio, se tabularon y se muestran en la tabla 4.9. Los resultados muestran que el aumento en el tiempo de oxidación, la ganancia masa en porcentaje, aumenta con el tiempo, caso que no se aprecia en gran medida en los resultados de re-oxidación ya que la ganancia de masa con respecto a un compacto previamente oxidado es baja. En cuanto a los porcentajes obtenidos, se comprueba lo discutido con anterioridad, que el Si_3N_4 ($\alpha+\beta$) logra una oxidación menor en comparación con el Si_3N_4 (α), lo que comprueba que el contenido de β disminuye la cinética de oxidación y por ende el porcentaje de oxidación superficial.

Tabla 4.9. Peso de las muestras en polvo, después de la compactación, la posterior oxidación y re-oxidación de Si₃N₄ oxidados a diferentes tiempos.

	Polvo (g)	Compactación (g)	Perdida (g)	%	Oxidado (g)	Ganancia (g)	%	Tiempo (h)
(a)	0.384	0.3738	0.0102	2.65	0.4039	0.0301	8.05	1
	0.3847	0.3742	0.0105	2.72	0.4007	0.0265	7.08	
	0.3843	0.3732	0.0111	2.88	0.4058	0.0326	8.73	
	0.3846	0.3742	0.0104	2.70	0.4052	0.031	8.28	
	0.3847	0.3739	0.0108	2.80	0.4059	0.032	8.55	2
	0.3844	0.374	0.0104	2.70	0.4043	0.0303	8.10	
	0.3846	0.3725	0.0121	3.14	0.4125	0.04	10.73	
	0.3847	0.3728	0.0119	3.09	0.4144	0.0416	11.15	
	Oxi. 30 min (re-oxidación)	0.4005			0.4173	0.0168	4.19	1
		0.4007			0.4171	0.0164	4.09	
		0.4047			0.4238	0.0191	4.71	2
		0.4046			0.4286	0.024	5.93	
	Polvo (g)	Compactación (g)	Perdida (g)	%	Oxidado (g)	Ganancia (g)	%	Tiempo (h)
(a+b)	0.3848	0.3648	0.02	5.19	Muestra dañada			1
	0.3847	0.3674	0.0173	4.49	0.3852	0.0178	4.84	
	0.3843	0.3672	0.0171	4.44	0.3873	0.0201	5.47	
	0.3845	0.3707	0.0138	3.58	0.3902	0.0195	5.26	
	0.3845	0.3675	0.017	4.42	0.3856	0.0181	4.92	2
	0.3842	0.3689	0.0153	3.98	0.3873	0.0184	4.98	
	0.3856	0.3691	0.0165	4.27	0.392	0.0229	6.20	
	0.3849	0.368	0.0169	4.39	0.3901	0.0221	6.01	
	Oxi. 30 min (re-oxidación)	0.3662			0.3779	0.0117	3.19	1
		0.376			0.3897	0.0137	3.64	
		0.3933			0.4023	0.009	2.28	2
		0.3905			0.4043	0.0138	3.53	

En las muestras oxidadas por una y dos horas de oxidación, las primeras dos muestras de cada caso se colocaron en el horno de forma vertical y las consiguientes dos muestras se colocaron horizontalmente, para evaluar si el área de ingreso del oxígeno tiende a afectar la entrada del gas. Resultando que en las muestras colocadas horizontalmente se logró una mayor tasa de ganancia de masa, debido a que las caras laterales del compacto poroso, al ser las que se encuentran en contacto con las caras del dado de compactación, son zonas de mayor densificación, disminuyendo la tasa de ganancia de masa y la penetración de oxígeno.

Posteriormente se caracterizaron las muestras mediante microscopía electrónica de barrido, con el fin de evaluar la oxidación a lo largo de las muestras oxidadas. Se descartaron los mapeos químicos

en este caso, ya que la morfología de los cuellos entre partículas es suficiente para evaluar el avance de la oxidación. Las muestras de Si_3N_4 (α), oxidadas a 1200°C con las siguientes condiciones de tiempo: 30 minutos, 1 hora, re-oxidación 1 hora y oxidado por 2 horas, se muestran en las figuras 4.65, 4.66, 4.67 y 4.68, respectivamente. En la figura 4.64 se muestra un esquema de la caracterización realizada a los compactos porosos oxidados y re-oxidados, para evaluar la profundidad alcanzada por el frente de oxidación. Para las figuras desde la 4.65 a la 4.74. En las figuras los incisos a) y f) representan la superficie y el centro, respectivamente, observados a 10,000 aumentos. Y los incisos b), c), d) y e) son micrografías tomadas a 2,000 aumentos desde la superficie al centro.

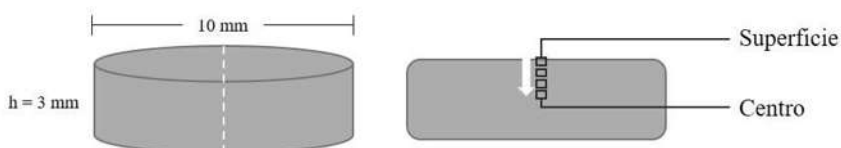


Figura 4.64. Caracterización del gradiente de oxidación mediante microscopía electrónica de barrido a los compactos porosos oxidados y re-oxidados.

En todos los casos la oxidación interna es relativamente baja, muy diferente a las primeras capas de profundidad, con la respectiva formación de cuellos en las primeras capas y un avance progresivo y disminuyendo conforme avanza el frente de oxidación. Los resultados obtenidos están relacionados con el oxígeno que no es capaz de llegar a las zonas centrales de los compactos porosos. Destacando dos fenómenos a destacar del proceso de oxidación de compactos, el control del flujo del oxígeno y la densificación de las capas superficiales de los compactos.

Es importante destacar que el proceso de infiltración espontánea es un proceso de bajo costo, debido a que se puede llevar a cabo en una amplia variedad de hornos, capaz de alcanzar los 1200°C y mantener la temperatura, además de no requerir aditamentos adicionales para el flujo del gas. Si se busca un aumento en el flujo del gas, esto incrementaría los costos de oxidación pasiva e incluso la atmosfera podría llegar a sobre saturarse y promover un aumento en la cinética de oxidación superficial, resultando en una mayor densificación superficial, llevando a un resultado similar, con una nula oxidación en el centro de los compactos, y limitando la entrada de oxígeno.

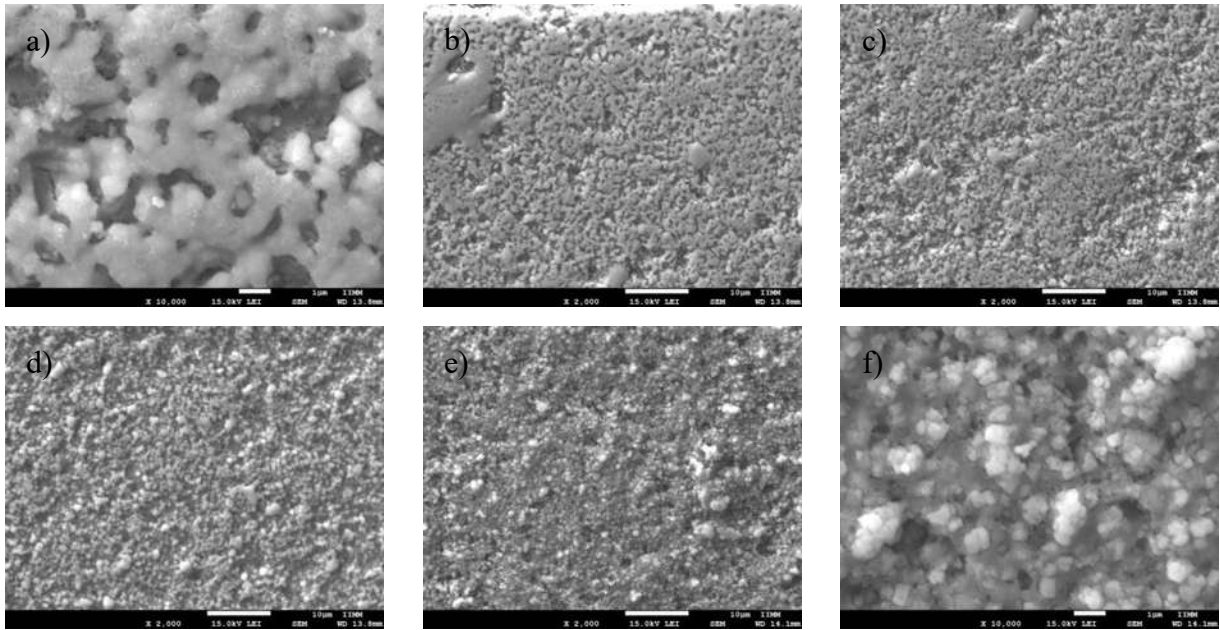


Figura 4.65. Micrografías de los compactos oxidados de Si_3N_4 (α) a 1200 °C por 30 minutos, en orden progresivo de profundidad; a) y f) 10000x superficie y centro, respectivamente; b) - e) 2000x, de la superficie al centro.

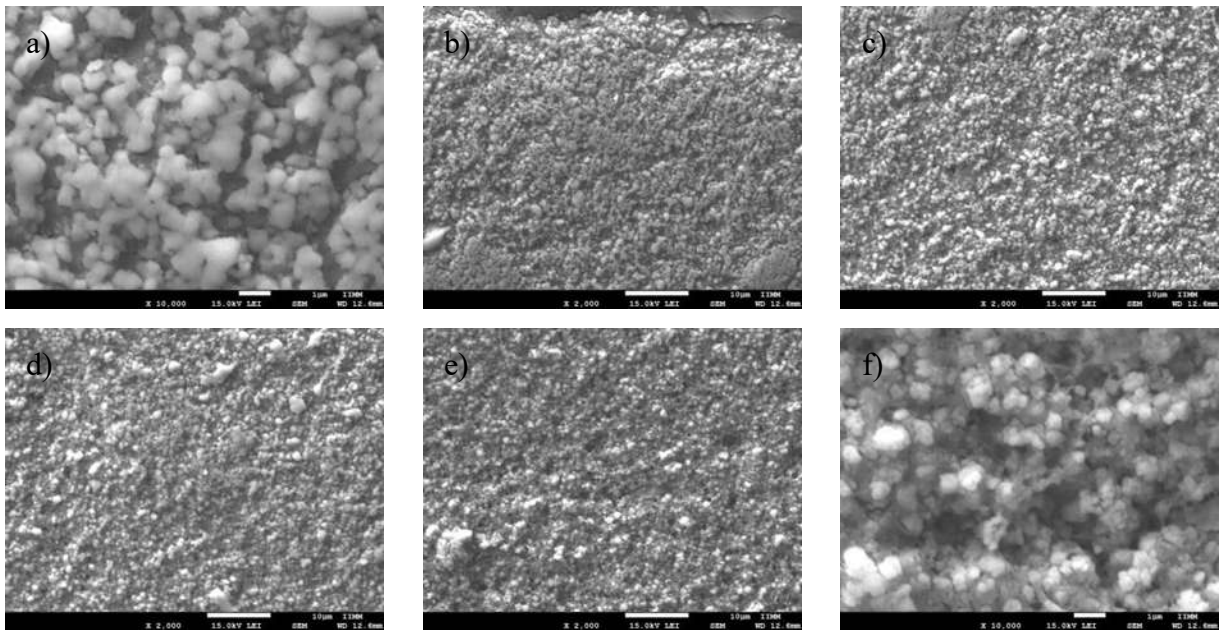


Figura 4.66. Micrografías de los compactos oxidados de Si_3N_4 (α) a 1200 °C por 1 hora, en orden progresivo de profundidad; a) y f) 10000x superficie y centro, respectivamente; b) - e) 2000x, de la superficie al centro.

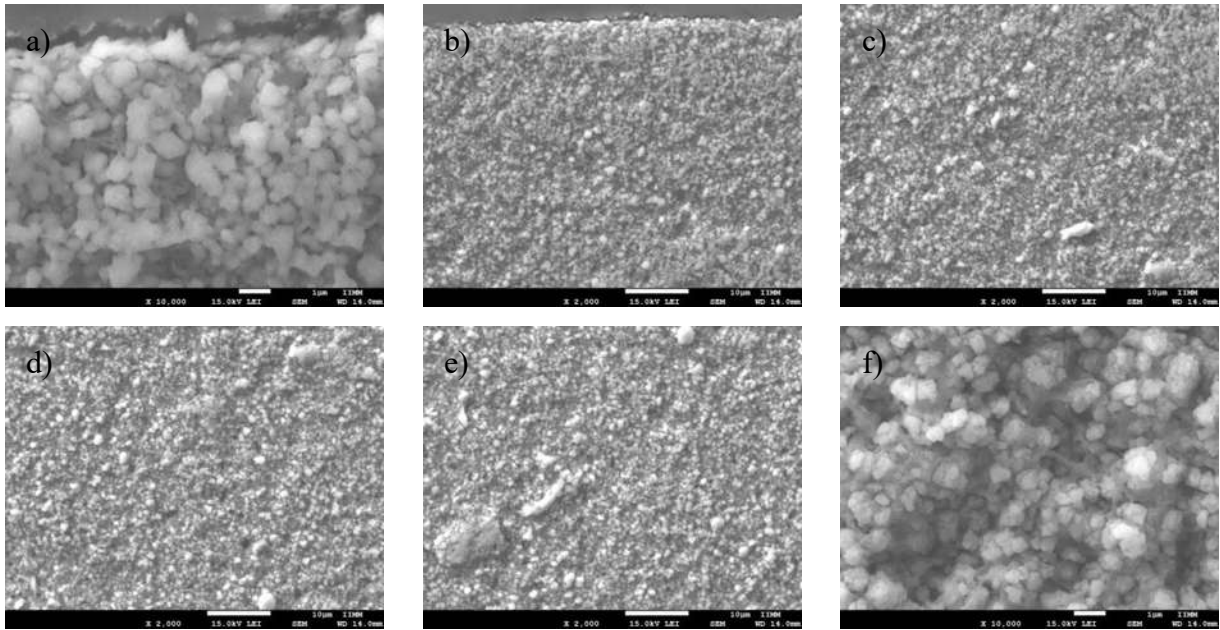


Figura 4.67. Micrografías de los compactos re-oxidados de Si_3N_4 (α) a 1200 °C por 1 hora, en orden progresivo de profundidad; a) y f) 10000x superficie y centro, respectivamente; b) - e) 2000x, de la superficie al centro.

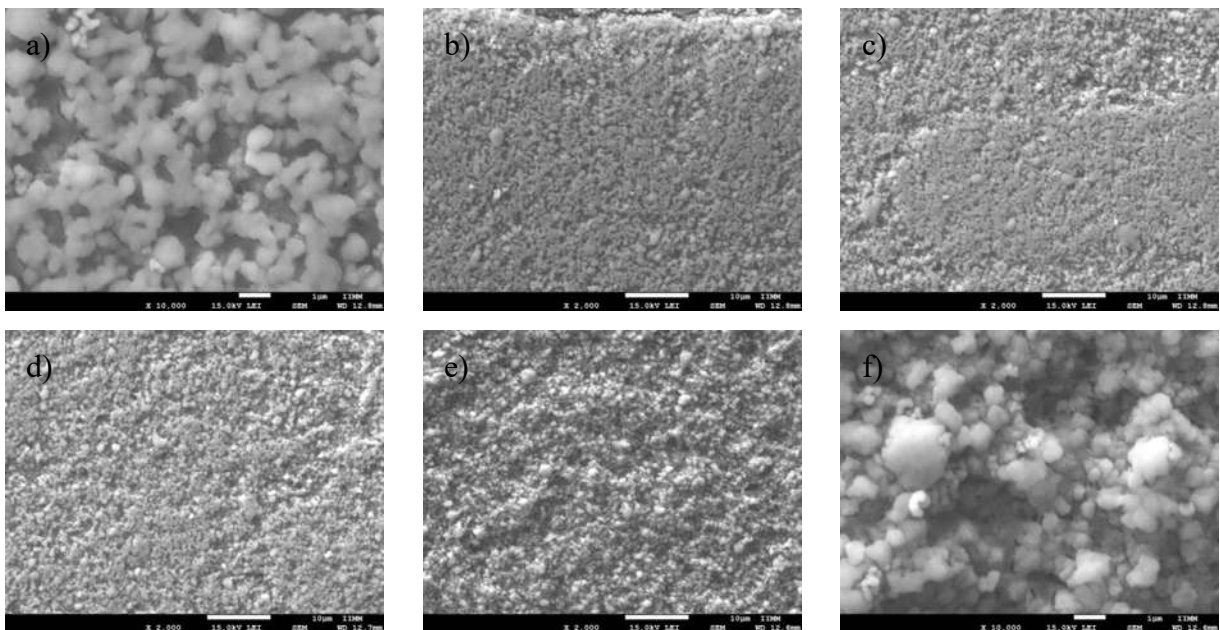


Figura 4.68. Micrografías de los compactos oxidados de Si_3N_4 (α) a 1200 °C por 2 hora, en orden progresivo de profundidad; a) y f) 10000x superficie y centro, respectivamente; b) - e) 2000x, de la superficie al centro.

La baja oxidación en las zonas centrales de las muestras nos confirma que hay un nulo avance del oxígeno en dichas zonas, que como se observa en las imágenes, la porosidad se va reduciendo en las capas superficiales conforme aumenta el tiempo de oxidación para todos los casos. Por otro lado, en los perfiles obtenidos de re-oxidación, el avance es menor, incluso disminuyendo la profundidad de la de oxidación y cerrando la porosidad superficial en las caras de la muestra. Otra desventaja de la re-oxidación es que al estar presentes ambas capas el Si_3N_4 y el SiO_2 , es posible que se esté promoviendo la formación de oxinitruro de silicio, ya que el aumento de la temperatura y el contacto de ambas capas promueven su formación de acuerdo a otros autores [41].

En el caso del Si_3N_4 ($\alpha+\beta$), resultados que se muestran con la siguiente distribución: 30 minutos, 1 hora, re-oxidación 1 hora, 2 horas y re-oxidación 2 horas, se muestran en las figuras 4.69, 4.70, 4.71, 4.72 y 4.73, respectivamente. A bajos tiempos de oxidación la porosidad no se ve afectada en las capas superficiales, pero como en el caso anterior, la oxidación no llega a las zonas centrales de las muestras. Además, también se observó que al aumentar el tiempo de oxidación la porosidad en capas superficiales disminuye en mayor proporción que lo observado en las muestras de Si_3N_4 (α), esto tiene que ver con la densificación de la capa de SiO_2 superficial.

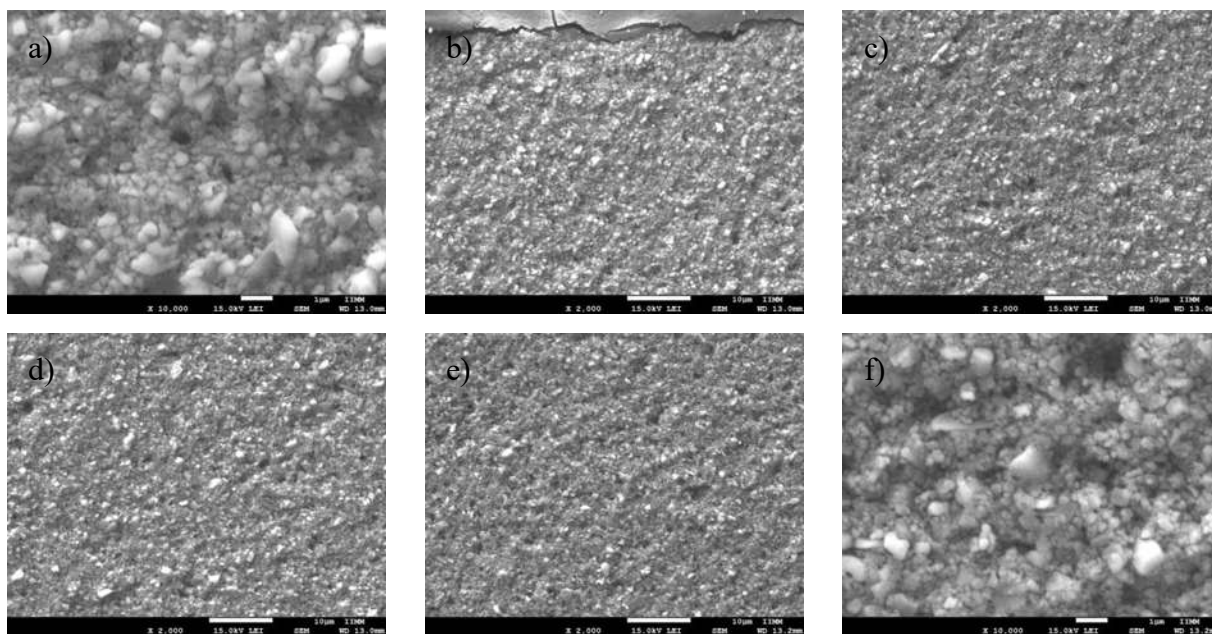


Figura 4.69. Micrografías de los compactos oxidados de Si_3N_4 ($\alpha+\beta$) a 1200 °C por 30 min, en orden progresivo de profundidad; a) y f) 10000x superficie y centro, respectivamente; b) - e) 2000x, de la superficie al centro.

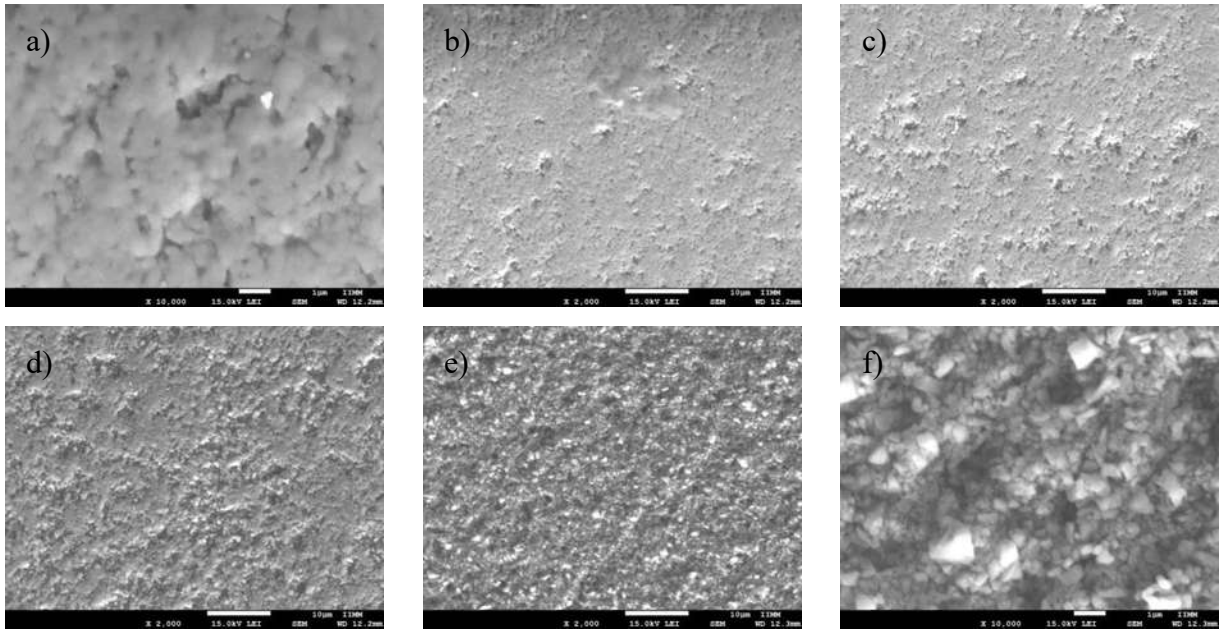


Figura 4.70. Micrografías de los compactos oxidados de Si_3N_4 ($\alpha+\beta$) a 1200 °C por 1 hora, en orden progresivo de profundidad; a) y f) 10000x superficie y centro, respectivamente; b) - e) 2000x, de la superficie al centro.

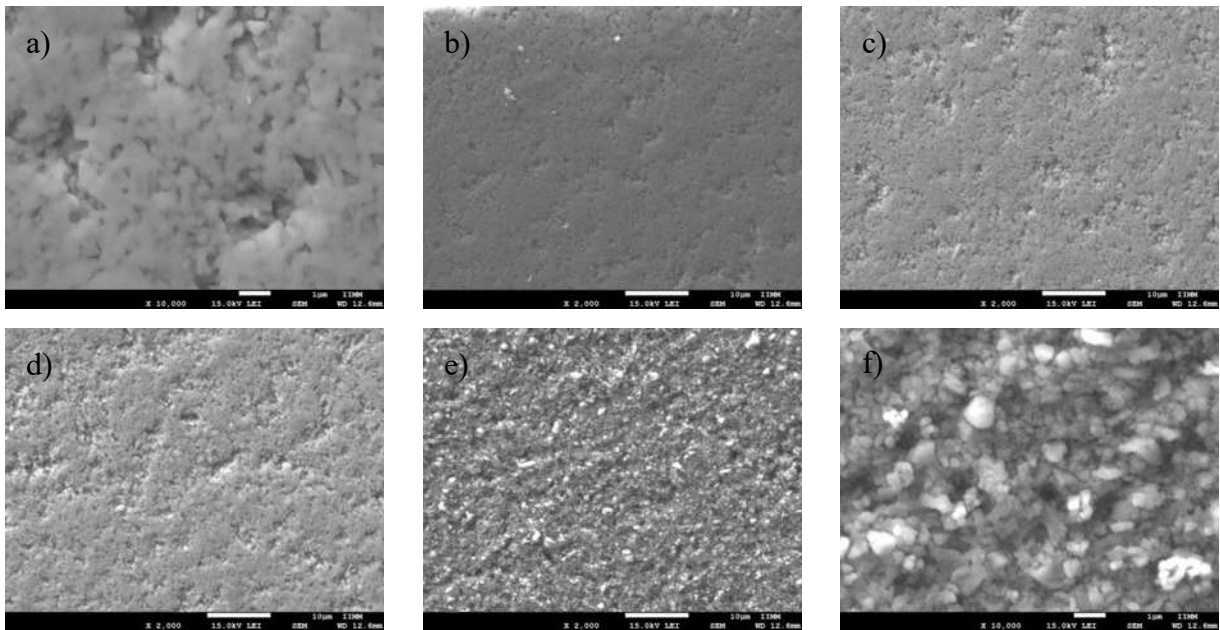


Figura 4.71. Micrografías de los compactos re-oxidados de Si_3N_4 ($\alpha+\beta$) a 1200 °C por 1 hora, en orden progresivo de profundidad; a) y f) 10000x superficie y centro, respectivamente; b) - e) 2000x, de la superficie al centro.

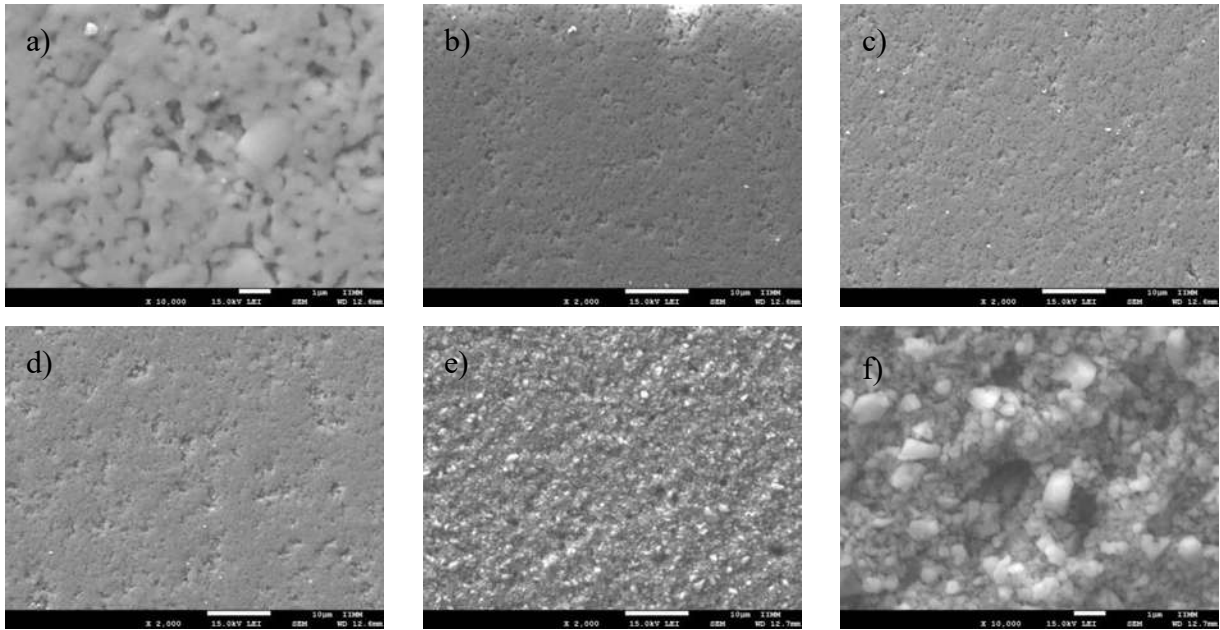


Figura 4.72. Micrografías de los compactos oxidados de Si_3N_4 ($\alpha+\beta$) a 1200 °C por 2 horas, en orden progresivo de profundidad; a) y f) 10000x superficie y centro, respectivamente; b) - e) 2000x, de la superficie al centro.

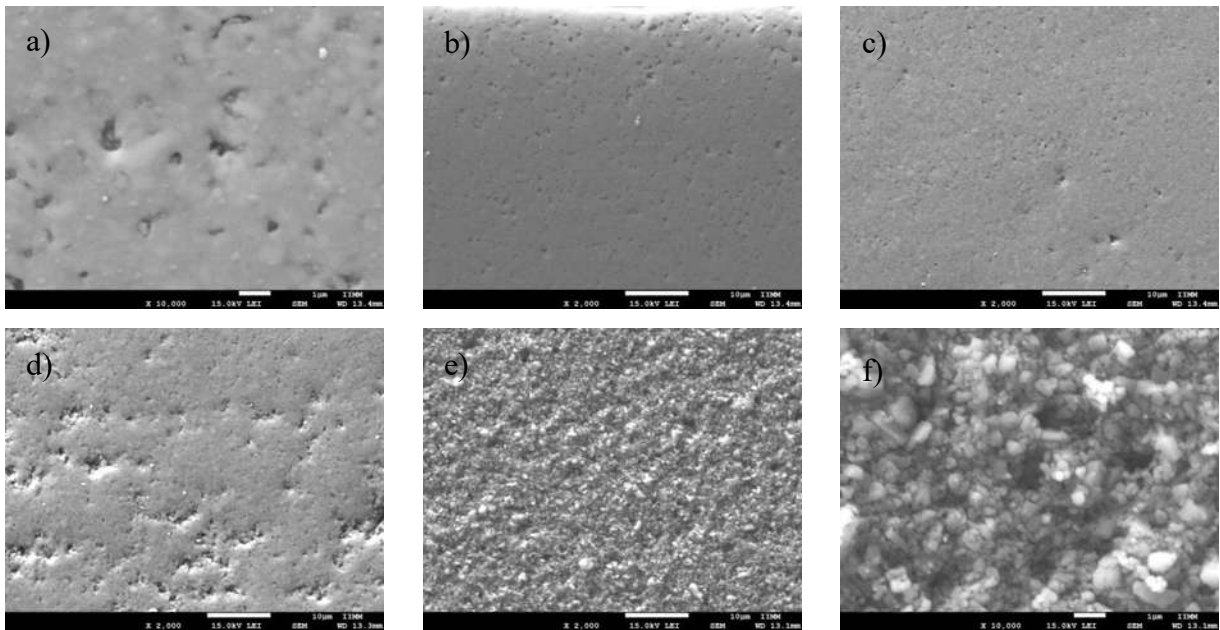
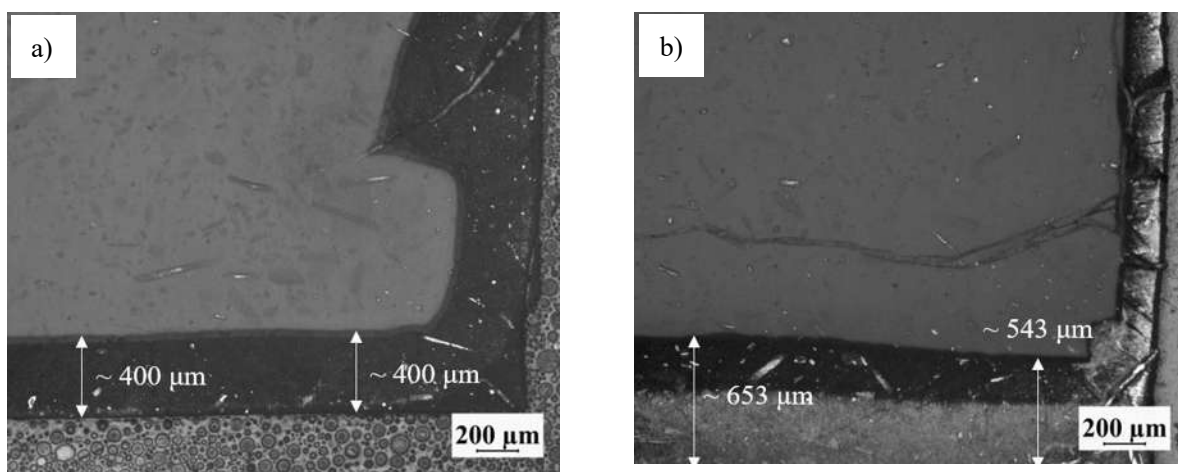


Figura 4.73. Micrografías de los compactos re-oxidados de Si_3N_4 ($\alpha+\beta$) a 1200 °C por 2 horas, en orden progresivo de profundidad; a) y f) 10000x superficie y centro, respectivamente; b) - e) 2000x, de la superficie al centro.

De acuerdo a lo observado, las zonas centrales del Si_3N_4 ($\alpha+\beta$), no son alcanzadas por el frente de oxidación, en este caso también se debe a la disminución de la porosidad superficial atribuido a la permanencia prolongada de oxidación. La tortuosidad del compacto poroso depende del tamaño de partícula, y el avance del oxígeno depende de la tortuosidad del compacto poroso. Lo que indica que, a mayor tamaño de partícula, mayor el diámetro de los poros y mayor es el avance del frente de oxidación. En el caso del Si_3N_4 ($\alpha+\beta$), el tamaño de partícula se encuentra entre los 400 a 600 nm, lo que limita el avance del oxígeno al aumentar el volumen de SiO_2 , limitando la profundidad de oxidación.

4.7. Infiltración de compactos de Si_3N_4 y evaluación de la re-oxidación.

Se realizaron infiltraciones para evaluar la profundidad de infiltración de la aleación para todos los casos discutidos anteriormente, y correlacionarlos con respecto a la profundidad de infiltración. Las micrografías tomadas mediante microscopía óptica para el Si_3N_4 (α), se muestran en la figura 4.74. Como se observa en las figuras, conforme aumenta el tiempo de oxidación la penetración de la aleación aumenta en el caso de 30 minutos y 1 hora de oxidación. Al aumentar el tiempo a dos horas de oxidación la penetración disminuye, esto debido a que el elevado tiempo durante la oxidación cierra porosidades que limitan el avance del frente de infiltración. En el caso de los sistemas re-oxidados, la distancia de infiltración aumenta con el aumento del tiempo de oxidación, no obstante, la formación de defectos es evidente, como lo son grietas y degradación de las caras superficiales de los compactos porosos, perdiendo la morfología inicial, incluso obteniendo remanentes no infiltrados de la aleación, debido al porosidad cerrada dentro de los compactos.



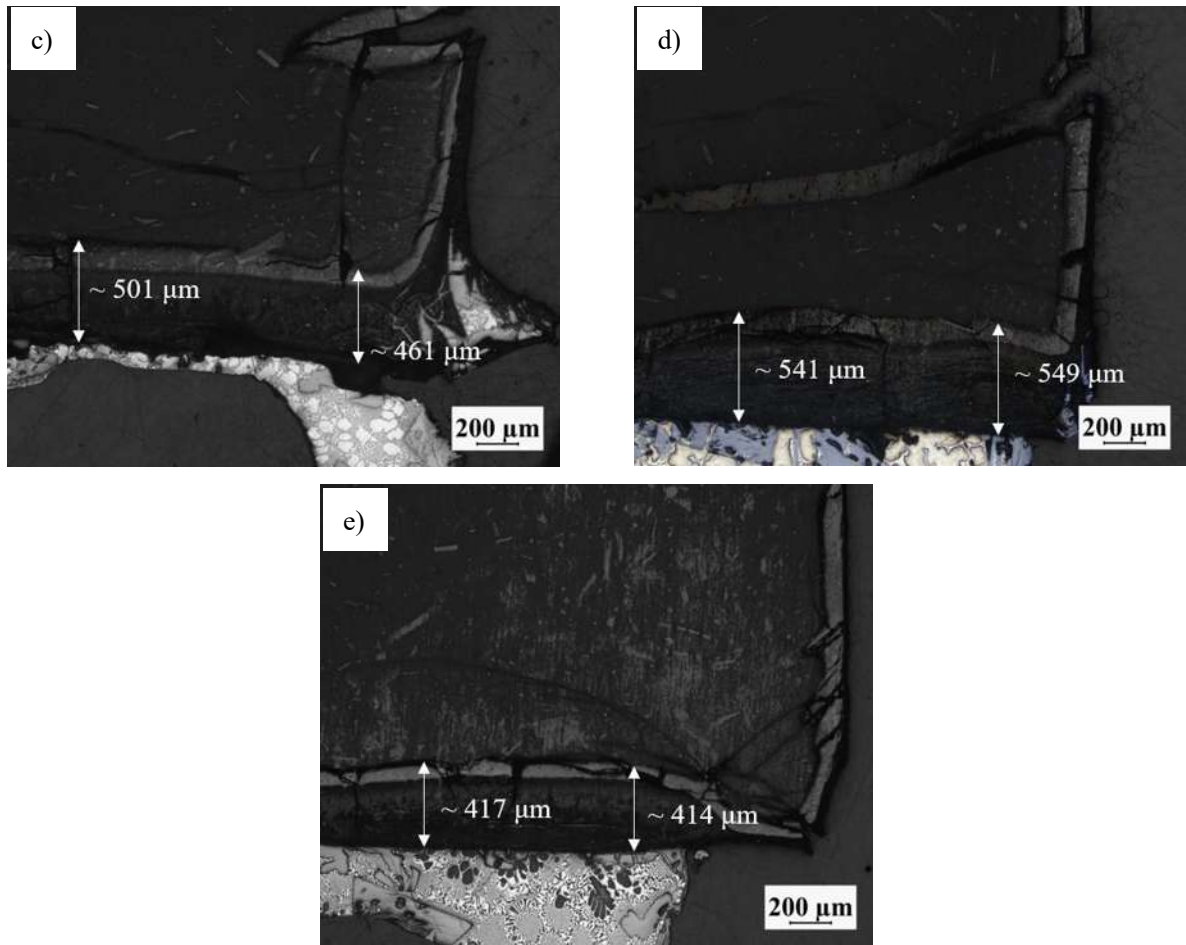


Figura 4.74. Micrografías a 5x de los compactos oxidados de Si_3N_4 (α) a 1200°C infiltrados a 800°C , en diferentes condiciones de oxidación, a) 30 min, b) 1 h, c) 1 h de re-oxidación, d) 2 h y e) 2 h de re-oxidación.

En cuanto al Si_3N_4 ($\alpha+\beta$), que se muestran en la figura 4.75 el comportamiento no es similar, ya que no hay un aumento evidente en cuanto a profundidad de infiltración. Incluso la infiltración en el caso de la muestra oxidada durante 30 minutos, es mucho más homogénea, que en resto de casos analizados. La formación de agrietamientos es evidente en los compactos re-oxidados y en el caso del tiempo de oxidación de 2 horas, lo que implica una distribución heterogénea de la aleación dentro del compacto de Si_3N_4 . La oxidación prolongada del compacto debilita su estructura y promueve la fractura. Durante la infiltración, la aleación de magnesio desplaza partículas de Si_3N_4 y propaga las grietas. Lo que implica que para el caso del Si_3N_4 ($\alpha+\beta$), un tiempo de oxidación de 30 minutos es suficiente para oxidar superficialmente las partículas y no promover la porosidad cerrada que limita el avance de la aleación.

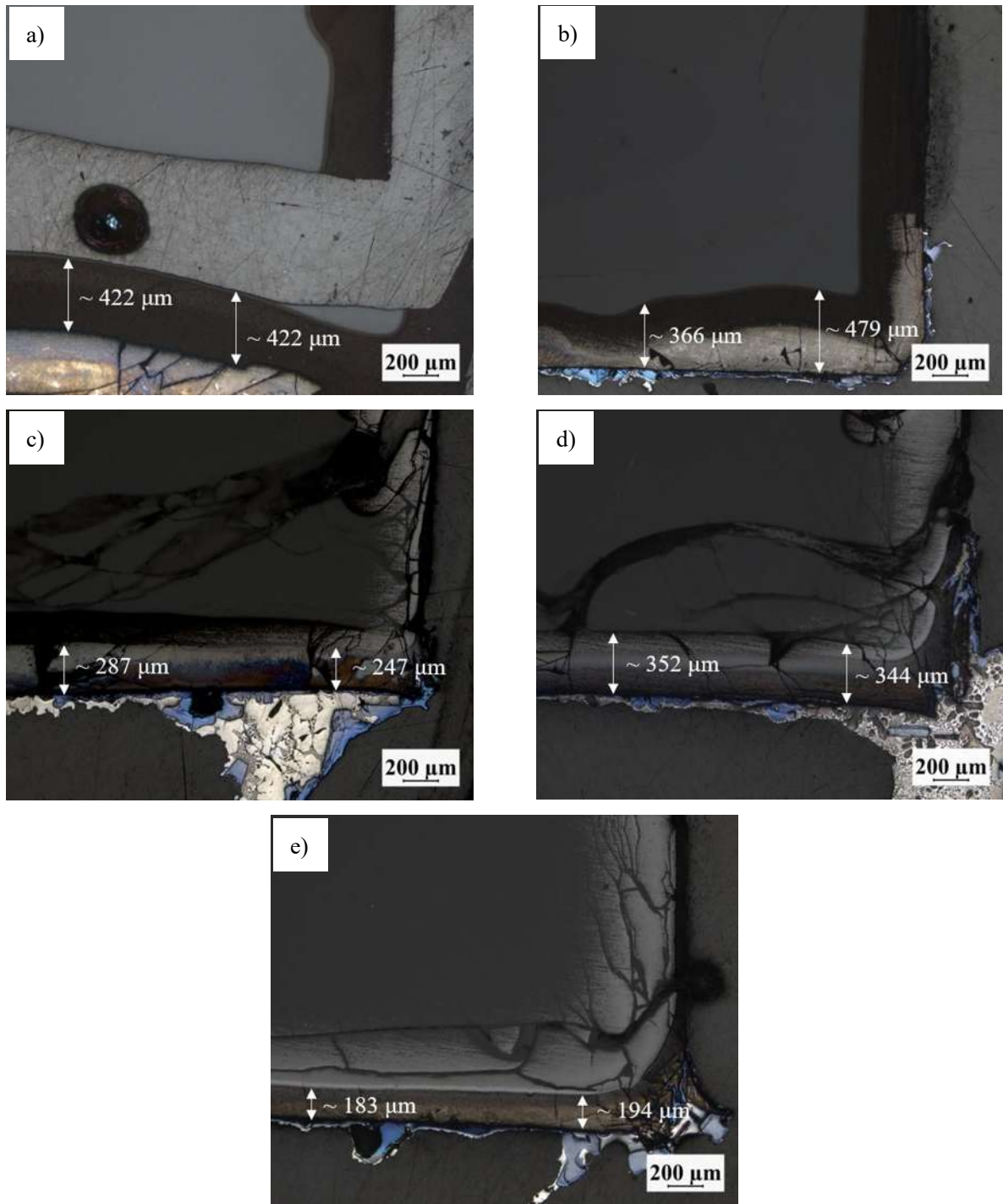


Figura 4.75. Micrografías a 5x de los compactos oxidados de Si₃N₄ (α+β) a 1200 °C infiltrados a 800 °C, en diferentes condiciones de oxidación, a) 30 min, b) 1 h, c) 1 h de re-oxidación, d) 2 h y e) 2 h de re-oxidación.

La infiltración para todos los casos analizados, no fue completa debido a la baja o nula oxidación lograda en las capas internas del material. Por lo que es necesaria la formación de canales de infiltración mediante otras técnicas, debido a la porosidad formada a raíz del tamaño de partícula utilizado que está entre los 400 y 600 nanómetros. Se ha observado en los diferentes experimentos realizados, de oxidación prolongada y re-oxidación a 1 y 2 horas de permanencia, el aumento del tiempo de permanencia de la oxidación pasiva a elevadas temperaturas y la re-oxidación de un compacto poroso de Si_3N_4 , no aumenta la profundidad de oxidación en los compactos porosos. Como fue observado de las figuras 4.65 a la 4.75. Para todos los casos, el aumento en el tiempo de oxidación, solo densifica las capas superficiales de los compactos porosos limitando la oxidación pasiva en la zona central de los compactos.

En conclusión, durante la oxidación pasiva de compactos porosos de nitruro de silicio, el oxígeno no penetra al centro de las muestras, a pesar de ser compactos de 9.98 mm de diámetro y una altura estimada de 3 mm con 30 minutos de permanencia a 1200 °C. Al aumentar el tiempo de permanencia en las primeras micras del compacto se promueve la densificación y el agrietamiento por los cambios estructurales del SiO_2 amorfo a SiO_2 cristalino. A pesar de la formación de cuellos durante la oxidación pasiva, el oxígeno es incapaz de llegar a las zonas centrales de las muestras, una posterior oxidación promueve la transformación de SiO_2 amorfo a $\alpha\text{-SiO}_2$ cuarzo y alrededor de los 870 °C una segunda transformación a $\alpha\text{-SiO}_2$ tridimita, lo que representa un cambio de densidad de 2.533 g/cm³ a 2.228 g/cm³ [54]. Lo que fragiliza los compactos porosos y limita la infiltración, promoviendo el agrietamiento de cuellos entre partículas y el arrastre de refuerzo por el metal líquido durante la infiltración.

Es imperativo lograr una oxidación completa de las partículas, para promover el mojado entre el refuerzo y la aleación, así como asegurar que el Mg no entre en contacto con el N y evitar la formación de fases espinela MgAl_2O_4 . Tales condiciones pueden mejorarse teniendo un tamaño de poro mayor, al utilizar elementos que formen canales de infiltración como sales o con la modificación del tamaño de partícula. A su vez es importante señalar que los resultados de oxidación pasiva de los polvos, obtenidos del estudio cinético de oxidación nos demuestran que en polvo las partículas son completamente oxidadas superficialmente con tan solo 30 minutos a 1200 °C. Lo que representa una ruta viable para la fabricación de compactos, con las partículas previamente oxidadas y así evitar procesos de recristalización y asegurar una infiltración completa.

4.8. Oxidación pasiva previa a la compactación y aumento del tamaño de poro.

La primera alternativa propuesta fue un cambio en el orden de los pasos para la fabricación de los compuestos AZ91E/Si₃N₄, en el cual el proceso de oxidación se realizó previo a la compactación de los polvos de Si₃N₄. Lo que implica la oxidación pasiva de las partículas, antes del compactado. Con esto se asegura de que todas las partículas del compacto poroso se encuentren oxidadas superficialmente, previo a la fabricación del compacto poroso. Y, por otro lado, formar una estructura porosa con la adición de sales de bicarbonato de amonio (NH₄HCO₃).

Se evaluó el grado de infiltración obtenido, mediante gravedad y capilaridad, con el fin de evaluar la mojabilidad y la viabilidad del proceso de infiltración espontánea, de acuerdo a la mejora del mojado obtenida por la oxidación pasiva del Si₃N₄. Uno de los experimentos consta de la oxidación pasiva de nitruro de silicio (α) y ($\alpha+\beta$) a 1200 °C durante 30 minutos en atmosfera de aire. Posteriormente se realiza la compactación a 88 MPa, de acuerdo a los resultados previamente obtenidos de densificación. Y finalmente se realizó la infiltración espontánea, con el arreglo de los materiales mostrados en la figura 4.76 realizado por gravedad y capilaridad, respectivamente.



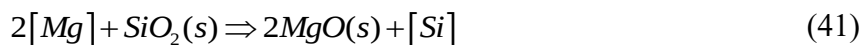
Figura 4.76. Disposición y acomodo de los materiales para el proceso de infiltración espontánea; a) gravedad y b) capilaridad.

Por otro lado, se propuso la utilización de sales de bicarbonato de amonio (NH₄HCO₃) capaces de degradarse a temperaturas bajas, premezclados con los polvos oxidados de Si₃N₄ antes de la compactación, que formen canales que sean utilizados después como porosidad interconectada para el proceso de infiltración espontánea. Se han utilizado sales de bicarbonato de amonio (NH₄HCO₃) en trabajos realizados en el grupo de trabajo, para la formación de porosidades en preformas porosas. Las sales tienen una densidad de 1.586 g/cm³, un punto de fusión de alrededor de los 41.9 °C y se volatiliza alrededor de los 60 °C. El proceso de mezclado de las sales de bicarbonato de amonio (NH₄HCO₃) se llevó a cabo posterior a la oxidación de los polvos de Si₃N₄ en una proporción de 15% en peso, que proporciona un 8% en volumen adicional al compacto poroso.

Finalmente, una infiltración a 800 °C durante 15 minutos, para su respectiva caracterización. Dichos canales promoverán el avance de la aleación de magnesio AZ91E, en las preformas porosas de Si₃N₄.

En la figura 4.77 y 4.79 se muestran las micrografías y análisis químico de los compuestos infiltrados, a los que se les adicionaron sales para promover la formación de porosidad interconectada. Estos compuestos fueron infiltrados por capilaridad, que evidencia el aumento de la mojabilidad entre la aleación de magnesio AZ91E y el Si₃N₄ oxidado. En la figura 4.77 se muestran las micrografías de los compuestos infiltrados, mostrando una infiltración completa del compuesto por capilaridad. Esto se refiere a que el metal líquido recorrió completamente el compacto poroso desde la parte inferior del compacto, hasta la superficie, debido a la mojabilidad lograda por la oxidación pasiva del nitruro de silicio, además del cambio en los pasos del proceso de infiltración.

Shi y Col [64], reportaron que el ángulo de contacto entre el SiO₂ y el Mg es de 56° a temperaturas de 700°C, y con el aumento de la temperatura a 800° el ángulo disminuye por debajo de los 30°C, inclusive puede llegar a valores menores a 10°. En el caso de las aleaciones de magnesio, como es el caso de la aleación AZ91E, dicho ángulo tiende a variar por el contenido de aluminio y zinc de la aleación. Sin embargo, la mojabilidad aumentó con respecto a las partículas de Si₃N₄ sin oxidar. Shi y Col [64], además encontraron que el contacto entre el SiO₂ y el Mg tiende a formar MgO que deja libre Si, el cual entra en solución con el metal líquido, propiciando la formación de Mg₂Si. Sin embargo, la solubilidad del Si en Mg presenta una solubilidad máxima de 5.7% atómico a 800 °C [64,96]. Las reacciones se muestran en las ecuaciones (41) y (42).



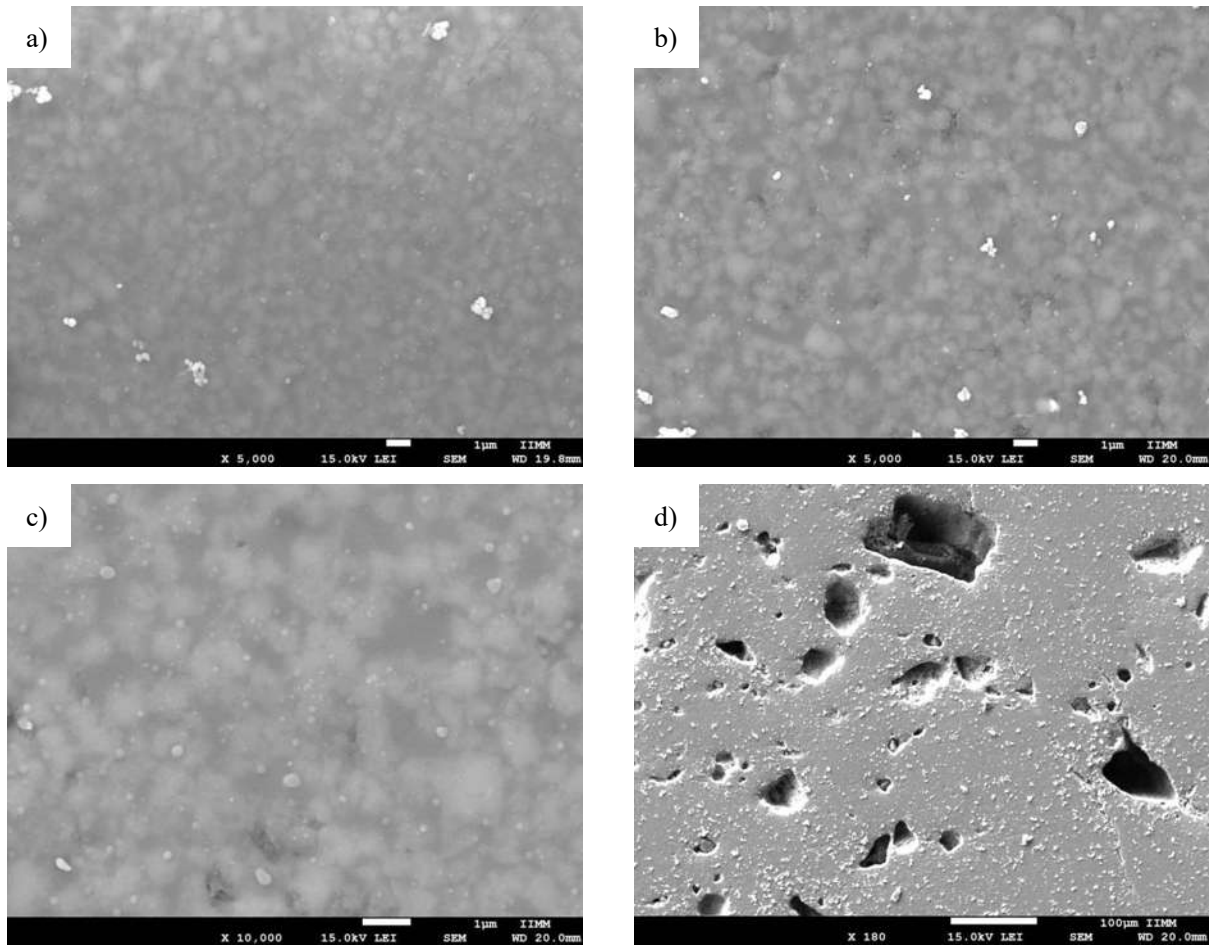


Figura 4.77. Micrografías de los compuestos infiltrados por capilaridad a 800°C de la aleación AZ91E en Si_3N_4 (α) oxidado y mezclados con sales de bicarbonato de amonio; a) y b) 5000x, c) 10000x, d) 180x.

No obstante, la interacción entre el Mg, Si y O es capaz de promover la formación de óxidos más complejos. En la figura 4.78 se muestra el diagrama de fase del sistema Mg-Si-O a 25 °C. Yuan y Col [97], reportan que adicional al oxido MgO_2 existe la posibilidad de formarse óxidos más complejos como: Mg_2SiO_4 y MgSiO_3 cuando interacciona el magnesio con el SiO_2 .

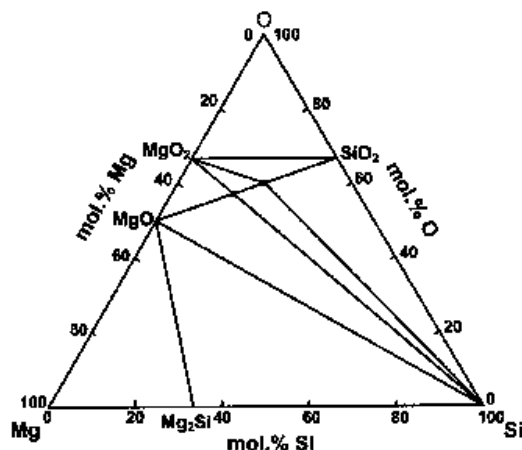


Figura 4.78. Diagrama de fase del sistema Mg-Si-O a temperatura ambiente [97].

Por otro lado, en la figura 4.77d se observó en gran medida porosidad residual, dejada por la degradación de las sales de bicarbonato de amonio a elevadas temperaturas. Durante la infiltración de la aleación de magnesio, las cavidades dejadas por el bicarbonato de amonio, no fueron llenadas por completo por la aleación, debido al modo de infiltración por capilaridad. No obstante, la infiltración fue exitosa donde la porosidad solo estaba formada por las partículas compactadas y no había presencia de las sales de bicarbonato de amonio. Otro punto negativo del mezclado con las sales de bicarbonato de amonio, es que el mezclado mecánico no garantiza una distribución homogénea de las sales (NH_4HCO_3). Algunas otras rutas de mezclado fueron descartadas, como la roto evaporación, debido a que el mezclado debe realizarse a temperaturas a las cuales se volatiliza el alcohol o el medio de mezclado, a la cual el (NH_4HCO_3) también se volatiliza. Por otra parte, la distribución de la aleación en las zonas donde no había sales de (NH_4HCO_3), caracterizada mediante EDS (espectroscopía de energía dispersiva), muestran una distribución homogénea del magnesio y aluminio de la aleación en el compuesto fabricado, como se muestra en la figura 4.79.

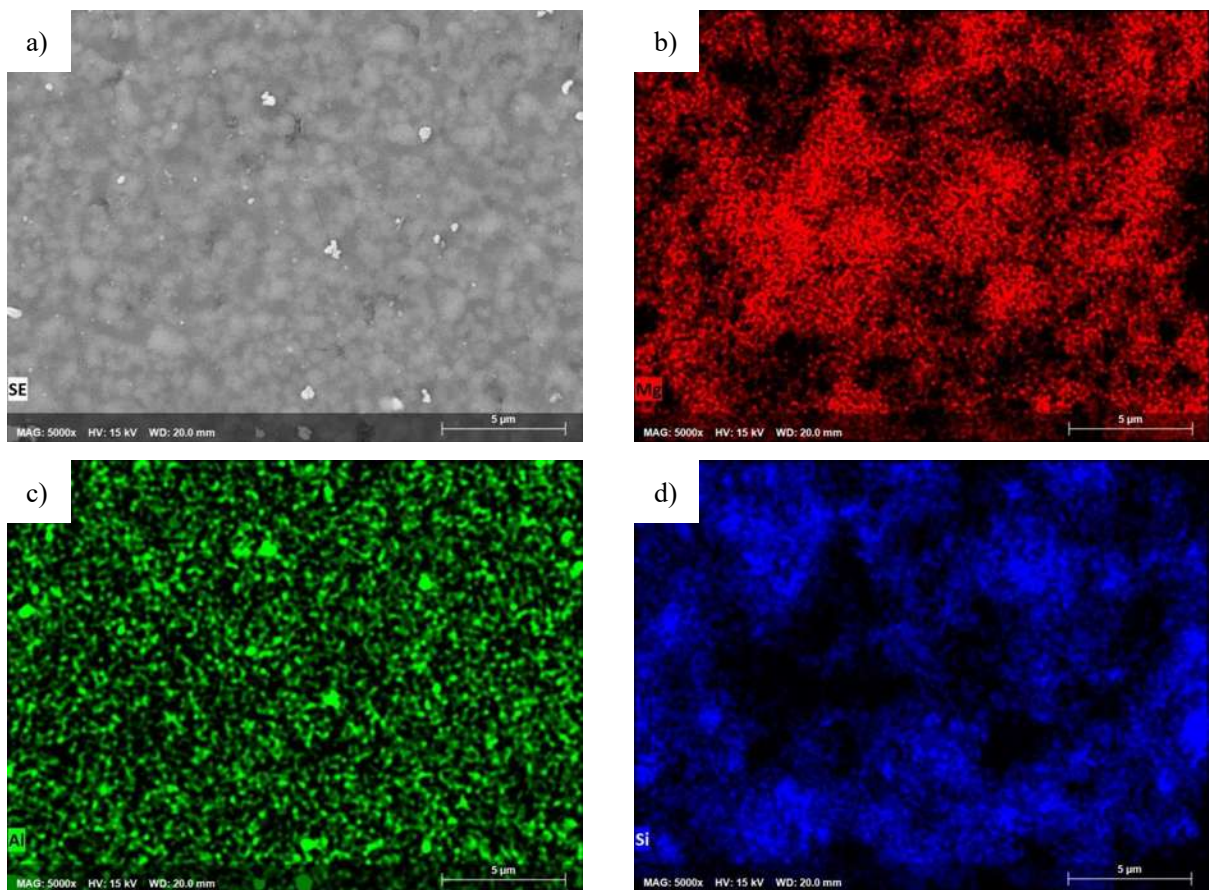


Figura 4.79. Micrografías y mapeos químicos de los compuestos infiltrados por capilaridad a 800°C de la aleación AZ91E en Si_3N_4 (α) oxidado y mezclados con sales de bicarbonato de amonio, a) 5000x, b) Mg, c) Al, d) Si.

La caracterización de la infiltración por capilaridad sin la adición de sales de bicarbonato de amonio se muestra en la figura 4.80. La infiltración del compacto poroso de Si_3N_4 fue completa, a diferencia de la muestra donde se utilizaron las sales, esto debido a que la infiltración se llevó a cabo únicamente en la porosidad formada por la compactación y la tortuosidad es lo suficientemente angosta para que el metal llenara por completo las cavidades del compacto poroso. Sin embargo, la probeta sufrió agrietamiento y presentó defectos macroscópicos debido a la relajación de esfuerzos de compactación durante la etapa de infiltración. Este tipo de agrietamientos se generan al no realizar un proceso de sinterizado o pre-sinterizado de los polvos posterior al compactado.

No obstante, estos defectos pueden ser suprimidos al modificar ahora las condiciones de infiltración o adicionando una etapa de pre-sinterizado a la fabricación del material compuesto AZ91E/ Si_3N_4 ,

debido a que hasta la fecha había sido posible la fabricación exitosa del material propuesto. Con estos resultados se puede indicar que la fabricación del compuesto AZ91E/Si₃N₄ con alto contenido de refuerzo, es posible fabricarlo mediante las condiciones propuestas.

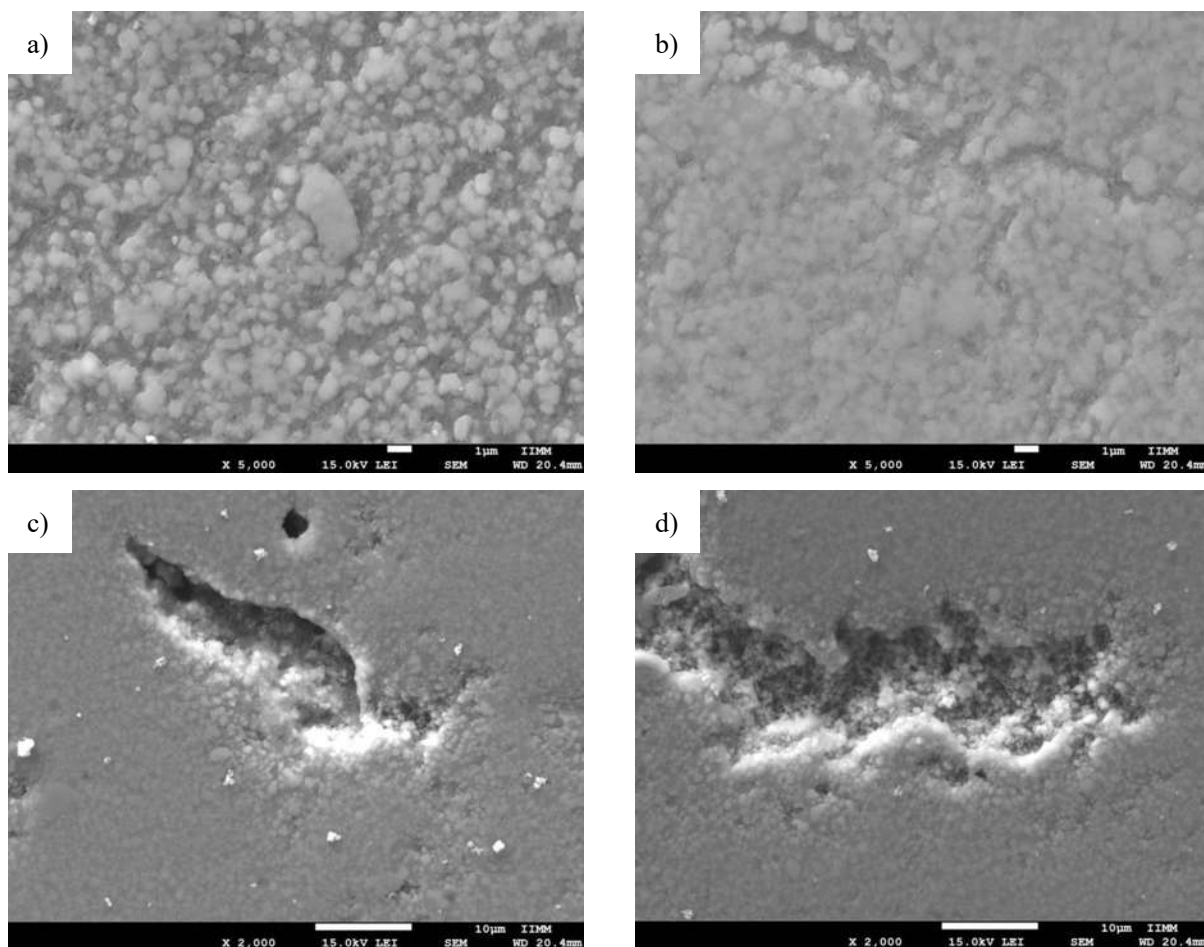


Figura 4.80. Micrografías de los compuestos infiltrados por capilaridad a 800°C de la aleación AZ91E en Si₃N₄ (α) oxidado; a) y b) 5000x, c) y d) 2000x.

La distribución elemental de la aleación, caracterizada mediante EDS se muestra en la figura 4.81. Tanto el magnesio como el aluminio se encuentran distribuidos homogéneamente a través del compuesto fabricado. Algunos mapeos muestran óxido de aluminio en algunas zonas, esto debido a que la formación de Al₂O₃ la cual es posible por el aluminio de la aleación y el oxígeno que se encuentra en la capa pasiva de SiO₂ de las partículas de Si₃N₄. Sin embargo, no es posible detectarlo mediante técnicas como DRX, debido al porcentaje en peso de dicho óxido, solo mediante técnicas estructurales como microscopía electrónica de transmisión puede observarse, pero no cuantificarse.

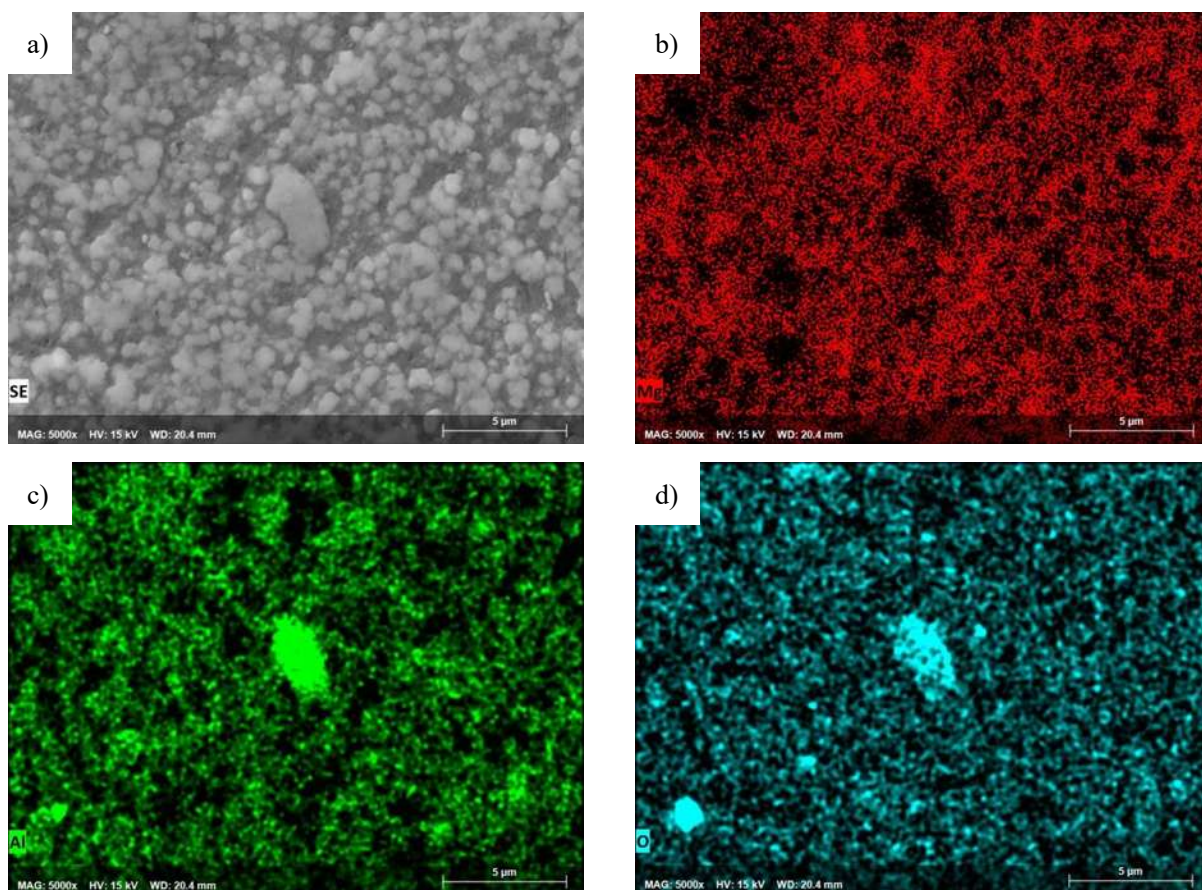


Figura 4.81. Micrografías y mapeos químicos de los compuestos infiltrados por capilaridad a 800°C de la aleación AZ91E en Si_3N_4 (α) oxidado; a) 5000x, b) Mg, c) Al, d) O.

Se realizaron experimentos en condiciones similares, con sales de $(\text{NH}_4\text{HCO}_3)$ al 15% en peso y sin sales. Pero en este caso la infiltración se realizó por gravedad, como se mostró en la figura 4.76a. Para el caso de los compactos porosos de Si_3N_4 con 15% en peso de $(\text{NH}_4\text{HCO}_3)$, la caracterización se muestra en las figuras 4.82 y 4.83. En la figura 4.82 se muestran las micrografías tomadas a 2000 aumentos, para evidenciar la distribución de la aleación a través del compacto poroso de Si_3N_4 . Como en el caso anterior de infiltración por capilaridad, la infiltración fue completada con éxito, al llenar por completo las cavidades donde no se encuentran las sales presentes. Sin embargo, las zonas donde las sales se distribuyeron, la aleación no alcanzó a llenar las porosidades por completo, esto debido a que, a pesar de tener un excedente de aleación para la infiltración, el metal atravesó el compacto e incluso infiltró en el sustrato soporte del experimento.

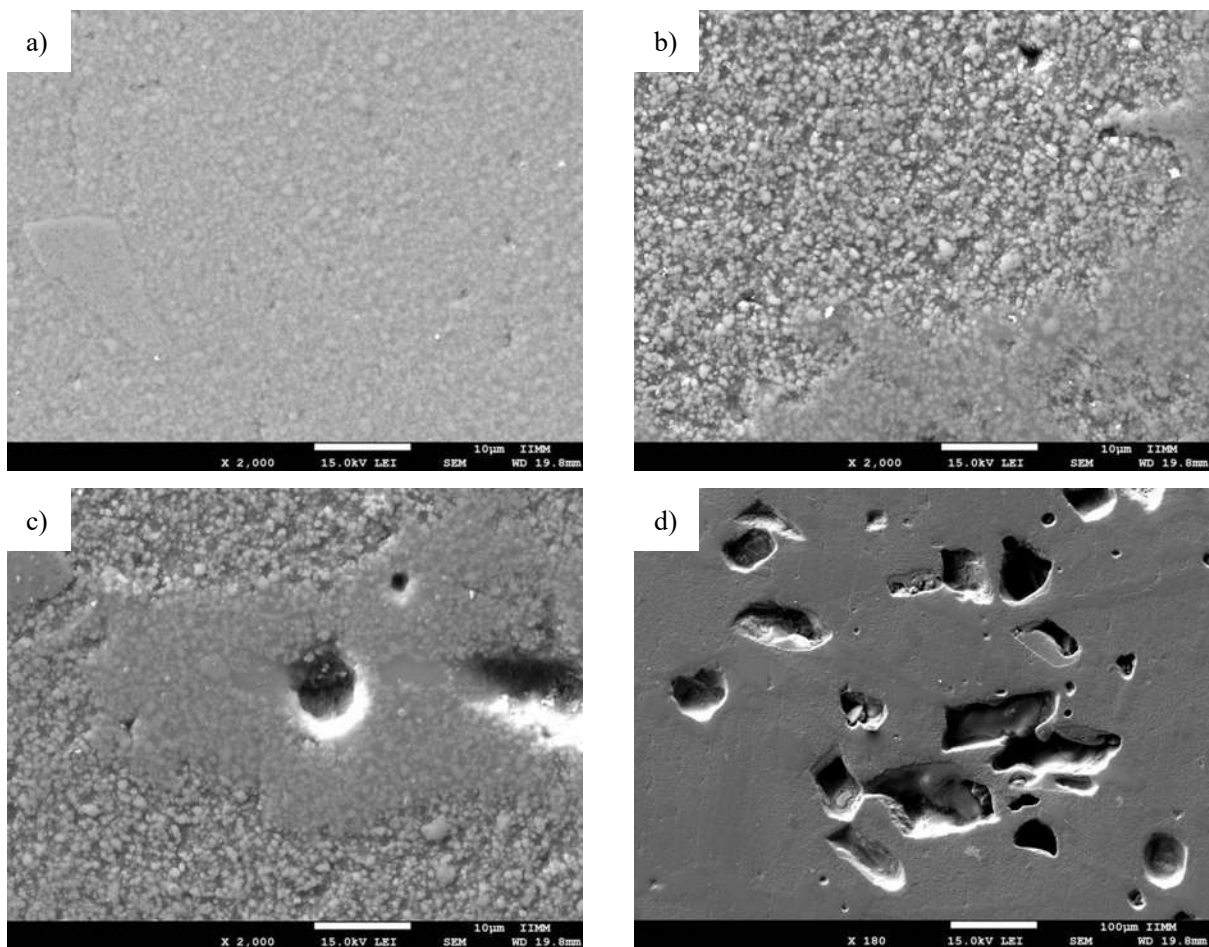


Figura 4.82. Micrografías de los compuestos infiltrados por gravedad a 800°C de la aleación AZ91E en Si_3N_4 (α) oxidado y mezclados con sales de bicarbonato de amonio; a), b), y c) 2000x, d) 180x.

Como se observó, en las zonas donde no hay evidencia de la presencia de las sales de bicarbonato de amonio, la infiltración fue completa y la distribución elemental de magnesio y aluminio es homogénea como se muestra en la figura 4.83. Esto hace evidente que la implementación de sales cuando hay mojado no es necesaria debido a que, sin excedentes de aleación, las cavidades del compacto poroso no son llenadas completamente. Además, en el presente caso de estudio, el tamaño de partícula de las sales de bicarbonato de amonio, con respecto al nitruro de silicio presenta una diferencia de 200:1. Las sales de bicarbonato de amonio fueron consideradas antes de realizar cambios en las etapas de fabricación del material compuesto, por lo que al ver una mejora en la infiltración del material compuesto y con base en los resultados obtenidos, serán retiradas del proceso de fabricación.

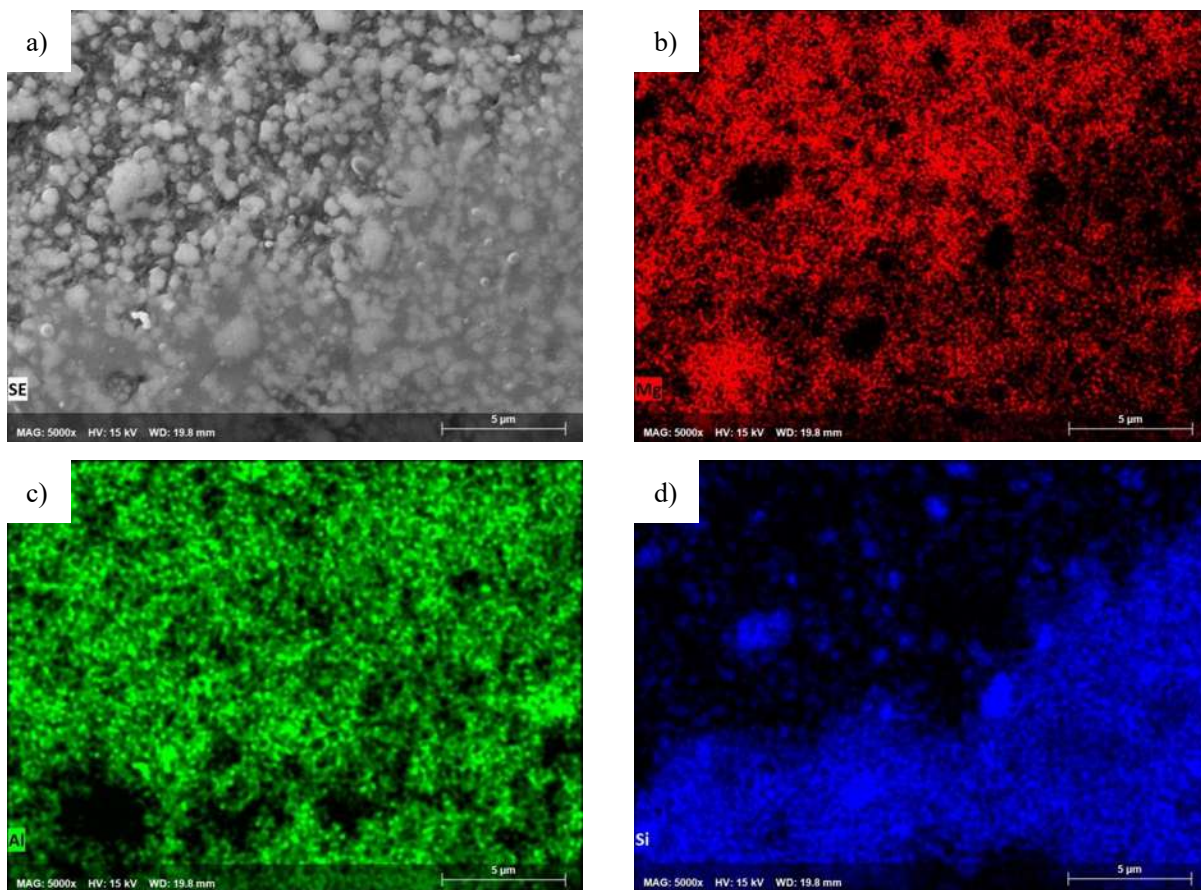


Figura 4.83. Micrografías y mapeos químicos de los compuestos infiltrados por gravedad a 800°C de la aleación AZ91E en Si_3N_4 (α) oxidado y mezclados con sales de bicarbonato de amonio; a) 5000x, b) Mg, c) Al, d) Si.

En el caso de los polvos de nitruro de silicio oxidados y compactados sin el bicarbonato de amonio, infiltrados por gravedad a 800 °C, la infiltración por gravedad fue completa y la aleación AZ91E llenó todas las cavidades del compacto poroso. Las micrografías tomadas a 5000 y 10000 aumentos se muestran en la figura 4.84. La muestra presentó agrietamiento y defectos macroscópicos, como en el caso de la infiltrada por capilaridad, no obstante, la infiltración es completa, con una distribución homogénea del Al y Mg de la aleación a través del compuesto (ver figura 4.85). La mojabilidad entre la aleación AZ91E y en Si_3N_4 mejoró considerablemente con la pasivación de la superficie de las partículas, lo que implica una disminución en el ángulo de contacto AZ91E/ SiO_2 .

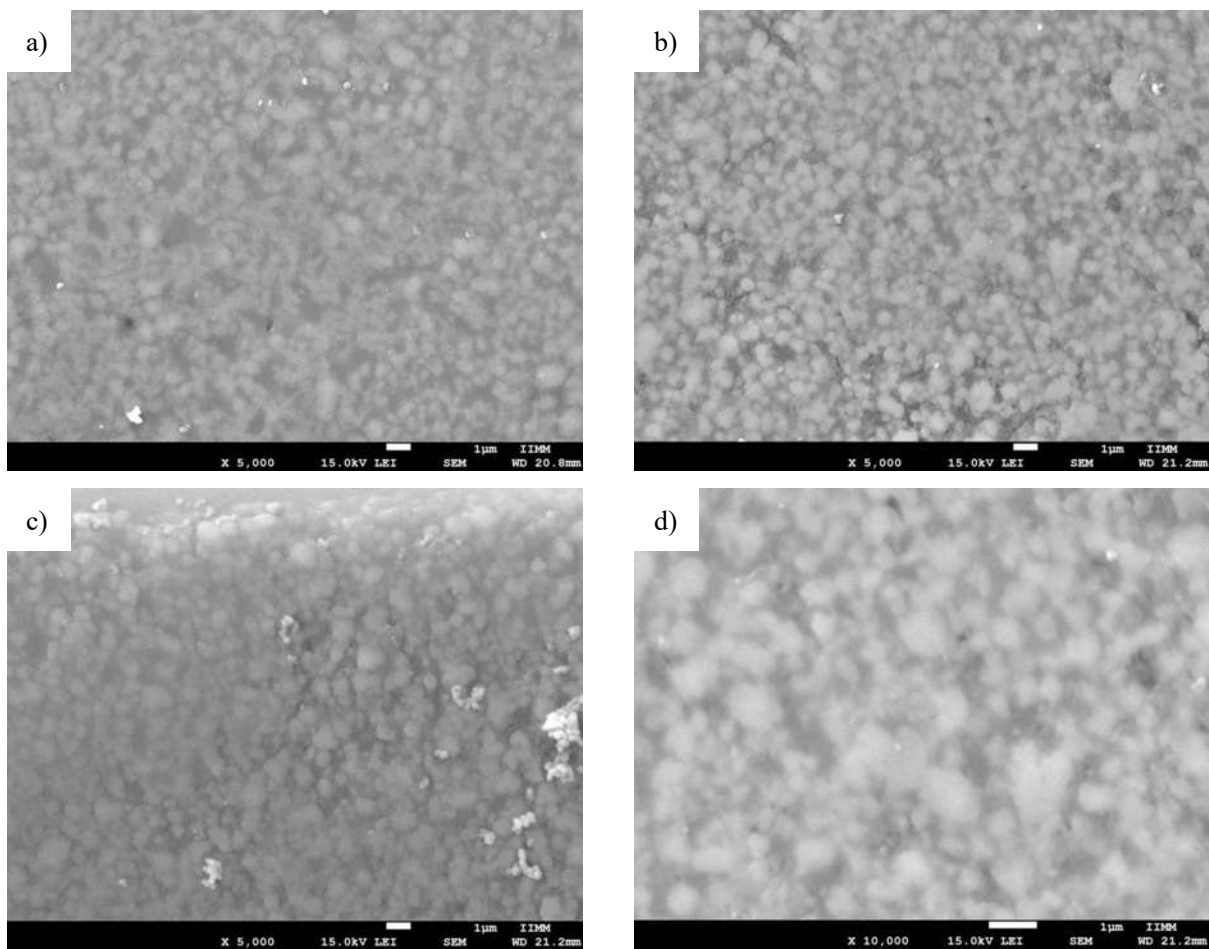
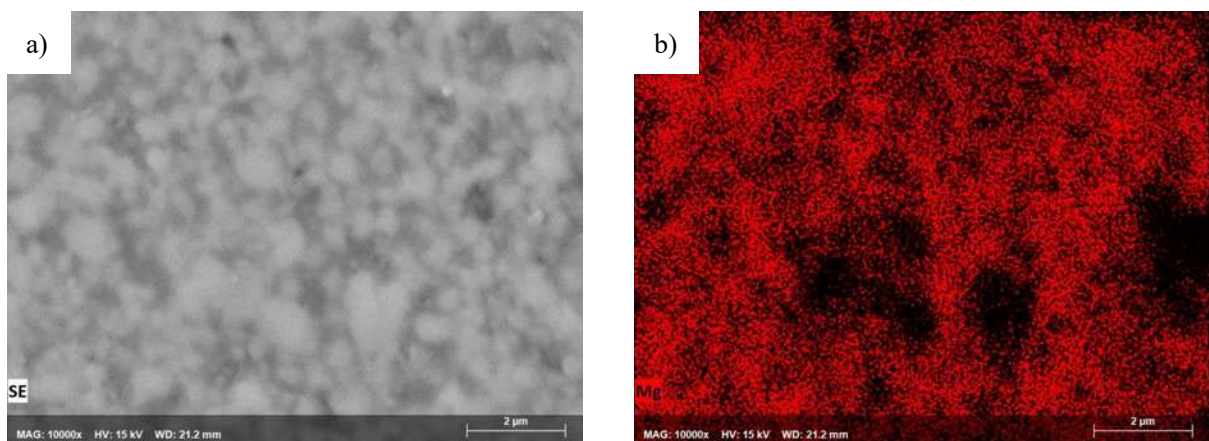


Figura 4.84. Micrografías de los compuestos infiltrados por gravedad a 800°C de la aleación AZ91E en Si_3N_4 (α) oxidado; a), b) y c) 5000x, d) 10000x.



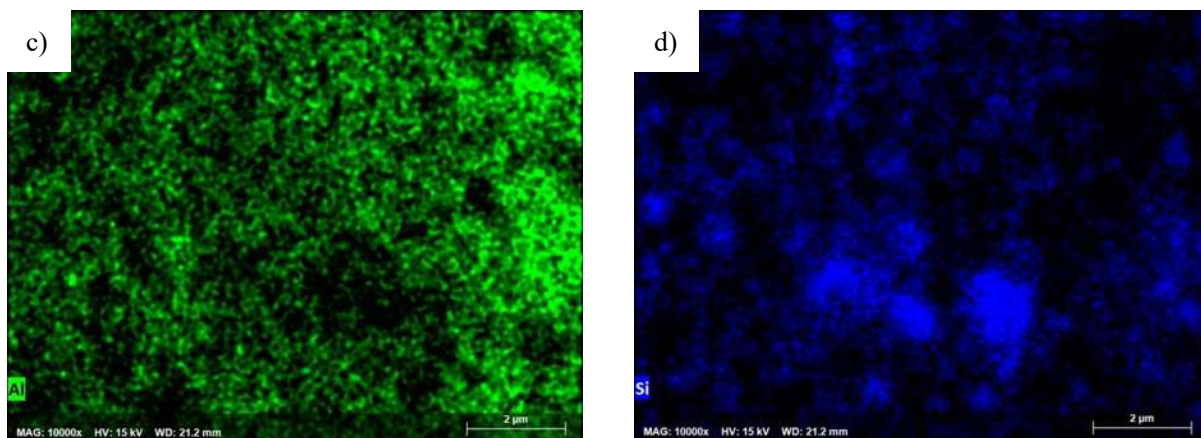


Figura 4.85. Micrografías y mapeos químicos de los compuestos infiltrados por gravedad a 800°C de la aleación AZ91E en Si_3N_4 (α) oxidado; a) 10000x, b) Mg, c) Al, d) Si.

Los experimentos realizados evidenciaron que la oxidación pasiva del nitruro de silicio previa a la compactación de las partículas promueve la infiltración completa y la fabricación de materiales compuestos AZ91E/ Si_3N_4 . La oxidación pasiva posterior a la compactación y consolidación del compacto poroso, promueve la densificación y la nula oxidación del nitruro de silicio presente en el centro de los compactos. La implementación de las sales de bicarbonato de amonio para la formación de porosidad artificial, fue una propuesta confiable para el proceso de fabricación en el cual la oxidación pasiva se realizaba posterior al compactado. Sin embargo, los defectos y la porosidad remanente debida a la relación de aspecto entre las sales y el Si_3N_4 , descartan su uso en el proceso de fabricación.

La porosidad remanente no es solo debido a la relación de aspecto entre material de refuerzo y las sales de bicarbonato de amonio. Incluso el mecanismo por el cual se produce la porosidad remanente limitaría el tamaño de partícula que se puede utilizar en los sistemas reforzados con Si_3N_4 y SiC oxidados. El ángulo de contacto entre el Mg/ SiO_2 es de 56° a 700°C y menor a 30° por arriba de los 800°C y puede llegar a ser menor a 10° [64]. Las mediciones del ángulo de contacto serían necesarias para determinar si la aleación AZ91E presenta un fenómeno de super mojabilidad con el SiO_2 amorfo de la capa oxidada del Si_3N_4 . Este fenómeno se ha observado en la aleación AZ91E al ser reforzada con partículas de Ti, ya que el Ti presenta super mojabilidad ante el magnesio, con un ángulo de contacto con el magnesio líquido mejor a 10°. Incluso bajo ciertas condiciones es inmiscible sin interfaces frágiles y presenta una gran adhesión [98].

En conclusión, el proceso de infiltración espontánea para la fabricación del compuesto AZ91E/Si₃N₄ fue exitosa al realizar la oxidación pasiva a 1200 °C durante 30 minutos, previo a la compactación a 88 MPa y la infiltración realizada a 800 °C. Condiciones favorables e incluso sin precedentes para el caso de la temperatura de infiltración, ya que los pocos sistemas capaces de infiltrar aleaciones de magnesio, la temperatura de infiltración se encuentra alrededor de los 900 °C, como en el caso del compuesto AZ91E/AlN [31].

Los repetidos intentos por fabricar un material compuesto AZ91E/Si₃N₄ con alto contenido de refuerzo realizados por Wang y Col [56–58], limitaron la investigación de dicho sistema a un contenido menor al 3% mediante técnicas como “*stir casting*” por los últimos años [59–61]. Los resultados obtenidos en el presente trabajo marcan un precedente en la fabricación de materiales compuestos matriz magnesio, reforzados con nitruro de silicio, esto debido a que la oxidación pasiva del Si₃N₄ promueve el mojado con la aleación AZ91E y en teoría con otros sistemas de aleación base magnesio. Adicional a esto, materiales como el SiC (carburo de silicio) capaz de oxidarse pasivamente en condiciones similares al Si₃N₄, representan un prospecto económico y una propuesta atractiva como material de refuerzo para aleaciones de magnesio. Los resultados obtenidos confirman que es posible promover un aumento en el contenido de refuerzo por técnicas como “*stir casting*” al utilizar la oxidación pasiva, y la implementación de la técnica de infiltración espontánea, la cual no ha sido considerada en las últimas décadas para los materiales compuestos matriz magnesio [94,99–101].

4.9. Fabricación del compuesto AZ91E/Si₃N₄.

Se realizó la fabricación del material compuesto AZ91E/Si₃N₄ con dimensiones mayores, para la evaluación de la dureza y resistencia al desgaste. Las dimensiones de la barra/rectángulo fueron 64.95 mm x 9.95 mm x 10 mm de largo, ancho y altura, respectivamente. Fueron utilizados 10.75g de polvos de nitruro de silicio oxidados a 1200 °C por 30 minutos. La compactación se realizó a 88 MPa de presión, lo que representa 5.8 toneladas para las dimensiones de la cara de compactación. La aleación necesaria para la infiltración es de alrededor de 5.913g, sin embargo, se utilizó 3 veces el material necesario, alrededor de 17.73g, para contar con un remanente y obtener una infiltración completa.

La compactación se realizó en una prensa Truper con capacidad de 20 toneladas, sin resultados favorables para la fabricación del compacto de Si_3N_4 oxidado. Las partículas obstruyeron el avance del punzón, lo que afectó la integridad del dado. Los daños del dado son irreparables, por lo que se cambió el dado de fabricación. La muestra rescatada fue infiltrada y caracterizada mediante microscopía electrónica de barrido. Se encontraron zonas integra del compacto, pero solo útiles para su caracterización morfológica, no para la caracterización mecánica. La figura 4.86 muestra las micrografías tomadas a 5000 y 10000 aumentos. La infiltración para el caso de la barra fue completa, pero denotando agrietamientos y defectos macroscópicos.

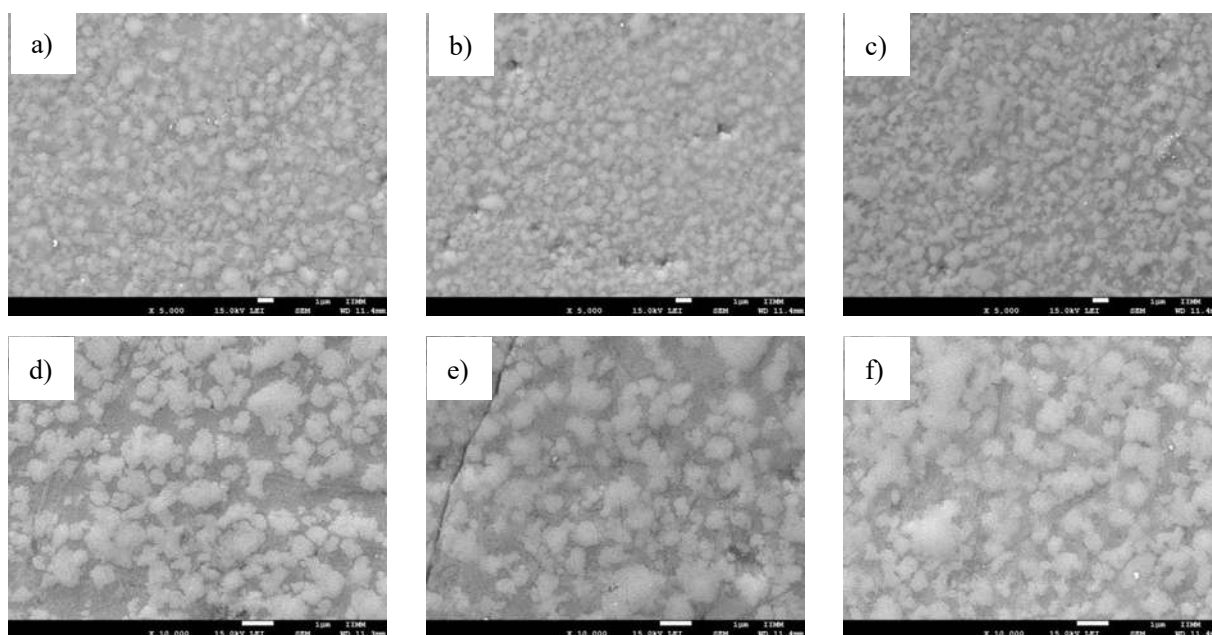


Figura 4.86. Micrografías de la barra del compuesto infiltrado por gravedad a 800°C de la aleación AZ91E en Si_3N_4 (α) oxidado; a), b) y c) 5000x, d), e) y f) 10000x.

En la figura 4.87 se muestra una zona donde se aprecia el corte de una partícula de nitruro de silicio, y como es envuelta por la aleación AZ91E rica en Mg y Al. Demostrando que las partículas de Si_3N_4 oxidadas tienen una buena afinidad con la aleación y se encuentran embebidas en la aleación. Adicionalmente, se detectaron zonas del compacto que se desplazan con la aplicación de un mínimo esfuerzo, debido a la falta de pre-sinterizado.

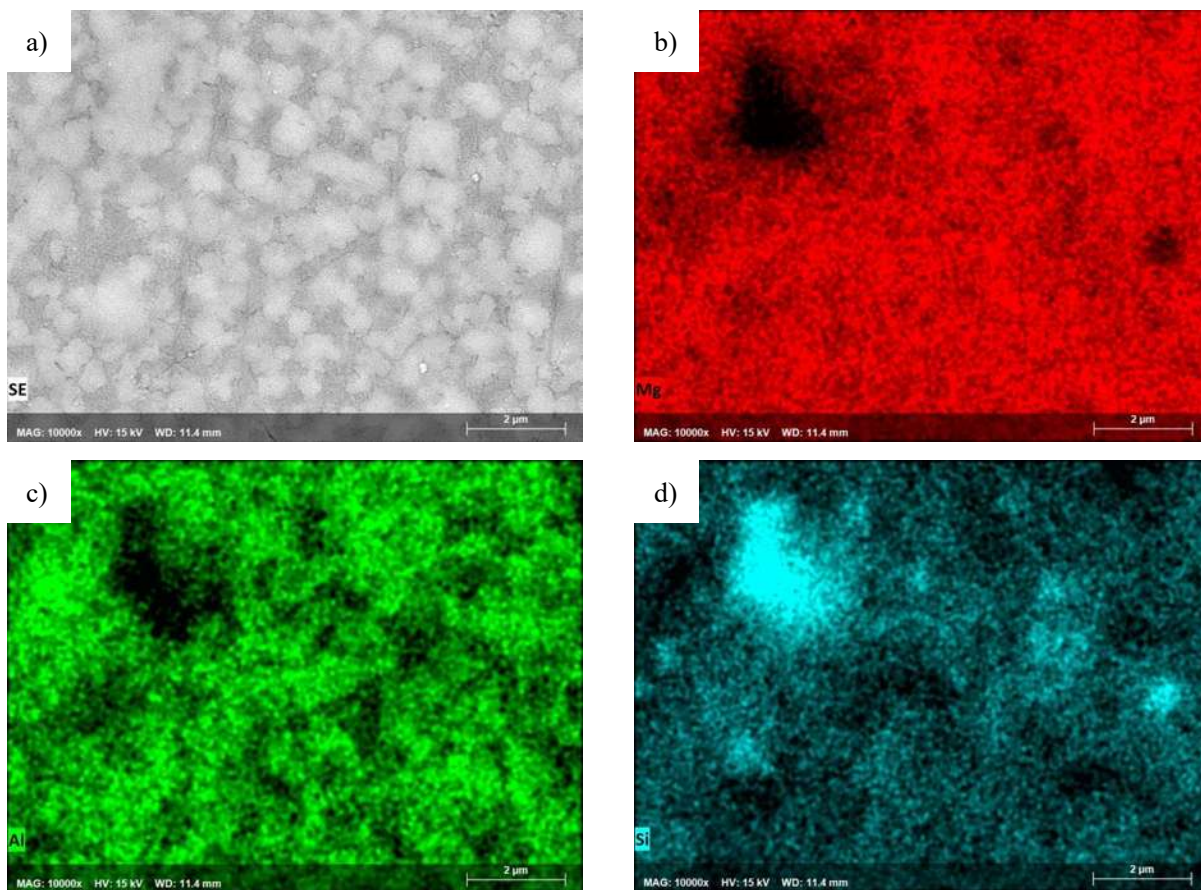


Figura 4.87. Micrografías y mapeos químicos de la barra del compuesto infiltrado por gravedad a 800°C de la aleación AZ91E en Si_3N_4 (α) oxidado; a) 10000x, b) Mg, c) Al, d) Si.

Los resultados y las grietas formadas en la barra y las muestras analizadas en la sección anterior, evidencian la falta de sinterizado o pre-sinterizado. El agrietamiento tiene un ángulo característico de una relajación de esfuerzos de 45° debido a la infiltración. La sinterización es de suma importancia ya que los compactos en verde, no poseen la rigidez suficiente para soportar los esfuerzos que aplica el metal líquido al ingresar por las cavidades de los compactos.

4.9.1. Pre-sinterización de compactos porosos de Si_3N_4 oxidados.

Se propuso un proceso de pre-sinterizado, con el fin de eliminar el agrietamiento por relajación de esfuerzos de compactación durante la infiltración. El proceso de pre-sinterizado se realiza para proporcionar rigidez al compacto poroso cerámico. En el caso del Si_3N_4 oxidado, como se observó en etapas preliminares de oxidación, promueve la formación de cuellos entre partículas, proporcionando rigidez al compacto poroso. Al estar las partículas completamente oxidadas

superficialmente, es necesario un estricto control de temperatura y tiempo debido a la cinética de oxidación que presenta el Si_3N_4 . De los resultados obtenidos por termogravimetría y la densificación de la capa oxidada. Con base en los resultados de la oxidación realizada a 1100 °C por 30 minutos (ver figura 4.17). La oxidación pasiva obtenida a dicha temperatura es de alrededor de 0.04 mg. Tomando en cuenta la cinética a 1100 °C, es una temperatura favorable para la formación de cuellos e incremento de la rigidez del compacto poroso, sin afectar el contenido ya presente de SiO_2 superficial y evitando su cristalización. El proceso de pre-sinterizado se llevó a cabo a 1100 °C por un tiempo de 40 minutos.

Por otro lado, el proceso de pre-sinterizado proporciona la rigidez suficiente al compacto poroso en verde, suficiente para medir la densidad y porosidad del compacto mediante el método de Arquímedes, de acuerdo a la norma ASTM C20-00. Los resultados obtenidos de las mediciones de masa de los compactos secos (D), impregnados (S) y saturados (W), se muestran en la tabla 4.10.

Tabla 4.10. Peso de los compactos secos (D), impregnados (S) y saturados (W).

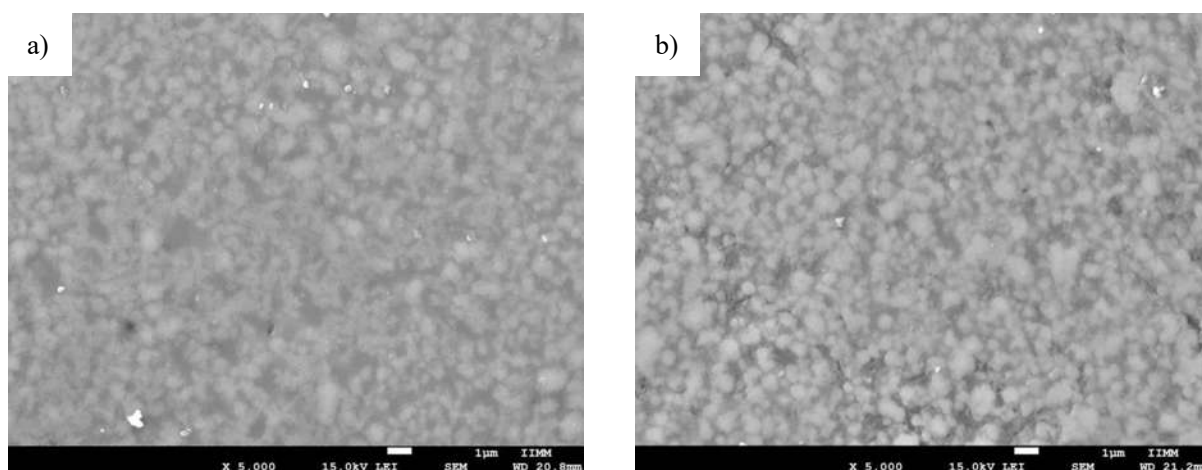
Espécimen	MASA (g)			
	Estándar (X)	Seco (D)	Impregnado (S)	Saturado (W)
1-(α)-Si_3N_4	0.3685	0.3680	0.2418	0.5338
2-(α)-Si_3N_4	0.3714	0.3723	0.2439	0.5451
3-(α)-Si_3N_4	0.3701	0.3695	0.2428	0.5353
4-(α)-Si_3N_4	0.3721	0.3713	0.2443	0.5398
1-($\alpha+\beta$)-Si_3N_4	0.3661	0.3653	0.2449	0.5290
2-($\alpha+\beta$)-Si_3N_4	0.3673	0.3668	0.2438	0.5341
3-($\alpha+\beta$)-Si_3N_4	0.3726	0.3719	0.2466	0.5321
4-($\alpha+\beta$)-Si_3N_4	0.3650	0.3653	0.2438	0.5173

Los datos obtenidos posteriormente fueron evaluados de acuerdo a las fórmulas especificadas por la norma ASTM C20-00, y los resultados obtenidos fueron tabulados en la tabla 4.11 que se muestra a continuación.

Tabla 4.11. Porosidad aparente, absorción de agua y densidad aparente de los compactos porosos de Si_3N_4 oxidados y pre-sinterizado ASTM C20-00.

Propiedad	(α)-Si ₃ N ₄	(α + β)-Si ₃ N ₄
Volumen Exterior (cm ³)	0.2953	0.2770
Volumen de poros abiertos (cm ³)	0.1682	0.1608
Volumen impermeable (cm ³)	0.1270	0.1225
Porosidad aparente (%)	56.96	58.05
Absorción de agua (%)	45.43	43.77
Densidad aparente (g/cm ³)	1.253	1.326

Se realizaron ensayos de infiltración a 800 °C por 15 minutos, para los compactos porosos de (α) Si₃N₄ y (α + β) Si₃N₄ oxidados y pre-sinterizados. La infiltración fue realizada exitosamente, y fueron obtenidas muestras del material compuesto AZ91E/Si₃N₄ fabricadas mediante infiltración espontánea. Se observó en las probetas la eliminación de grietas macroscópicas debidas a la relajación de esfuerzos que ocurría durante el proceso de infiltración, en los ensayos realizados sin pre-sinterizado. La distribución de elementos Mg y Al se presentó de manera homogénea para ambos casos. Las micrografías tomadas a 5000 y 10000 aumentos para el (α) Si₃N₄ y (α + β) Si₃N₄ se muestran en la figura 4.88. Las condiciones utilizadas con el proceso de pre-sinterizado, facilitan la fabricación de los materiales compuestos AZ91E/Si₃N₄ con alto contenido de refuerzo. Hasta el momento no se ha encontrado evidencia de interfases frágiles mediante las técnicas utilizadas.



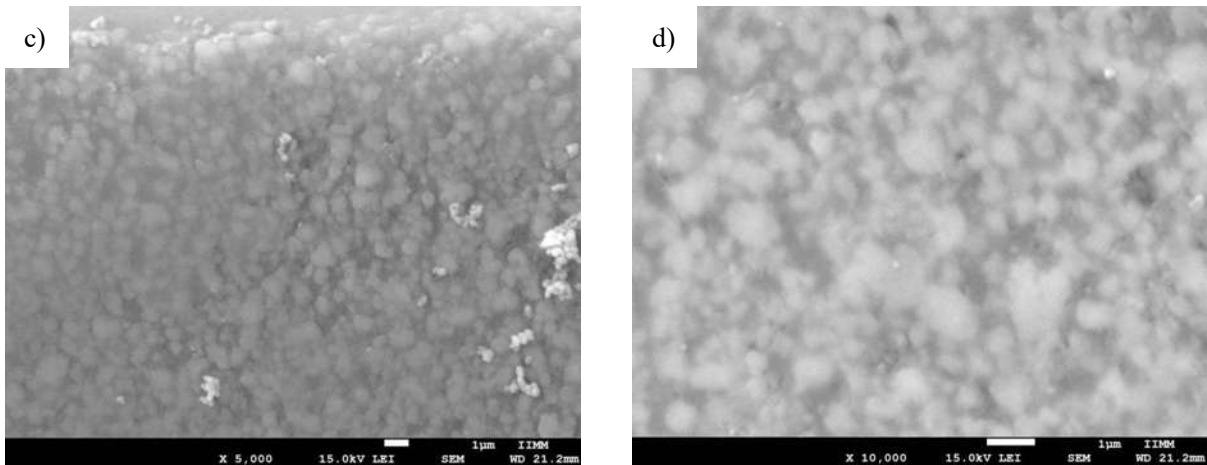


Figura 4.88. Micrografías de los compuestos infiltrados por gravedad a 800°C de la aleación AZ91E en Si_3N_4 oxidado a 5000x y 10000x; a) y b) (α) Si_3N_4 , c) y d) ($\alpha+\beta$) Si_3N_4 .

La fabricación de materiales compuestos matriz magnesio con alto contenido de refuerzo se había limitado por la baja afinidad que presenta el Mg líquido en contacto con una superficie cerámica. Solo cerámicos como el TiC o AlN [31,102], presentan afinidad por el Mg. Y materiales como el SiC [103] presentan baja adhesión. O se forman fases frágiles que debilitan al material como lo es con la formación de MgAl_2O_4 , al entrar en contacto el Mg y el N, cuando se utiliza Si_3N_4 como refuerzo [57]. Por tal motivo, la oxidación pasiva del nitruro de silicio y los resultados obtenidos son reportables de tal forma que el Si_3N_4 y el SiC pueden ser utilizados como refuerzo en aleaciones de magnesio. El ángulo de contacto que presenta el SiO_2 con el magnesio y sus aleaciones [92], confirma la adhesión de las partículas con la aleación. Los resultados obtenidos de cinética de oxidación y fabricación del MCM se sometieron a revisión por pares y fueron publicados, introduciendo al Si_3N_4 como refuerzo en la aleación AZ91E y la posibilidad de mejorar la adhesión con el SiC [104,105]. Los artículos publicados se encuentran en el **ANEXO I**.

Las condiciones reportadas para su fabricación, en el caso de la oxidación pasiva del Si_3N_4 es el calentamiento de los polvos previo al compactado, a una temperatura de 1200 °C durante 30 minutos asegurando la oxidación superficial completa de las partículas. Por otro lado, a presiones de 88 MPa los compactos y pre-sinterizados a 1100 °C por 40 minutos se asegura la resistencia suficiente para que el Mg se introduzca en la estructura por capilaridad. La infiltración realizada a 800 °C durante 15 minutos es suficiente para una infiltración completa y la fabricación de los

MCMM mediante infiltración espontánea, hasta ahora una propuesta novedosa y económica para su fabricación. En la discusión subsecuente se utilizarán estas condiciones reportadas y publicadas.

4.10. Fabricación y caracterización del compuesto AZ91E/Si₃N₄.

Se fabricaron compactos porosos de nitruro de silicio α -Si₃N₄ previamente oxidado con las condiciones previamente estudiadas, asegurando una completa oxidación superficial de la partícula y asegurando una completa infiltración de los compactos, oxidando los polvos previo a infiltrar [104,105]. La oxidación de los polvos de nitruro de silicio se llevó a cabo a 1200 °C durante 30 minutos en una atmosfera de aire, posteriormente la compactación se realizó alrededor de los 88 MPa (4.495 Ton). La presión utilizada fue definida para asegurar una porosidad abierta e interconectada de 50%. Se fabricaron compactos porosos de una pulgada de diámetro o 2.54 mm, y con altura de 3 mm. Los compactos porosos fueron sometidos a un pre-sinterizado a 1100 °C durante 40 minutos. Finalmente se procedió a infiltrar la aleación AZ91E en la preforma porosa a una temperatura de 800 °C durante 15 minutos y en una atmósfera protectora de argón para evitar la oxidación de la aleación de magnesio.

Las muestras obtenidas destacan por la formación de defectos de compactación como el decapado y “end-capping”, que, a pesar de ser casi imperceptibles a simple vista, generaban el efecto de la tapa que sobre sale posterior a la infiltración. En la figura 4.89 se muestran algunos ejemplos de compactos porosos fabricados y después de la infiltración. Donde incluso defectos casi imperceptibles provocan el decapado y la no exitosa fabricación del compuesto AZ91E/Si₃N₄.

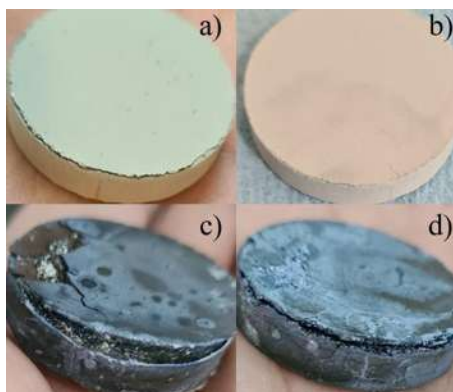


Figura 4.89. Defectos en las preformas porosas de α -Si₃N₄ oxidado a 1200 °C por 30 minutos y pre-sinterizados a 1100 °C por 40 minutos (a y b); posteriormente infiltrados a 800 °C por 15 minutos (c y d).

Se decidió bajar la carga de compactación, realizando experimentos desde los 4.5 Ton (88 MPa), hasta 1 Ton (19.6 MPa). Los resultados se mostraron desfavorables ya que el problema persistía visible en los compactos porosos hasta 1.5 Ton (29.4 MPa), disminuyendo el “end-capping”, pero promoviendo la formación de otros defectos posteriores a la infiltración como: ríos de material, zonas sin infiltración e incluso agrietamiento que llevó a la fractura de algunas muestras.

Con una reproducibilidad baja y material difícil de volver a utilizar se lograron rescatar algunas muestras, que por sus dimensiones se destinaron a los posteriores ensayos de desgaste y caracterización. En la figura 4.90 se muestran algunas de las muestras producidas y los defectos más visibles en las muestras para proceder a una caracterización posterior. Se ha encontrado que conforme el tamaño aumenta de la muestra a fabricar la reproducibilidad disminuye, ya que se encontraron secciones de las muestras fabricadas con buenas condiciones para la caracterización y los ensayos de desgaste y en algunas otras zonas las muestras presentan agrietamientos e incluso baja o nula infiltración. Se les asoció una nomenclatura “D” para identificar cada una de las muestras infiltradas para los ensayos de desgaste.

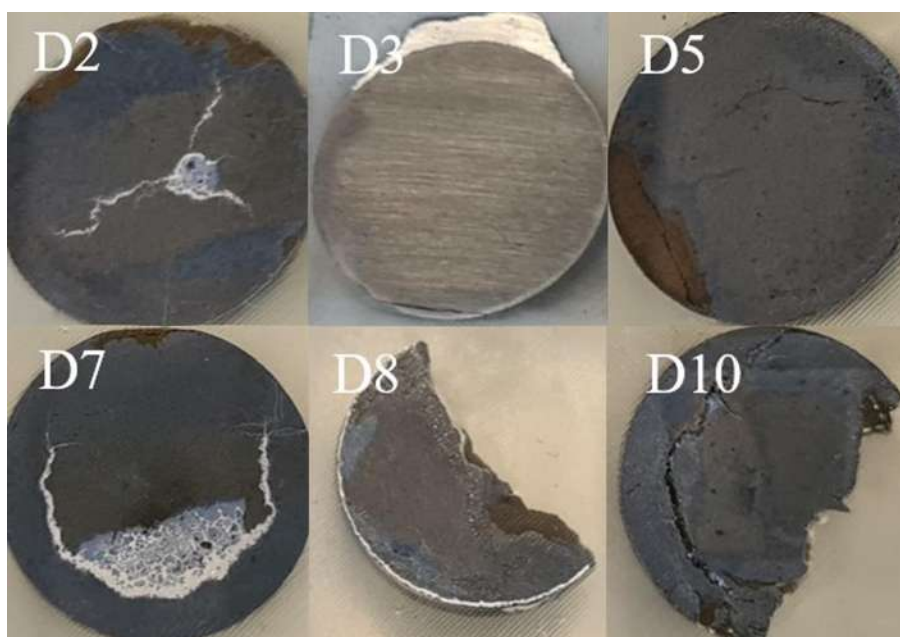


Figura 4.90. Materiales compuestos Mg-AZ91E/Si₃N₄ fabricados mediante infiltración espontánea.

Algunas de las muestras se descartaron ya que presentaron defectos que impedían considerarlas como posibles prospectos para la infiltración desde la etapa del compactado, por lo cual en la

nomenclatura seleccionada no se presentan en la figura 4.90. Las condiciones de oxidación de los polvos fueron de 1200 °C en atmosfera de aire por 30 minutos para todos los casos. Del mismo modo las condiciones de infiltración se respetaron en todas las condiciones como estandarizados de 800 °C en atmosfera de argón durante 15 minutos. En el caso de las muestras D9 y D10, fueron fabricadas con polvos de $(\alpha+\beta)$ -Si₃N₄. En la tabla 4.12 se muestran las condiciones de fabricación de los materiales compuestos AZ91E/Si₃N₄ y observaciones de cada muestra.

Tabla 4.12. Condiciones de fabricación de los compuestos Mg-AZ91E/Si₃N₄.

Muestra	Carga de Compactación (Ton)	Presión de Compactación (MPa)	Temperatura de Sinterizado (°C)	Tiempo de Sinterizado (min)	Observaciones
D1	4.4	86.14	1100	40	Fractura D/C
D2	3.8	74.39	1100	40	Ríos de metal
D3	1.5	29.36	1100	40	Bien
D4	1	19.57	1200	20	Fractura D/C
D5	1	19.57	1200	20	Grietas y ox.
D7	4.5	88.09	1100	40	Ríos de metal
D8	4	78.30	1100	40	Fractura D/I
D9	4.5	88.09	1100	40	Fractura D/C
D10	4	78.30	1100	40	Fractura D/I

El cambio en las condiciones de sinterización de los polvos se realizó debido a que se consideró que dicho factor afecta las condiciones finales del material compuesto, pero no fue de este modo. El utilizar una temperatura mayor de sinterizado como lo son los 1200 °C disminuye la infiltración de la aleación de magnesio debido a que al oxidarse la porosidad disminuye y no alcanza a infiltrar la aleación las zonas centrales de la muestra [105]. Esto fue observado en la muestra D10, donde se encontró un centro sin infiltración y el agrietamiento no disminuyo con el tratamiento realizado. Sin embargo, se ha observado que se pueden obtener algunas zonas de los materiales compuestos libres de defectos para realizar los ensayos de desgaste y caracterización.

A pesar de esto los experimentos y su baja reproducibilidad no solo es debida al tamaño de la muestra, si no también se atribuye a factores relacionados con el SiO₂ amorfo formado en la superficie de las partículas de Si₃N₄. Uno de los factores es el contacto del SiO₂ con el magnesio,

donde es bien sabido que aumenta la mojabilidad disminuyendo el ángulo de contacto entre el metal líquido y el sustrato cerámico [64]. Sin embargo, Shi y Col [64], también menciona que existe la formación de MgO debido al contacto, y el silicio queda libre para entrar en solución en la aleación, pero solo es soluble hasta un 5.7% atómico a temperaturas alrededor de los 800 °C, promoviendo la formación de Mg₂Si que no interfiere en la mojabilidad [96]. Se ha reportado [57] que la formación de Mg₂Si no afecta particularmente las propiedades mecánicas, además de ser un porcentaje bajo de formación. Siempre y cuando no entren en contacto el Mg y N, que al formarse el Mg₃N₂ y estar en presencia de Al y O, forman la fase espinela [62].

El factor más importante a ser analizado con cuidado son las transformaciones alotrópicas del SiO₂ que se encuentran en el rango de los 800 a los 900 °C. Una de las rutas de transformación más aceptadas es la cristalización a cristobalita, posterior a cuarzo y por último a tridimita [106]. Se ha observado que la cristalización comienza alrededor de los 800 °C, observada por algunos autores [107,108]. La cinética tiende a ser lenta, pero no lo suficiente para evitar la cristalización si se alcanzan dichas temperaturas [106]. La transformación de cristobalita a cuarzo es relativamente unos grados arriba de los 800 °C, pero la más perjudicial es la que ocurre por arriba de los 870 °C, la transformación de α -cuarzo a α -tridimita, donde existe un cambio de densidad considerable de 2.533 g/cm³ a 2.228 g/cm³ promoviendo la formación de grietas al transformar [54]. Los cambios estructurales del SiO₂, al ser una capa delgada amorfa alrededor de las partículas, podría propiciar el agrietamiento de los cuellos formados entre partículas e incluso la formación de cascarilla de SiO₂ cristalizado, que se desprende de las partículas. Promoviendo la falla y la formación nuevamente de fases espinela.

En el caso del Si₃N₄ (α), no presenta la formación de defectos tan pronunciados entre los granos de SiO₂ cristalizados, y el nitrógeno atrapado es el que juega el papel más importante durante el crecimiento de grano de la cristobalita y en su tamaño de partícula. En el caso del Si₃N₄ que contiene fase β , dicha fase promueve el crecimiento de grano a grano burdo, lo que promueve la formación de defectos en forma de porosidades, y la formación de oxinitruro de silicio, contrario a la fase α , el cual promueve la nucleación de nuevos granos, con un crecimiento lento y un tamaño de grano fino, evitando la formación de defectos y la formación de fases adicionales [85], los defectos tienden a ser micrométricos, pero si representan un factor crucial durante la infiltración del magnesio en la preforma porosa.

Concluyendo con esto que a diferencia de sistemas reforzados con AlN [31,109] o TiC [110] donde se puede sinterizar a elevadas temperaturas, evitando la formación de defectos, en el caso del Si_3N_4 o SiC oxidados con su respectiva capa de SiO_2 superficial, la reproducibilidad disminuye ya que es necesario un proceso para proporcionarle rigidez al compacto poroso previo a la infiltración. De este modo, la infiltración espontánea y los sistemas 50/50 en fracción volumen de materiales compuestos matriz magnesio reforzados con nitruro de silicio o carburo de silicio, es posible obtener superficies lisas para su caracterización, pero es muy difícil evitar la formación de defectos o ríos de aleación debido al agrietamiento por la cristalización del SiO_2 , debido a las altas temperaturas superiores a 1100 °C necesarias para sinterizar los compactos porosos. La presencia de SiO_2 cristalizado se ha observado en los patrones de difracción obtenidos de los materiales compuestos fabricados, como se observa en la figura 4.91. El SiO_2 ya se encuentra de forma cristalizada en los compuestos infiltrados, además de detectarse MgO en la caracterización estructural por DRX.

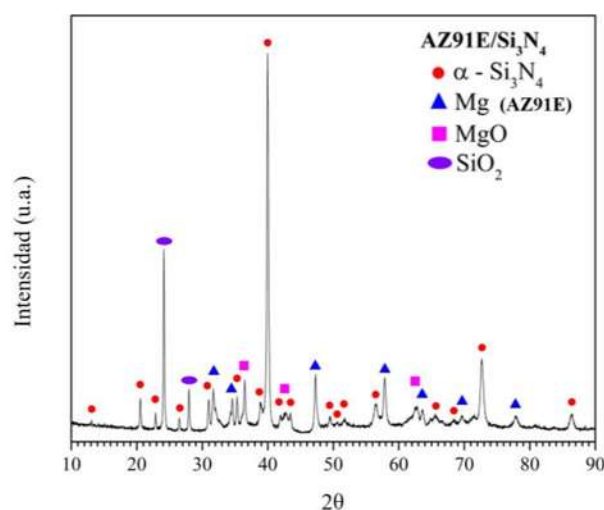


Figura 4.91. Patrón de difracción de los compuestos Mg-AZ91E/ Si_3N_4 fabricados mediante infiltración espontánea.

Se lograron fabricar muestras del compuesto AZ91E/ Si_3N_4 con dimensiones apropiadas para ensayos de desgaste, microdureza y coeficiente de expansión térmica. Sin embargo, debido a la baja reproducibilidad en la fabricación debido a la recristalización del SiO_2 , se tomaron las muestras con mejores condiciones para cada uno de los ensayos mencionados. La implementación del Si_3N_4 en la fabricación de MCMm sigue siendo uno de los primeros casos de éxito, por lo que

hacen falta estudios adicionales para entender mejor el comportamiento de recristalización de la capa amorfa de SiO_2 y su papel en la fabricación de dichos compuestos. Trabajos de continuidad en el área son discutidos en el **ANEXO II** ya que sigue la implementación de Si_3N_4 y SiC para reforzar aleaciones de magnesio y su aplicación con contenidos menores de refuerzo sigue siendo de gran utilidad en la tendencia de aligeramiento que se encuentra actualmente en la industria del transporte, militar e incluso la industria biomédica.

Recordemos que existen otras técnicas donde no es necesario el pre-sinterizado, que evitaría la cristalización y transformaciones de fase del SiO_2 amorfo de la superficie de las partículas de Si_3N_4 , la cual mejora la mojabilidad y asegura la adhesión con la aleación. Técnicas como la manufactura aditiva, “stir casting” o incluso la sinterización por Spark Plasma Sintering (SPS) la cual es una técnica de sinterización no convencional caracterizada por la aplicación sobre la muestra de una alta presión uniaxial y corriente pulsada de alta intensidad que permite obtener en cortos espacios de tiempo microestructuras muy finas, así como evitar transformaciones de fase indeseables y el empleo de aditivos de sinterización. El “SPS” ha sido utilizado en compuestos reforzados con partículas de Ti con éxito [98], por lo que alternativas existen para su fabricación. Pero en el caso de la infiltración espontánea, su aplicación es limitada debido a la cristalización del SiO_2 , lo cual no puede evitarse y siempre será necesario un pre-sinterizado cuando se trabaja con compactos porosos.

4.11. Comportamiento al desgaste de los materiales compuestos Mg-AZ91E/ Si_3N_4 .

Los ensayos de desgaste se llevaron a cabo en 3 materiales compuestos fabricados como se describió previamente, seleccionando las muestras D3, D5 y D7 (cuyas condiciones de fabricación se muestran en la Tabla 4.12), además de realizarse a dos condiciones de la aleación base, una muestra de un corte de lingote de AZ91E colada por gravedad y a una placa laminada de AZ91E. Dichas muestras de aleación se seleccionaron para comparar los materiales compuestos fabricados, además de realizar la comparativa con una aleación previamente tratada mecánicamente, lo que promueve la orientación preferencial del plano (0001) en la cara de laminación, debido al efecto de recristalización y reorientación textural característico de las aleaciones de magnesio al ser procesadas [111].

Las condiciones de ensayos al desgaste en materiales compuestos no han sido estandarizadas, debido a muchos factores que influyen en el comportamiento al desgaste debido a la morfología y tamaño de las partículas, la distribución, la fracción volumétrica del refuerzo, las interfases y fases adicionales formadas durante los procesos de fabricación, entre otras. Sin embargo, se ha observado que el aumento en la carga aumenta el coeficiente de fricción y aumenta el desgaste y pérdida de material de dichos materiales. La velocidad por otro lado no aporta en gran medida información relevante sobre el comportamiento al desgaste del material, por tal motivo hay condiciones que pueden quedar fijas y modificar las restantes para poder tener puntos comparativos con otros sistemas estudiados en la literatura.

Las condiciones de desgaste para materiales compuestos de matriz metálica siguen sin ser estandarizadas y se utilizan arbitrariamente sin distinción en distintos grupos de trabajo, pero existen condiciones específicas para sustratos metálicos, marcados por la ASTM en la norma G99-17, mostrados en la tabla 4.13.

Tabla 4.13. Condiciones para ensayos de desgaste de acuerdo a la norma ASTM G99-17.

Fuerza normal (N)	10
Velocidad de deslizamiento (m/s)	0.1
Distancia de deslizamiento (m)	1000
Diámetro del Pin esférico (mm)	10
Entorno	Aire
Temperatura (°C)	23
Humedad (%RH)	12-78
Diámetro de huella (mm)	25-35
Rugosidad (μm)	0.8

Sin embargo, en la literatura referente a materiales compuestos y más específicamente compuestos de matriz magnesio, se han usado solo algunas ya que depende mucho de la disponibilidad de los equipos, las morfologías fabricadas de los compuestos e incluso del tipo de refuerzo utilizado.

Por un lado, tenemos condiciones utilizadas en compuestos AZ91E/AlN [109] donde se han usado técnicas como el “ball-on-flat”, en el cual el pin solo desgasta una zona lineal, y las condiciones utilizadas fueron una bola de 6 mm de diámetro de acero 52100, cargas de 2, 6 y 12 N, con velocidades de 1 y 3 Hz además de una distancia de desplazamiento de 100 m. Por otro lado, para compuestos AZ91/TiC se han usado técnicas como “pin-on-disc” distintos autores [102,110]. En dichos trabajos las distancias de deslizamiento se han usado desde 500 hasta distancias mayores a 2000 m. Las condiciones de velocidad y carga cambian para todos los experimentos realizados a este tipo de materiales. Por tal motivo ha sido difícil tener una comparativa real del comportamiento de los materiales compuestos de matriz magnesio. Incluso es un área de oportunidad el estandarizar el tipo de ensayos de desgaste realizados a MCMM, con distintos sistemas e identificar los cambios con respecto al tipo de refuerzo, tamaño de partícula y sistema de aleación.

Las condiciones utilizadas para los ensayos de desgaste fueron seleccionadas utilizando los datos encontrados en la literatura y los encontrados en la norma, utilizando el ensayo pin-on-disc, de este modo las condiciones seleccionadas son las siguientes: fuerza normal de 10 N, un radio de deslizamiento de 3 mm, una velocidad de 60 mm/min, pines de acero 52100 con diámetro de 6 mm, por un tiempo de 1 hora, lo que equivale a un desplazamiento de 3.6 metros. Los ensayos de desgaste realizados arrojan resultados de coeficiente de fricción en tiempo real, como se observa en la figura 4.92.

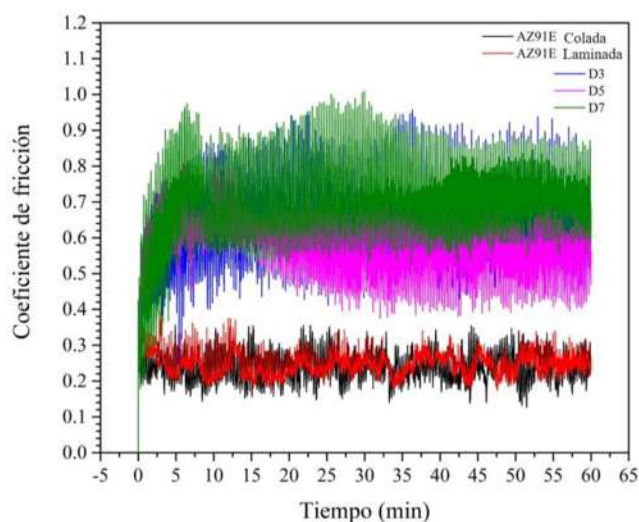


Figura 4.92. Coeficiente de fricción en tiempo real de las aleaciones de magnesio ensayadas y los materiales compuestos AZ91E/Si₃N₄.

Se realizó el tratamiento de datos correspondiente y se obtuvieron los coeficientes de fricción de los materiales ensayados y fueron comparados con valores muy próximos con ensayos relativamente similares de autores como Arreola [109] y Aydin [102]. En la figura 4.93 se muestra el coeficiente de desgaste obtenido para los materiales ensayados y la comparativa con sistemas reforzados con AlN y TiC.

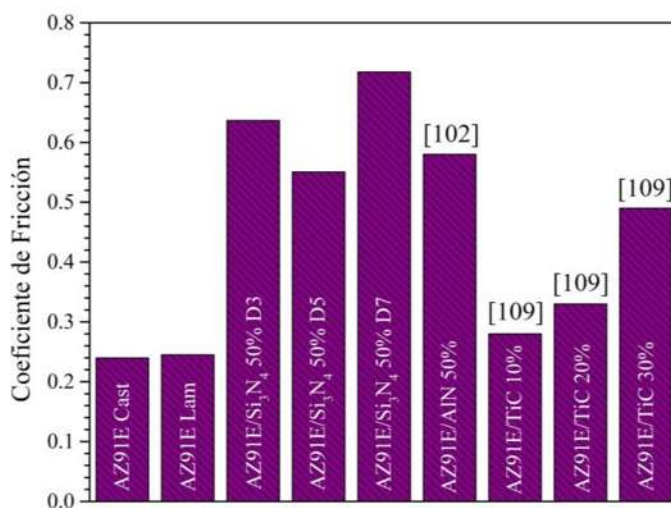


Figura 4.93. Comparación del coeficiente de fricción de las aleaciones de magnesio ensayadas y los materiales compuestos AZ91E/Si₃N₄, AZ91E/AlN y AZ91E/TiC.

El coeficiente de fricción tiende a ser mayor conforme aumenta el porcentaje de refuerzo en el material, esto debido a que las partículas cerámicas son extremadamente duras en comparación con la dureza de la aleación AZ91E. Sin embargo, el volumen que se arranca del material tiende a ser bajo con forme aumenta el contenido de refuerzo, solo en el caso de tener una buena adhesión con la matriz metálica, ya que se ha observado que en trabajos como el de Kumar y Col [103], al trabajar con SiC, demostró una baja resistencia al desgaste [112], debido a la baja adhesión entre las partículas y la matriz. Esto se puede observar de mejor manera en la tasa de desgaste específica, que contempla factores como el volumen de material arrastrado, la distancia y la carga normal aplicada, para expresar el volumen arrancado por unidad de fuerza y distancia.

Por otro lado, para la evaluación del material removido se calcula la tasa de desgaste la cual se obtiene de la ecuación (43):

$$k = \frac{V}{WL} \quad (43)$$

Donde k es la tasa de desgaste específica, V es el volumen removido, W es la carga normal aplicada y L la distancia recorrida por el pin. Los valores de volumen removido anteriormente se obtenían de la masa perdida por el material después de los ensayos de desgaste, pero más recientemente se utiliza perfilometría óptica disminuyendo el error y obteniendo valores más precisos. En la figura 4.94 se puede observar la tasa de desgaste específica para los materiales ensayados y la comparativa con materiales de la literatura.

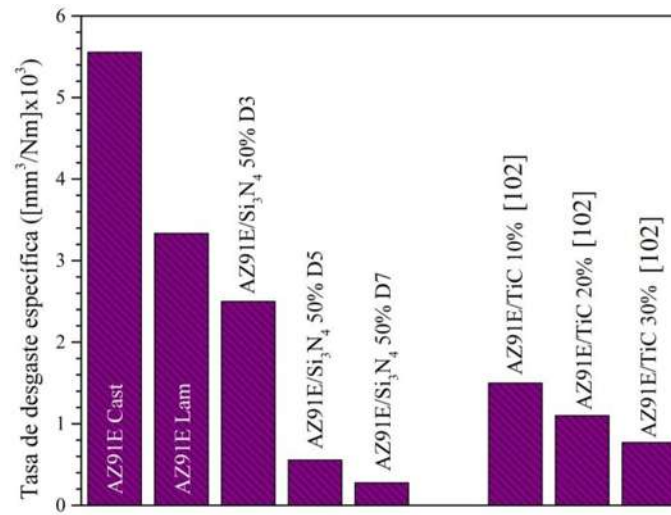


Figura 4.94. Tasa de desgaste específica de las aleaciones de magnesio ensayadas y los materiales compuestos AZ91E/Si₃N₄ y AZ91E/TiC.

Como se observa en la figura 4.94, la tasa de desgaste con la adición del refuerzo está relacionada con la pérdida de volumen debido al arrastre del pin. El cambio de la tasa de desgaste de la aleación AZ91E en condiciones de colada, con respecto a la laminada, la evidente baja en la tasa de desgaste es debida al aumento de la resistencia asociada al cambio de textura y la anisotropía cristalográfica característicos de la estructura hexagonal compacta [111]. Cabe mencionar que la muestra que presentó las mejores características de desgaste fue la compactada a 4.5 Ton, que equivale a los 88 MPa, considerado como condición óptima de compactado, pero en este caso para una altura de 2 milímetros. Esto debido a que se ha observado que la disminución en la carga de compactación y el aumento de temperatura de sinterizado no han resultado favorecedores para obtener los

compactos porosos en las mejores condiciones, la reducción del espesor disminuye la libertad de que defectos como el “end-capping” se formen.

Adicional a esto, existe más información que puede ser obtenida mediante perfilometría óptica como lo es una apreciación más real de el paso del pin por la huella de desgaste. Utilizando técnicas complementarias como microscopía óptica se logra obtener características de la huella y de las marcas del desgaste. En la figura 4.95 y 4.96 se muestran, por un lado, los resultados y análisis obtenidos mediante perfilometría óptica y las apreciaciones 3d de las huellas de desgaste para los materiales ensayados. En la figura 4.95 se puede observar cómo es colocada en el tribómetro la muestra de la aleación por ensayar, como se obtiene el primer perfil obtenido por el perfilómetro, el ajuste a nivel, para observar todos los detalles de la muestra, un contraste de color y un contraste en negro para resaltar detalles de la huella, la simulación de la huella a partir del perfil obtenido y una representación 3D de la huella de desgaste en la muestra, del inciso a) al g), respectivamente.

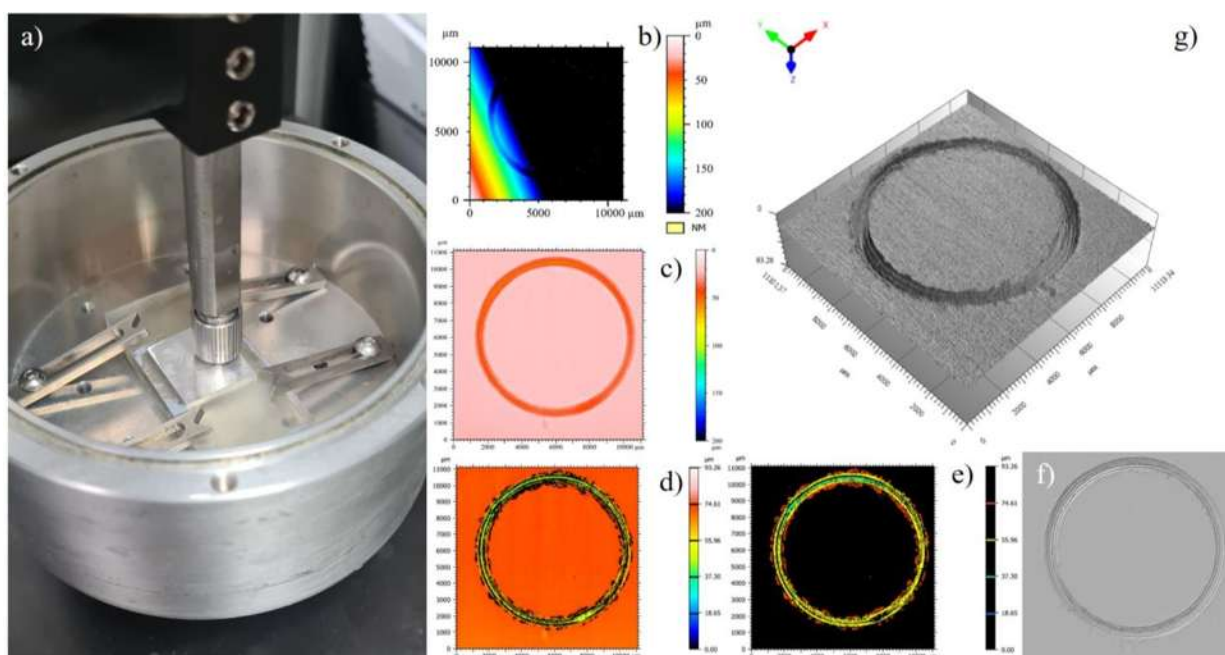


Figura 4.95. Presentación de resultados que pueden ser obtenidos de la técnica de perfilometría óptica para la aleación AZ91E.

Se realizó el ensayo de desgaste a las muestras de aleación, en condiciones de colada y en condición de laminado, a los materiales compuestos AZ91E/Si₃N₄ muestras D3, D5 y D7. Se realizaron los análisis de perfilometría a todas las muestras, e incluso a los pines utilizadas en cada ensayo de

desgaste. Algunos de los valores más relevantes que se pueden obtener de la perfilometría óptica son el volumen removido, y la presentación en 3D, ya que nos permiten calcular la tasa de desgaste además de visualizar y comparar la morfología de la huella obtenidos después del ensayo. En la figura 4.96 se muestra la representación 3D de los perfiles de huellas de desgaste para los materiales ensayados, donde se puede observar cómo en el caso de los materiales compuestos ensayados, el material removido y la profundidad fueron menores que en el caso de la aleación AZ91E en condiciones de colada y la aleación AZ91E laminada.

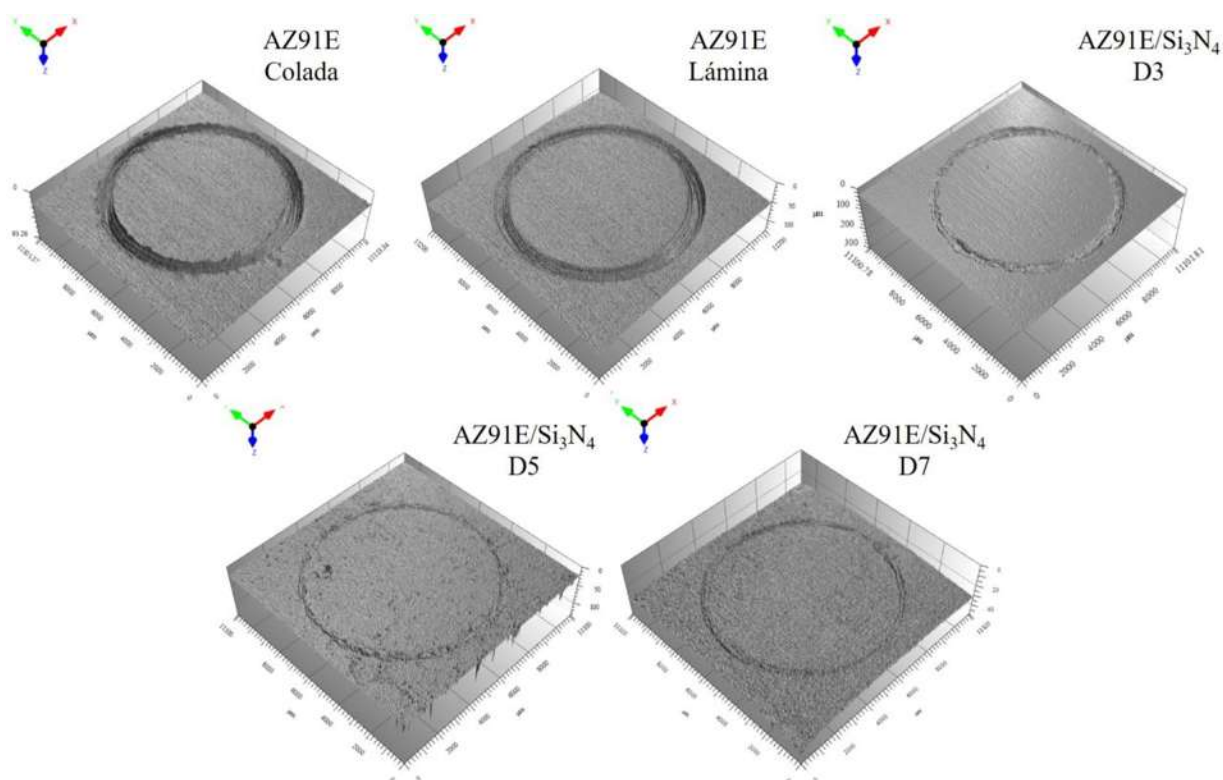


Figura 4.96. Representación 3D del perfil de la huella obtenidos de la técnica de perfilometría óptica de los materiales ensayados.

Cabe mencionar que en el caso de las bolas de acero 52100 utilizados como pin para el ensayo de desgaste hay una diferencia significativa en cuanto a la morfología dejada por el arrastre del material durante el ensayo. En la figura 4.97 se muestra el volumen desprendido y la morfología de la superficie de los pines de acero 52100 utilizados como contraparte en los ensayos de desgaste de las aleaciones de magnesio estudiadas y los materiales compuestos. Como se observa cuando el material ensayado es magnesio, la bola no sufre muchos cambios ya que la dureza del Mg y sus aleaciones es muchísimo más baja que la de cualquier acero. Aunque, por otro lado, en el caso de

los utilizados como contraparte de los materiales compuestos, estas presentan una pérdida de material que dejó superficies lisas. Este comportamiento se debe a la elevada dureza que presenta el refuerzo cerámico y a la adhesión que presenta con la matriz de magnesio.

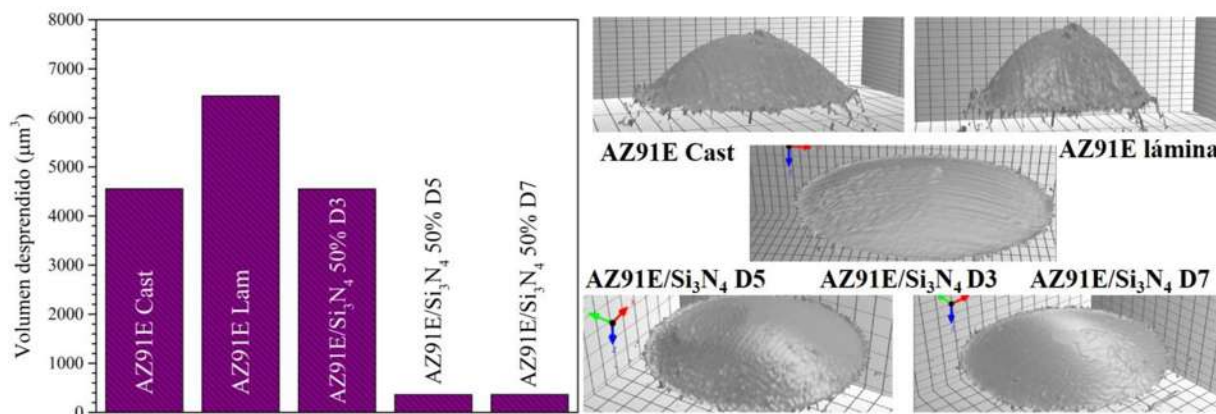


Figura 4.97. Volumen desprendido y morfología de las bolas de acero 52100 utilizadas en los ensayos de desgaste de las aleaciones de magnesio ensayadas y los materiales compuestos AZ91E/Si₃N₄.

Se realizó la caracterización mediante microscopía óptica de las muestras sometidas al ensayo de desgaste, se realizó una reconstrucción de la huella y se tomaron mediciones del ancho de la zona de arrastre del pin. En las figuras 4.98 se muestra la reconstrucción de la huella de desgaste obtenida de las micrografías realizadas por microscopía óptica. Se caracterizaron distintas zonas de los materiales sometidos al ensayo de desgaste para evaluar y comparar el avance del pin en la superficie del material en las distintas probetas. Como se observa en las figuras 4.98a a la 4.98e, se comparan la aleación base en condiciones de colada y de laminado, y los materiales compuestos AZ91E/Si₃N₄ muestras D3, D5 y D7, respectivamente.

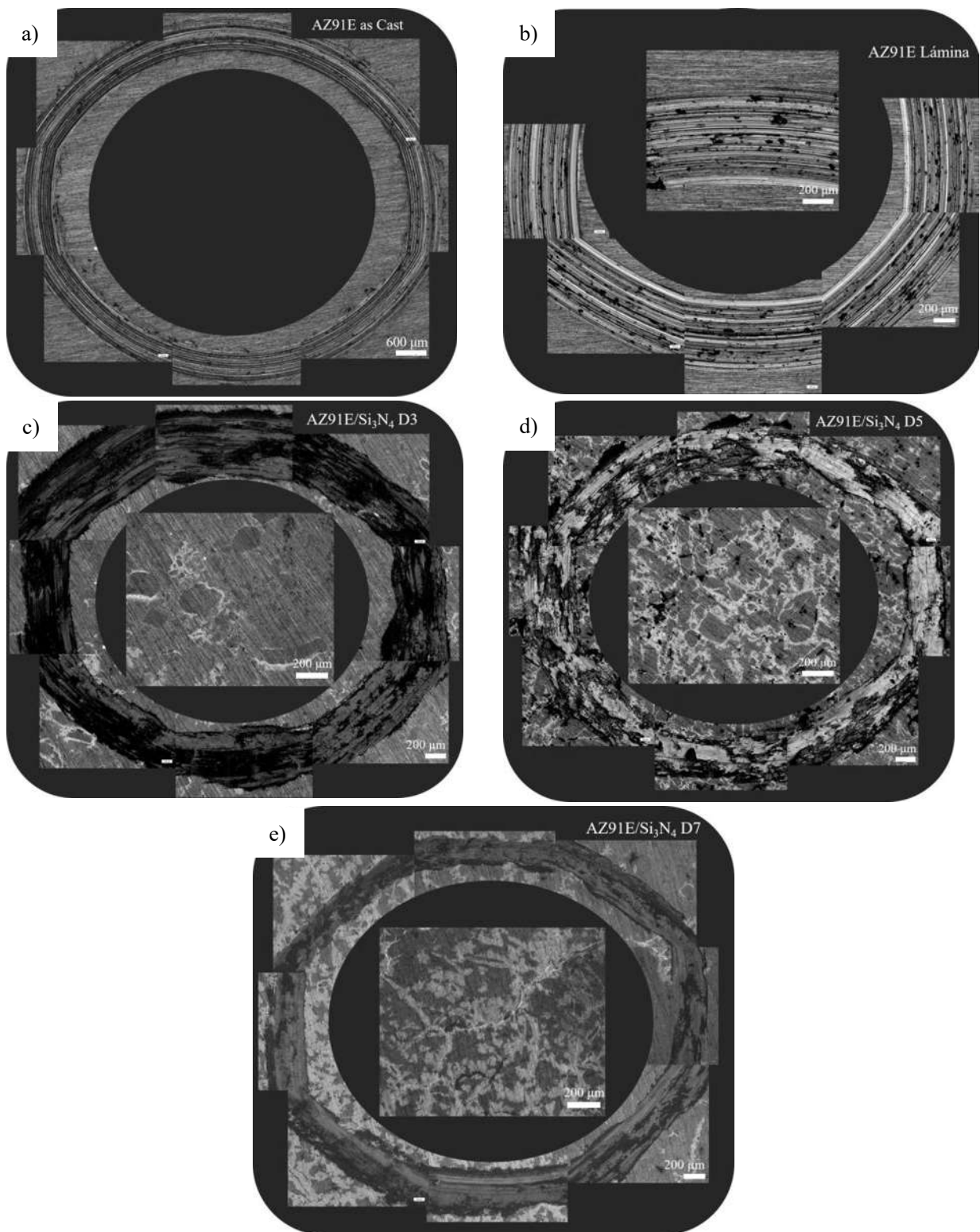


Figura 4.98. Caracterización mediante microscopía óptica de la huella de desgaste; a) la aleación AZ91E en condiciones de colada, b) en condiciones de laminado, y los materiales compuestos AZ91E/Si₃N₄ d) D3, e) D5 y f) D7.

Se analizaron alrededor de 20 zonas distintas en cada muestra y se tomaron mediciones del grosor de la huella de desgaste para tener datos comparativos adicionales a los de perfilometría y obtener un análisis más completo. Los resultados obtenidos de las mediciones se tabularon y se graficaron para una mejor comprensión. En la tabla 4.14 se muestra algunos de los datos obtenidos de las mediciones de las diferentes muestras estudiadas y en la figura 4.99 se muestra la comparativa de las probetas analizadas. Se observa que con la adición de las partículas de refuerzo el ancho de huella disminuye sustancialmente e incluso se pueden relacionar los resultados con las condiciones de la huella observadas en la figura 4.97.

Tabla 4.14. Ancho de huella de desgaste de los materiales estudiados.

AZ91E Colada	AZ91E Lamina	MCMM D3	MCMM D5	MCMM D7
677.23	686.167	524.663	450.183	348.523
676.792	695.043	565.783	482.107	290.766
684.518	686.476	501.818	455.029	264.501
643.261	671.319	485.358	460.548	282.403
668.201	678.92	626.764	417.833	345.133
660.307	670.955	560.702	337.756	354.557
706.691	686.382	442.937	393.506	279.265
711.627	683.402	665.316	347.758	309.39
671.896	691.569	618.478	343.476	296.841

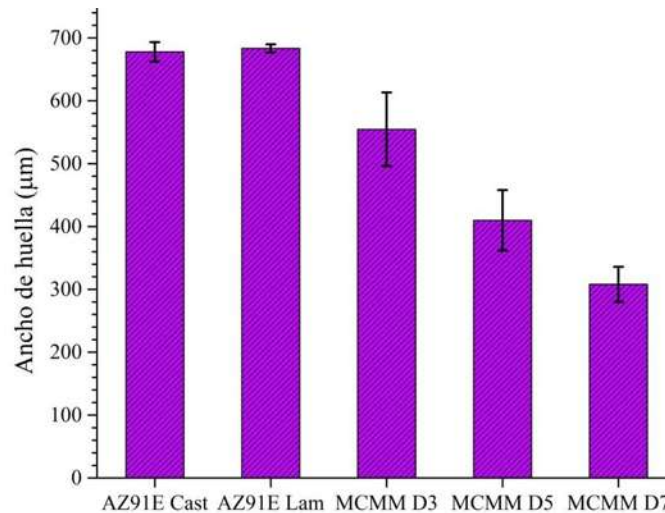


Figura 4.99. Comparativa del ancho de huella de desgaste de los materiales analizados.

El ancho de huella está relacionado con las condiciones de fabricación del material compuesto, como lo es la presión de compactación y la temperatura del pre-sinterizado, ya que las muestras D3, D5 y D7 tienen el mismo contenido de refuerzo. En el caso de las muestras D3 y D5, la carga de compactación fue de 1 y 1.5 Ton, lo que es equivalente a 19.57 y 29.36 MPa, respectivamente. Y la temperatura de pre-sinterizado fue para las muestras D3 y D5, de 1100 °C por 40 min y 1200 °C por 20 minutos, respectivamente. La temperatura juega un papel importante en el pre-sinterizado, ya que incluso en los resultados de perfilometría mostrados en la figura 4.95 es evidente un aumento en la oxidación de la probeta, denotando marcas de picaduras por la oxidación. La muestra con mejores características físicas y con mejor comportamiento al desgaste fue la probeta D7 compactada a 4.5 Ton/88 MPa, pero con una altura de 2 mm que evitó la formación del “end-capping”. Esto se hace evidente incluso en la morfología de la huella mostrada en la figura 4.100, en la comparativa a mayores aumentos de los materiales estudiados.

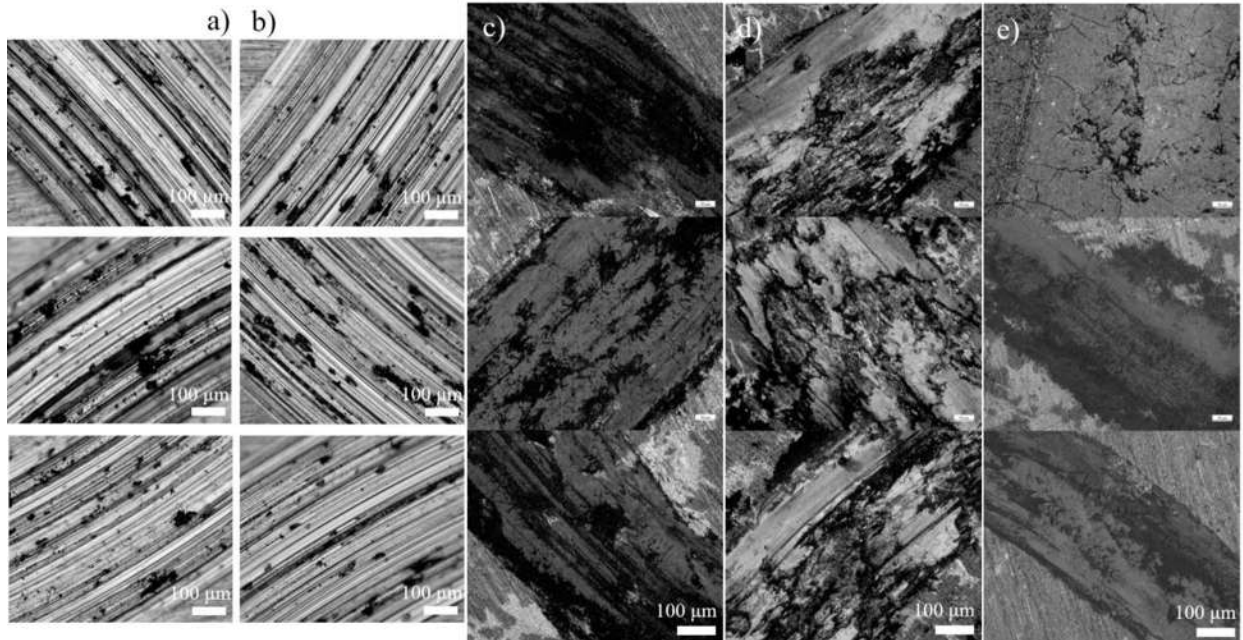


Figura 4.100. Comparativa de la huella de desgaste de la aleación AZ91E; a) en condiciones de colada, b) en condiciones de laminado, y los materiales compuestos c), d) y e), AZ91E/Si₃N₄ D3, D5 y D7, respectivamente.

La muestra D7 es la que presenta un mayor coeficiente de fricción y una menor tasa de desgaste específica, esto se debe a la adhesión que presenta la aleación con las partículas de Si₃N₄ oxidadas y a su capa de SiO₂ amorfa superficial. La adhesión lograda con la oxidación superficial del nitruro de silicio en la fabricación de compuestos AZ91E/Si₃N₄ obtenida por la alta mojabilidad debido al bajo ángulo de contacto entre la matriz y el refuerzo se evidencia en las zonas donde el pin no logró desprender las partículas de Si₃N₄ como se observa en la figura 4.101. El metal recubre completamente la partícula y no hay una evidente separación de las fases.

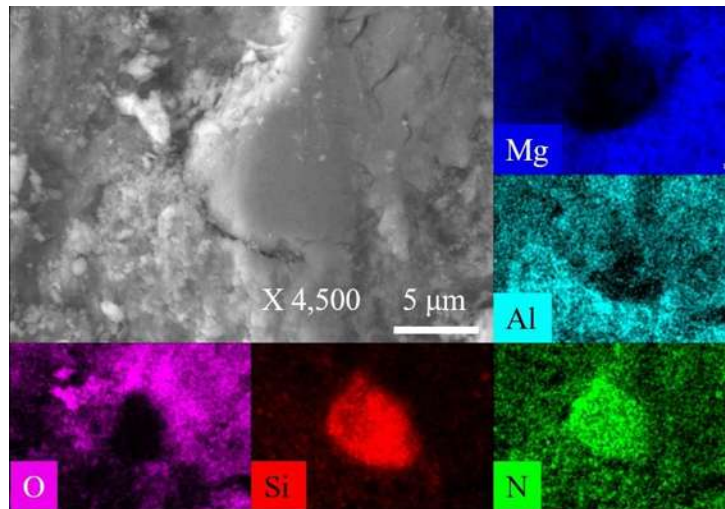


Figura 4.101. Micrografía de MEB de una zona rica en nitruro de silicio de los materiales compuestos AZ91E/Si₃N₄ y mapeos de Mg, Al, Si, N y O.

Se ha encontrado que la formación de SiO₂ superficial y la buena mojabilidad con la aleación de magnesio no solo permite fabricar materiales compuestos AZ91E/Si₃N₄ o AZ91E/SiC con diferentes contenidos de refuerzo, sino además obtener una buena adhesión entre las partículas de refuerzo y la matriz metálica con esto obteniendo buenas propiedades de resistencia al desgaste.

Los resultados obtenidos muestran que las partículas de refuerzo de Si₃N₄ oxidadas se encuentran completamente recubiertas por la aleación, evidenciando la buena adhesión entre el refuerzo y la matriz. En la figura 4.102 se observa la caracterización mediante microscopía electrónica de barrido de la huella de desgaste de la aleación en AZ91E en condiciones de colada, en condiciones de laminado y del material compuesto AZ91E/Si₃N₄. Se puede observar cómo las partículas no presentan zonas de cohesión o separación entre el metal matriz y el refuerzo, a pesar de la propagación de grietas a consecuencia del arrastre del pin durante el ensayo de desgaste.

Por otro lado, otra **evidencia de la excelente adhesión es la tasa de desgaste, que se vio reducida en más del 50%** con respecto a la aleación base AZ91E en condiciones de colada y en condiciones de laminado. En contraste al utilizar materiales de refuerzo como el TiC, en aleaciones de magnesio, el alto contenido de refuerzo >50% en volumen tiende a deteriorar la resistencia al desgaste.

El material desprendido es mayor con respecto a la aleación base que sumado a la oxidación generan un efecto abrasivo [110]. En este caso el material desprendido es menor con respecto a la aleación base, a pesar de encontrar evidencia de oxidación. Las partículas de Si_3N_4 oxidadas no generan un efecto abrasivo al desprenderse. Se desprenden recubiertas en aleación.

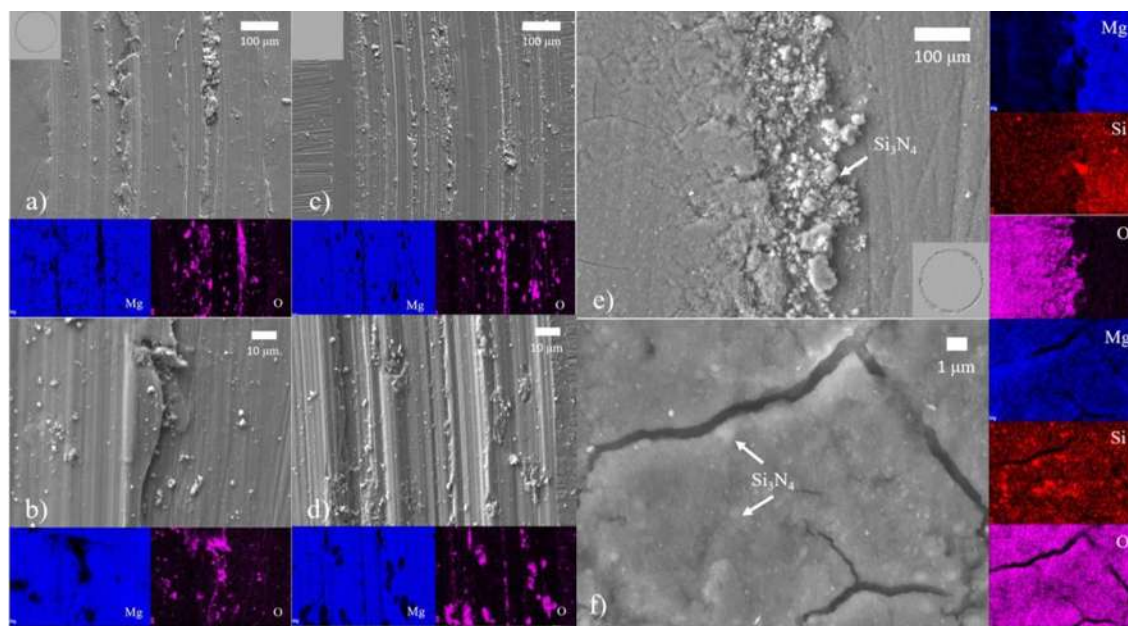


Figura 4.102. Caracterización mediante MEB y mapeo químico de la huella de desgaste de; a,b) AZ91E en condiciones de colada, c,d) AZ91E en condiciones de laminado y e,f) compuesto AZ91E/ Si_3N_4 D3.

El material de refuerzo disminuye la temperatura alcanzada durante el ensayo de desgaste ya que no se encontró evidencia de la morfología de fusión, solo ángulos rectos y agrietamiento de alrededor de $1\text{ }\mu\text{m}$. El nitruro de silicio juega un papel importante en el aumento de la resistencia al desgaste del material compuesto. Los mecanismos de desgaste son principalmente oxidación, adhesión y abrasión para todas las muestras analizadas, como se observa en la figura 4.103. La aleación y las partículas no tienden a desprenderse y distribuyeron la carga aplicada hacia el material de refuerzo, evidenciado por el agrietamiento. La reducción en el coeficiente de fricción en sistemas reforzados con nanotubos de carbono, considerándolo como auto lubricación [113].

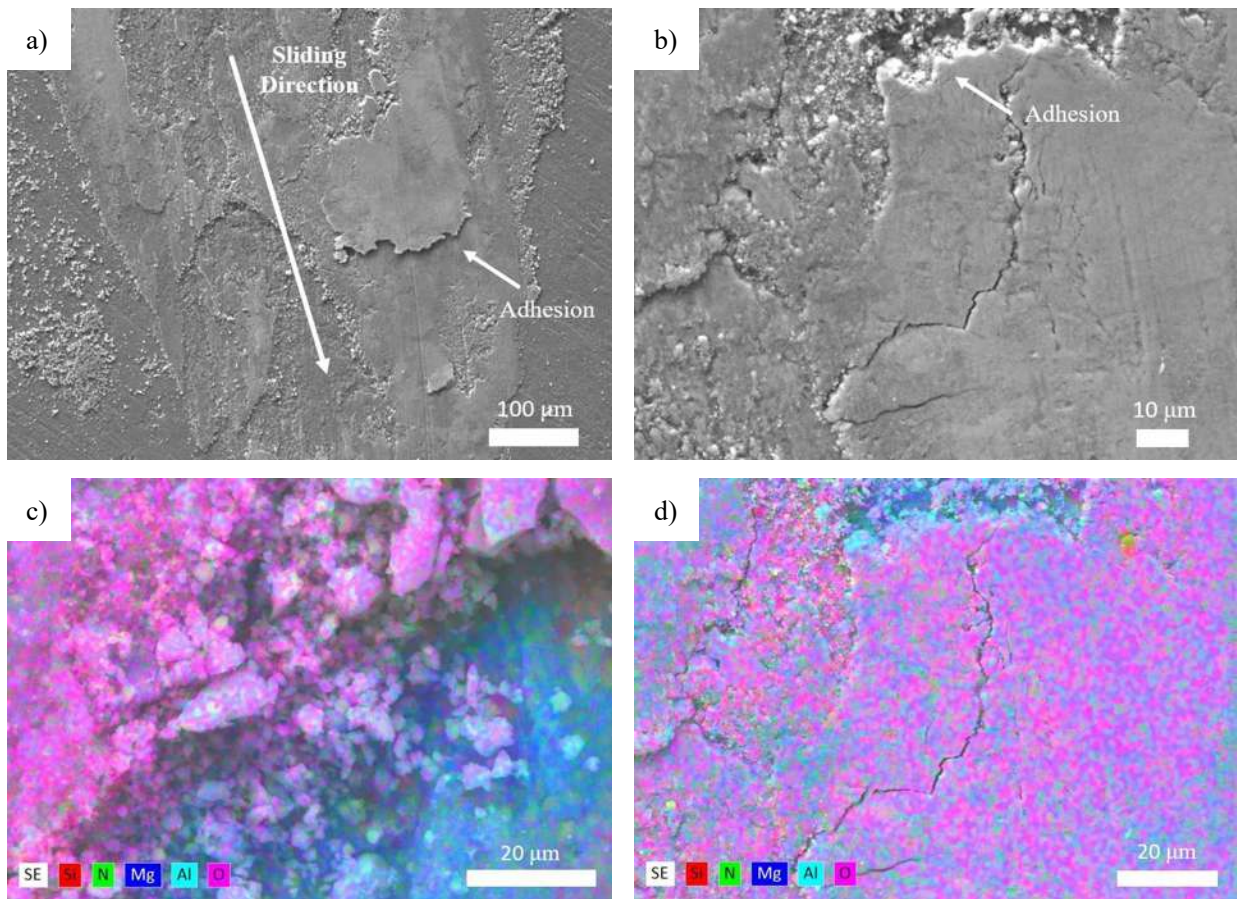


Figura 4.103. Micrografías de la huella de desgaste de los compuestos AZ91E/Si₃N₄ a diferentes magnificaciones.

Sigue siendo escasa la literatura alrededor de estos compuestos y el comportamiento al desgaste que presentan con diferentes materiales de refuerzo, incluso con diferencias sustanciales en cuanto al tamaño de partícula o el porcentaje en volumen de refuerzo utilizado. Además de lo limitada que se vuelve la información cuando no se usan estándares en los ensayos realizados. En el caso de los materiales compuestos matriz magnesio reforzados con nitruro de silicio es importante señalar que lo observado nos indica que la oxidación pasiva del nitruro de silicio mejora la adhesión con la aleación e incrementa la resistencia al desgaste. Disminuyendo hasta en un 50% la tasa de desgaste.

El aumento en la resistencia al desgaste MCMR reforzados con alto contenido de refuerzo solo se ha observado en sistemas reforzados con AlN [109] (alrededor del 50% en volumen), y al reforzarse con ZrO₂ [114], ya que al utilizar TiC [110], se incrementa el efecto abrasivo. Generalmente se utilizan bajos contenidos de refuerzo, ya que la mojabilidad y la adhesión no contribuyen de manera

importante en contenidos por debajo del 3% en sus propiedades mecánicas [59–61]. Incluso incrementando significativamente la resistencia al desgaste [113–115]. Sin embargo, sigue existiendo la necesidad de una estandarización de las condiciones a las cuales se realizan los ensayos de desgaste e incluso una oportunidad para la publicación de una revisión extensiva del tema.

Tabla 4.15. Comparación de las condiciones utilizadas en ensayos de desgaste en MCMM.

Condiciones	ASTM G99-17	AZ91E/SiC	AZ91E/TiC	AZ91E/TiC	AZ91E/AlN	AZ91E/Si ₃ N ₄
Técnica	-	Flat on disc	Block-on	Pin-on-disc	Pin-on-flat	Pin-on-disc
Fuerza normal (N)	10	10-50	5-30	0.5 a 1 MPa	2-12	10
Velocidad de desplazamiento (m/s)	0.1	250-1500 rpm		200	1-3 Hz	60 mm/min (0.001)
Distancia de desplazamiento (m)	1000	1650	500	+2000	100	3.6
Contraparte	52100	SKD11	52100	1018/H-13/4140	52100	52100
Dímetro del pin (mm)	10	Thickness 20 mm			6	6
Entorno	Aire				Aire	Aire
Temperatura (°C)	23				25-30	23
Humedad (%)	12.78				40	30
Dímetro de huella	25-35					
Rugosidad (μm)	0.8	0.2				
[Ref.]	[116]	[117]	[102]	[110]	[109]	Este trabajo

Las variables que impactan significativamente en los ensayos de desgaste que se estudian por lo general en las aleaciones de magnesio reforzadas con partículas cerámicas, son la fuerza normal aplicada, la velocidad de desplazamiento, el material de refuerzo utilizado y el tamaño de partícula. Sin embargo, no hay la suficiente correlación entre las variables estudiadas en los distintos sistemas estudiados, solo comparativas dentro del mismo sistema. Como se mostró en la tabla 4.15, no se ha encontrado un estándar en cuanto a condiciones y no se ha realizado un estudio en un solo equipo de trabajo, comparando los distintos tipos de cerámicos de refuerzo. Representando un área de oportunidad para profundizar en las diferencias reales que presenta el utilizar distintos materiales de refuerzo. Esto sumado al hecho de que hasta la fecha sigue siendo un área en desarrollo y hasta

este trabajo, no se había logrado una adhesión lo suficientemente buena para incorporar materiales de refuerzo como lo son el Si_3N_4 y el SiC , en contenidos superiores al 5%.

Se ha observado que al aumentar la carga, la temperatura tiende a subir por la fricción resultante del contacto entre los materiales y la velocidad, promoviendo la fusión de una fracción de la aleación y desprendiendo partículas que incrementan el efecto abrasivo [117]. Las condiciones a estudiar dependen del equipo utilizado y las condiciones fijas de los equipos. En el caso de los materiales compuestos AZ91E/ Si_3N_4 fabricados en este trabajo, no se logró realizar la comparativa con diferentes velocidades de desplazamiento, ni utilizar diferentes cargas. Pero de acuerdo a la literatura, el aumento de la carga y el aumento en velocidad de desplazamiento, tenderían a aumentar la temperatura y al desprendimiento de las partículas al fundir la aleación debido a la fricción [118]. La adhesión entre el material de refuerzo y la aleación se vuelve el factor fundamental en este tipo de materiales, ya que se ha observado incluso en sistemas $\text{Mg}/\text{B}_4\text{C}$ [119], que la adición de partículas de Ti tienden a aumentar la afinidad entre el Mg y el B_4C , debido al efecto de super mojabilidad observado entre el Mg y el Ti [98], favoreciendo la adhesión y disminuyendo la tasa de desgaste específica.

4.12. Ensayos de microdureza de los materiales compuestos Mg-AZ91E/ Si_3N_4 .

Los ensayos realizados, adicionales a los ensayos de desgaste, fueron realizados a muestras con las mejores características. Ya que como se ha venido mencionando, la reproducibilidad de la infiltración espontánea en el sistema AZ91E/ Si_3N_4 es baja, debido a las transformaciones del SiO_2 durante el pre-sinterizado. Por tal motivo se seleccionaron las muestras con mejores características, para los ensayos de microdureza y coeficiente de expansión térmica.

En el caso de los ensayos de microdureza, se realizaron microindentaciones lineales a dos muestras, con una distancia de 50 μm entre cada indentación. En la figura 4.104 se muestran los resultados obtenidos de las indentaciones realizadas, con valores de entre los 340 Hv hasta los 770 Hv.

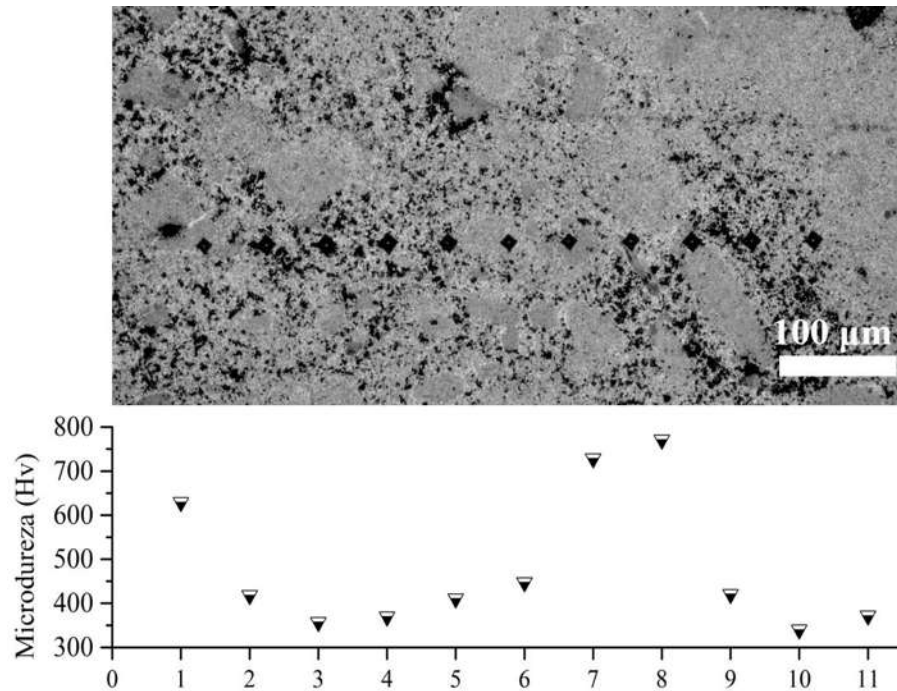


Figura 4.104. Microindentación lineal de los materiales compuestos AZ91E/Si₃N₄.

Como es bien sabido este tipo de materiales compuestos se caracteriza por tener un amplio rango de durezas, debido a la distribución, tamaño y morfología del refuerzo utilizado [94,99–101]. Cálculos preliminares se habían realizado utilizando distintos modelos para predecir la dureza (ver figura 4.105).

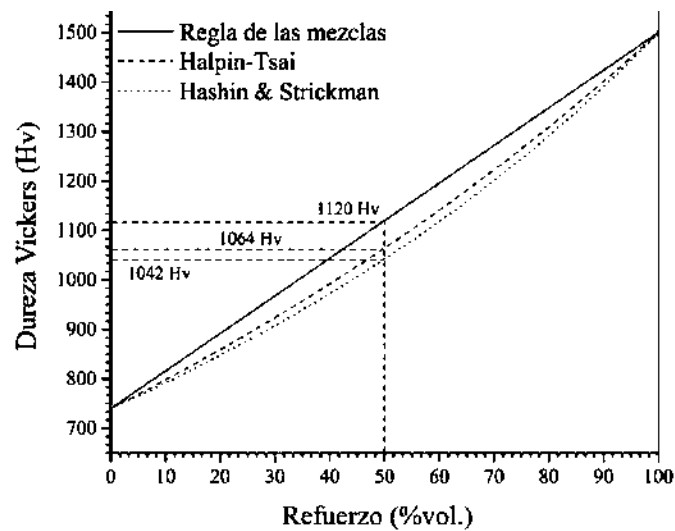


Figura 4.105. Modelos de predicción de microdureza de los materiales compuestos AZ91E/Si₃N₄.

Sin embargo, dichos valores se han tomado de manera relativa debido a los factores antes mencionados, además de posibles defectos presentes en los compuestos fabricados. A pesar de esto se encontraron zonas con durezas elevadas, atribuido a la formación de zonas ricas en Si_3N_4 , tal como se muestra en la figura 4.106.

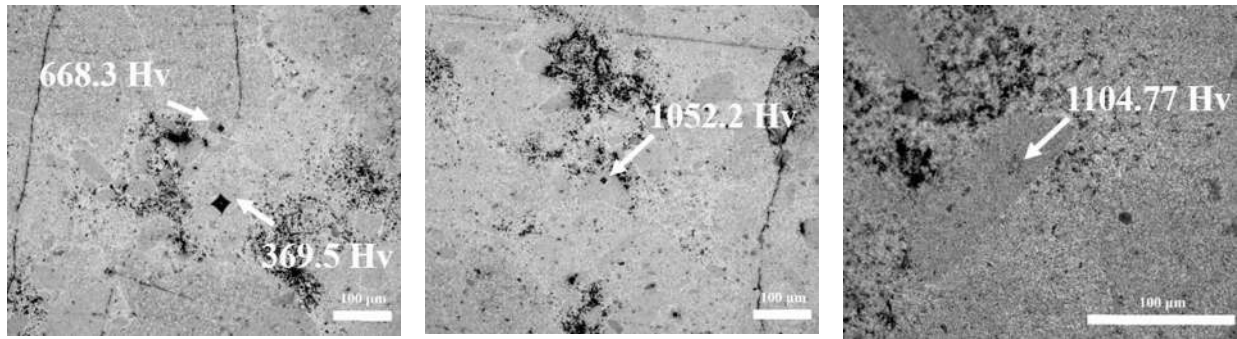


Figura 4.106. Microdurezas obtenidas en zonas ricas en nitruro de silicio de los materiales compuestos AZ91E/ Si_3N_4 .

4.13. Coeficiente de expansión térmica de los materiales compuestos Mg-AZ91E/ Si_3N_4 .

En cuanto al coeficiente de expansión térmica (CTE) de los compuestos fabricados AZ91E/ Si_3N_4 , se determinó con respecto a la temperatura al cuantificar los cambios longitudinales de la muestra, mediante dilatometría. La curva de calentamiento fue de 25 °C por minuto hasta los 350 °C bajo una atmósfera de argón de ultra alta pureza.

Se utilizaron las definiciones y evaluaciones para materiales sólidos de acuerdo a la norma ASTM E289-04 [120] y lo reportado por algunos autores [121,122], se utilizó el valor del coeficiente de expansión lineal dado por:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \alpha \cdot \Delta T \quad (44)$$

La ecuación se puede reacomodar de como lo mencionan Jiang y Col [122], quedando entonces como:

$$\alpha = \frac{1}{\Delta T} \cdot \frac{\Delta L}{L_0} \quad (45)$$

Donde L_0 es la longitud original de la muestra, ΔL es el cambio en la longitud sobre un intervalo de temperatura ΔT , y la unidad de la CTE (α) es $^{\circ}\text{C}^{-1}$. Representando la pendiente del cambio longitudinal lineal con respecto al cambio en la temperatura. En la figura 4.107 se muestra la gráfica deformación-temperatura del material compuesto AZ91E/Si₃N₄. Para el tratamiento de los datos, se segmentó la información obtenida mediante dilatometría, de acuerdo a los distintos cambios de pendiente observados. En el caso de las aleaciones de magnesio, existe un rango entre los 200 a 300 $^{\circ}\text{C}$ donde se activan los sistemas de deslizamiento prismáticos $\{10\bar{1}0\} \langle 1120 \rangle$ de la estructura HCP, creando un efecto de superplasticidad [123].

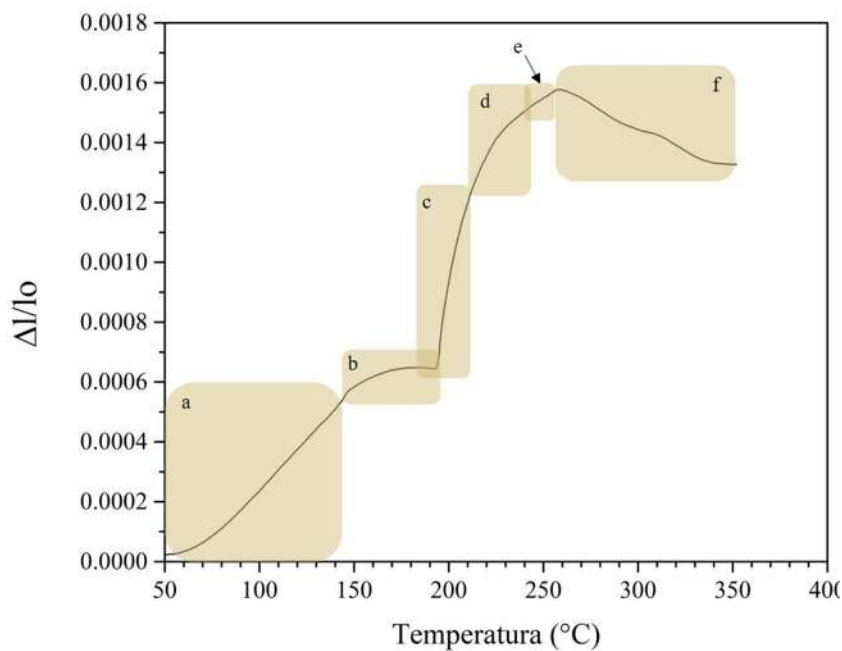


Figura 4.107. Gráfica deformación/temperatura de los compuestos AZ91E/Si₃N₄

Se realizó el tratamiento de los datos para las 6 diferentes pendientes encontradas en el ensayo de dilatometría, obteniendo las distintas pendientes relacionadas con el comportamiento que presenta el material compuesto. En la figura 4.108 se muestran los ajustes lineales realizados a las distintas zonas, en la literatura hay escasa información de materiales compuestos con las características similares a los resultados obtenidos.

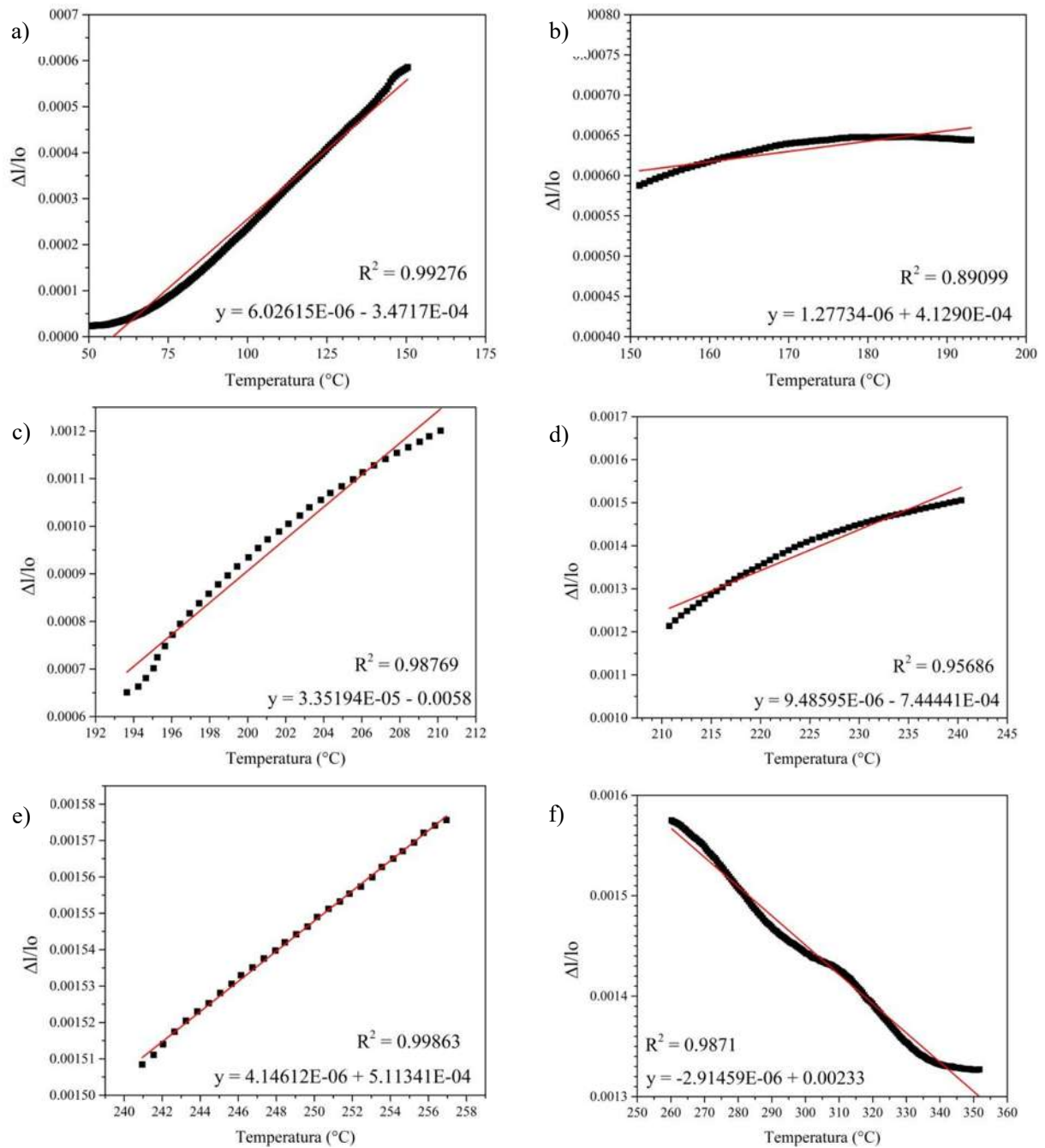


Figura 4.108. Ajuste lineal de los datos de deformación-temperatura de los ensayos de dilatometría obtenidos del material compuestos AZ91E/Si₃N₄.

Se evidencian cambios significativos en la pendiente y por ende en el coeficiente de expansión térmica, en diferentes rangos de temperatura, aunque por otro lado, por lo general en la literatura se toma en cuenta el rango entre los 200 a 250 °C [124]. El análisis de los datos se observa en la figura 4.109. Los resultados demuestran que el coeficiente de expansión térmica se vio reducido

con respecto al de la aleación base de $26 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, que para el material compuesto AZ91E/Si₃N₄ $13.63 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, esto es debido a la incorporación del refuerzo cerámico el cual tiene un CTE de $3.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [3]. Lo que representa una reducción de más del 40%, debida a la adición de las partículas de refuerzo de Si₃N₄.

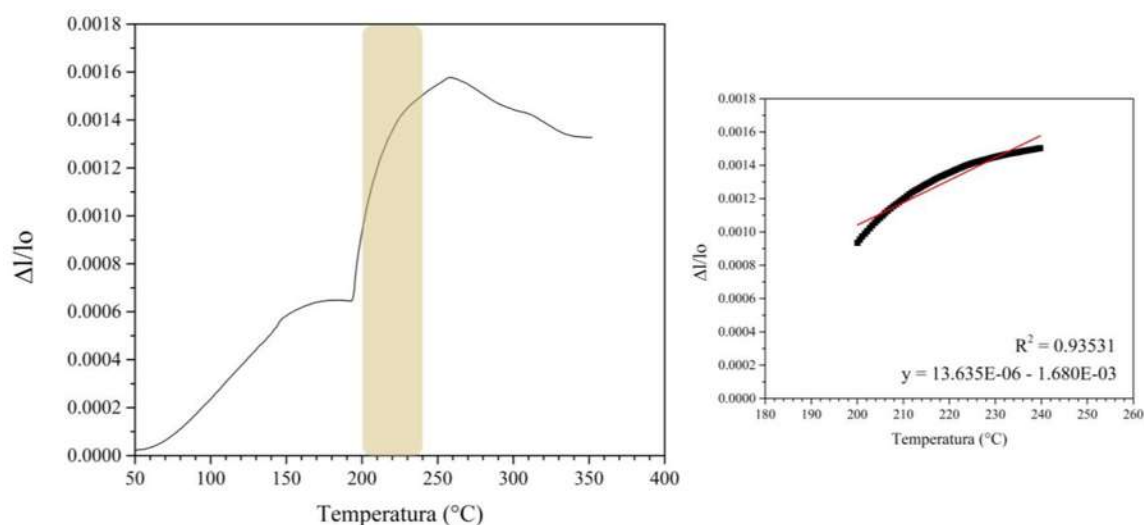


Figura 4.109. Gráfica deformación/temperatura de los compuestos AZ91E/Si₃N₄ para el rango de 200-250 °C.

4.14. Aporte al conocimiento científico y áreas de aplicación.

Las leyes gubernamentales y las pautas ambientales están motivando a la industria a adoptar prácticas más respetuosas con el medio ambiente. Dentro de estas medidas se encuentra la necesidad de reducir las emisiones y fabricar vehículos más ligeros, ya que esto se ha convertido en un requisito esencial para cumplir con los estándares de eficiencia de combustible y emisiones establecidos. Llevando a la industria y a la comunidad científica a la constante búsqueda de diseñar, evaluar, fabricar y producir nuevos materiales más ligeros. El magnesio y sus aleaciones son un candidato excepcional en la búsqueda de la industria automotriz, aeroespacial y de seguridad por alternativas más ligeras que puedan sustituir componentes ya que es aproximadamente un 30% más ligero que el aluminio y un 75% más ligero que el acero. Sin embargo, las propiedades mecánicas de las aleaciones de magnesio y los costos de producción han limitado el desarrollo de sistemas que solucionen los requerimientos para su aplicación a gran escala.

La fabricación de materiales compuestos matriz magnesio reforzados con materiales cerámicos ha demostrado que la adición de partículas de elevada dureza, promueve el aumento de sus propiedades como la resistencia mecánica, el módulo de elasticidad, resistencia al desgaste, disminución del coeficiente de expansión térmica. Sin embargo, la alta energía superficial del magnesio en estado líquido y su reactividad limita su compatibilidad con las superficies de algunos materiales cerámicos.

Materiales como el Si_3N_4 y SiC presentan una baja compatibilidad, y promueven la formación de interfases frágiles en aleaciones de magnesio aleadas con aluminio. Limitando su aplicación a bajos contenidos de refuerzo y procesos de fabricación complejos y costosos. En comparativa con otros materiales cerámicos utilizados como refuerzo, son más económicos con respecto al TiC y el B_4C , mayor resistencia mecánica con respecto al AlN y Al_2O_3 , y sobre todo un menor coeficiente de expansión térmica. No obstante, el Si_3N_4 y SiC pueden ser tratados superficialmente para mejorar la adhesión con el magnesio y sus aleaciones, aumentando la mojabilidad y ampliando el panorama en cuanto a procesos de fabricación para materiales compuestos matriz magnesio.

El trabajo de investigación desarrollado demostró que es posible la fabricación de materiales compuestos matriz magnesio reforzados con Si_3N_4 con alto contenido de refuerzo y la posibilidad de réplica con el SiC , que también puede ser tratado superficialmente a elevadas temperaturas. La oxidación pasiva del nitruro de silicio mejora la mojabilidad con la aleación de magnesio AZ91E.

Se sometió a una revisión por pares y se reportó la evaluación de la cinética de oxidación a elevadas temperaturas del (α) Si_3N_4 y $(\alpha+\beta)$ Si_3N_4 . La importancia del estudio radica en el control de la capa amorfa formada en la superficie del Si_3N_4 , y la influencia que tienen las fases presentes en el Si_3N_4 . La capa superficial amorfa de SiO_2 que recubre por completo la partícula de Si_3N_4 con tan solo 30 minutos a 1200°C , evita la formación de fases frágiles como el MgAl_2O_4 y aumenta la mojabilidad con la aleación de magnesio. Los resultados comparativos evidencian que existe cambio en la cinética de oxidación debida a la presencia de (β) Si_3N_4 . Sin embargo, el cambio fue observado con tiempos prolongados de oxidación pasiva [104].

Se reportó que es posible fabricar materiales compuestos ligeros matriz magnesio AZ91E/ Si_3N_4 mediante infiltración espontánea. Uno de los procesos de mayor costo-eficiencia que existe actualmente, seguido por el proceso “*stir casting*”. Se evaluaron distintas rutas de fabricación, que

aseguraran la oxidación superficial del Si_3N_4 reportando como es que se limita la infiltración, si las partículas están parcialmente oxidadas. Ya que a pesar de ser posible su fabricación mediante otras técnicas como el “*stir casting*” es baja la adhesión entre el Si_3N_4 y las aleaciones de magnesio. Se encontraron y reportaron las condiciones de oxidación pasiva para el Si_3N_4 para asegurar una infiltración completa. Se obtuvo una infiltración completa en compactos porosos de nitruro de silicio previamente oxidados. La infiltración se llevó a cabo a una temperatura de 800 °C en 15 minutos, temperatura menor a la reportada en otros sistemas [105].

En la búsqueda de estandarizar los parámetros de fabricación, y fabricar probetas de mayor tamaño para ensayos mecánicos, se hicieron evidentes las limitaciones. Se encontró que, con el aumento de las dimensiones de las probetas, los compactos de Si_3N_4 oxidados no poseen la resistencia mecánica suficiente para evitar que el metal líquido debilite la estructura del material, generando ríos de aleación y promoviendo el agrietamiento. Materiales cerámicos como el TiC y AlN pueden ser sinterizados por arriba de los 1200 °C, sin embargo, en el caso del Si_3N_4 esto no es posible, ya que, a elevadas temperaturas, tanto el Si_3N_4 como el SiC se degradan a elevadas temperaturas, no sinterizan. El pre-sinterizado debe llevarse a cabo a elevadas temperaturas, y evitar un rango de temperatura crítico entre los 800 y 900 °C. En dicho rango ocurren tres transformaciones que implican un cambio de densidad y por ende la fragilización de la capa superficial de SiO_2 . La transformación ocurre de SiO_2 amorfo, a α SiO_2 cuarzo y a α SiO_2 tridimita. Las transformaciones fragilizan los compactos porosos y promueven el agrietamiento y la oxidación del Mg presente en la aleación. En procesos de infiltración es imperativo la pre-sinterización, por lo que dichas transformaciones no pueden evitarse. No obstante, es importante destacar que los resultados obtenidos demuestran que es posible ahora la adición de Si_3N_4 a aleaciones de magnesio como la AZ91E, mediante otros procesos de fabricación como lo es “*stir casting*”, SPS y manufactura aditiva. Abriendo el panorama a distintos tamaños de partícula, morfologías y contenido en volumen. Por otro lado, se logró la fabricación de muestras con características aceptables para realizar ensayos de desgaste, micro dureza y coeficiente de expansión térmica.

En conclusión, la oxidación pasiva del nitruro de silicio mejora la adhesión entre el material de refuerzo y la aleación AZ91E, promoviendo la mojabilidad en el sistema y la fabricación de materiales compuestos AZ91E/ Si_3N_4 mediante infiltración espontánea. Los ensayos de desgaste evidenciaron la buena adhesión entre el Si_3N_4 y la aleación AZ91E. La adición del refuerzo

disminuye la tasa de desgaste específica en más del 50% y los mecanismos de desgaste principales bajo las condiciones estudiadas son el desgaste por abrasión, oxidación y escasa delaminación ya que no se encontró evidencia de fusión. Sin embargo, la reproducibilidad en el proceso de fabricación es una limitante importante para ser una propuesta aceptable por la industria e incluso en el área científica, para realizar otro tipo de ensayos mecánicos. Esto debido a ser necesario un pre-sinterizado, el cual debe llevarse a cabo a temperaturas superiores a los 1000 °C, debido a la cristalización y múltiples transformaciones de la capa amorfa de SiO₂, hasta pasar a α -tridimita, lo que conlleva múltiples cambios en la densificación de la capa superficial, debilitando el compacto poroso, promoviendo la formación de ríos de metal y el agrietamiento.

La incorporación de materiales de refuerzo como lo es el Si₃N₄ y el SiC, es una propuesta económica a pesar de la oxidación pasiva, ya que el tiempo de tratamiento es sumamente corto. La adhesión por otro lado es algo no observado en la literatura hasta el presente estudio, demostrando ser materiales que le aportan una mejora en la resistencia al desgaste y resistencia a aleaciones de magnesio como la AZ91E.

La fabricación de materiales compuestos matriz magnesio mediante infiltración espontánea reforzados con partículas de Si₃N₄ y SiC es una propuesta viable para obtener materiales con alto contenido de refuerzo, pero limitada debido a la necesidad de pre-sinterizado. El pre-sinterizado necesario para asegurar un material libre de defectos siempre será necesario, y las transformaciones del SiO₂ superficial no pueden ser evitadas, ya que se necesita una temperatura al menos superior a 1000 °C y las transformaciones ocurren a partir de los 800 °C. No obstante, se logró obtener una referencia de las propiedades que pueden obtenerse con altos contenidos de refuerzo, a pesar de la baja reproducibilidad.

Por otro lado, existen procesos de fabricación como “*stir casing*”, SPS y manufactura aditiva, en los cuales no es necesario llegar a una temperatura de 800 °C, evitando la cristalización y transformaciones del SiO₂, salvaguardando la integridad de la capa amorfa y asegurando una buena adhesión con las aleaciones de magnesio como la AZ91E, siendo ahora posible un amplio rango de sistemas, con diferente contenido de refuerzo, tamaño de partícula o morfología del Si₃N₄ utilizado. Incluso introduciendo la posibilidad de usar SiC realizando una evaluación similar a la realizada en este trabajo con el Si₃N₄. Una de las primeras propuestas y como resultado del estudio

realizado son los materiales compuestos ultra ligeros matriz magnesio (MCULMM) para aplicaciones balísticas o resistentes a impactos a elevada velocidad, que puede encontrarse en el ANEXO III.

En pocas palabras, la propuesta destaca la importancia de las partículas de Si_3N_4 utilizadas como refuerzo en aleaciones de magnesio y su contribución en la recristalización dinámica de la aleación que es el mecanismo dominante en la distribución de energía y resistencia al impacto de proyectiles de alta velocidad. La importancia de un bajo contenido de refuerzo, a pesar de no representar un aumento sustancial en cuanto módulo de elasticidad o dureza, cuando se evalúa con modelos de predicción de propiedades mecánicas, radica en el incremento en la cinética de recristalización dinámica de la estructura hexagonal del magnesio y sus aleaciones que puede alcanzarse con la adición de partículas cerámicas. Los MCULMM tienen una densidad menor a 2 g/cm^3 , al utilizar un contenido de refuerzo menor al 10%. El tamaño de partícula juega un papel importante en la fabricación de estos materiales, ya que las partículas cerámicas fungen como multiplicadores de dislocaciones que contribuyen al aumento de la resistencia ante impactos de proyectiles de alta velocidad. El magnesio por sí solo es capaz de competir con las aleaciones de aluminio, titanio y aceros especializados para aplicaciones balísticas. Y al incorporar partículas cerámicas que promueven el principal mecanismo de deformación que le da resistencia al impacto al magnesio, podría incluso ser superior a los materiales utilizados actualmente en el sector de seguridad.

4.15. Recomendaciones y trabajo futuro

Se sugiere continuar con la evaluación de la cinética de oxidación del SiC , ya que al presentar el mismo comportamiento de oxidación pasiva que el Si_3N_4 , es posible utilizarlo como refuerzo en contenidos superiores a los encontrados a la literatura, por la mejora en la adhesión debido a la capa de SiO_2 . El SiC es una propuesta incluso más económica que el Si_3N_4 y está disponible en el mercado en una amplia gama de tamaños de partícula y presentaciones.

Se sugiere utilizar otros procesos de fabricación donde no sea necesario un tratamiento posterior a la oxidación pasiva, tanto del Si_3N_4 y el SiC . Se pueden evaluar distintos contenidos de refuerzo ya que la capa de SiO_2 asegura la adhesión entre el refuerzo y la aleación, con un máximo del 30% por el proceso de “*stir casting*” y menor mediante manufactura aditiva y SPS.

CONCLUSIONES.

- Se evaluó la cinética de oxidación de polvos de nitruro de silicio (α -Si₃N₄) y (α + β)-Si₃N₄, desde los 1000 a los 1200 °C. Promoviendo la formación de SiO₂ superficial amorfo, aplicado para incrementar la mojabilidad con la aleación de magnesio AZ91E.
- Se obtuvieron las constantes cinéticas de oxidación (k_p) de los polvos de nitruro de silicio (α -Si₃N₄) y (α + β)-Si₃N₄ evaluando la velocidad de oxidación a 1200 °C durante 5 horas, obteniendo valores de 9.11×10^{-16} y 6.35×10^{-16} kg²/m⁴s, respectivamente. Se encontró que la presencia de fase β en el nitruro de silicio disminuye la velocidad de oxidación cuando el tratamiento es prolongado y es capaz de modificar la morfología del SiO₂ amorfo superficial.
- Se fabricaron materiales compuestos AZ91E/Si₃N₄ mediante infiltración espontánea, debido al aumento de la mojabilidad del magnesio con el Si₃N₄ por la formación de una capa de SiO₂ amorfo resultado de la oxidación pasiva del nitruro de silicio a elevadas temperaturas.
- Es posible la fabricación de compuestos AZ91E/Si₃N₄ mediante infiltración espontánea, sin embargo, se observó una baja reproducibilidad en la fabricación del material compuesto.
- La baja reproducibilidad es debida a la dificultad que presenta la sinterización de polvos de Si₃N₄ oxidados, debido a la cristalización y transformaciones alotrópicas del SiO₂ en el rango de entre los 800 y 900 °C, que promueven el agrietamiento y la formación de ríos de aleación durante la infiltración.
- El aumento en la mojabilidad debida al SiO₂ superficial del Si₃N₄ no solo evidencia un aumento en la adhesión entre el Si₃N₄ y la aleación AZ91E, no obstante, evita la formación de interfases frágiles. Siendo posible fabricar materiales compuestos AZ91E/Si₃N₄ mediante técnicas como infiltración espontánea, “*stir casting*”, SPS y manufactura aditiva, modificando el contenido de refuerzo e incluso su tamaño y morfología.
- La resistencia al desgaste de los compuestos infiltrados aumento por la incorporación del refuerzo a la aleación, a pesar de denotar un alto coeficiente de fricción, la tasa de desgaste especifica disminuye en el compuesto, con respecto a la aleación base en condiciones de colada y en condiciones de laminación. La tasa de desgaste especifica se redujo en más del 50% debido a la adición del Si₃N₄.

- Los materiales compuestos fabricados presentaron un aumento de al menos 5 veces la dureza de la aleación base que es de aproximadamente 65 Hv, ya que se obtuvieron valores que van desde los 340 Hv hasta los 770 Hv, con zonas sumamente duras con valores superiores a los 1000 Hv.
- El coeficiente de expansión térmica disminuyó con respecto a la aleación base, obteniendo un valor de $13.63 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para el compuesto fabricado, en contraste con la aleación AZ91E de $26 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, debido al bajo CTE que presenta el nitruro de silicio $3.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.
- Se identificaron áreas de mejora en el sistema estudiado para llevarse a cabo en trabajos posteriores o de continuación, que pueden aportar información sustancial al conocimiento científico en el área de materiales compuestos de matriz metálica ligeros.
- Se propuso una nueva área de investigación en el área de materiales compuestos de matriz magnesio ultraligeros reforzados con partículas relacionada con el estudio de la recristalización dinámica y el efecto de las partículas sobre la cinética de recristalización.

REFERENCIAS.

- [1] Song J, Chen J, Xiong X, Peng X, Chen D, Pan F. *Research advances of magnesium and magnesium alloys worldwide in 2021*. **Journal of Magnesium and Alloys**. 10(4), 863–898, 2022.
- [2] Contreras Cuevas A, Bedolla Becerril E, Martínez M S, Lemus Ruiz J. *Metal Matrix Composites: Wetting and Infiltration*, Springer International Publishing, **Cham**, 2018.
- [3] Nishida Y. *Introduction to Metal Matrix Composites*, Elsevier, **Nagoya, Japón**, 2013.
- [4] Kumar D, Phanden R K, Thakur L. *A review on environment friendly and lightweight Magnesium-Based metal matrix composites and alloys*. **Materials Today: Proceedings**. 38, 359–364, 2021.
- [5] Richerson D W. *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design*, 2nd edi, , CRC Press, **New York, USA**, 1992.
- [6] Strong A B. *Fundamentals of Composites Manufacturing: Materials, Methods, and Applications*, 2nd ed., Society of Manufacturing Engineers, **Michigan**, 2008.
- [7] Mazumdar S. *COMPOSITES MANUFACTURING: Materials, Product, and Process Engineering*, 1st ed., CRC Press LLC, **Washington, D.C.**, 2001.
- [8] Lemus-Ruiz J, León-Patiño C A, Aguilar-Reyes E A. *Interface behaviour during the self-joining of Si3N4 using a Nb-foil interlayer*. **Scripta Materialia**. 54(7), 1339–1343, 2006.
- [9] Chawla K K. *Metal Matrix Composites*, in *Composite Materials: Science and Engineering, Third Edition*, Springer New York, New York, NY, 2012, pp. 197–248.
- [10] Yi X-S, Du S, Zhang L. *Composite Materials Engineering, Volume 2*, Vol. 2, Springer Singapore, **Beijing, China**, 2006.
- [11] Ibrahim I A, Mohamed F A, Lavernia E J. *Particulate reinforced metal matrix composites — a review*. **Journal of Materials Science**. 26(5), 1137–1156, 1991.
- [12] Gupta M, Sharon N M L. *Magnesium, Magnesium Alloys, and Magnesium Composites*, 2010.
- [13] Halpin J C. *Primer on Composite Materials Analysis*, 2nd edi, , CRC Press, **Ohio, USA**, 1992.
- [14] Hashin Z, Shtrikman S. *A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials*. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**. 11(2), 127–140, 1963.
- [15] Bajakke P A, Malik V R, Deshpande A S. *Particulate metal matrix composites and their fabrication via friction stir processing – a review*. **Materials and Manufacturing**

Processes. 34(8), 833–881, 2019.

- [16] Avedesian M M, Baker H, Committee A S M I H. *ASM Specialty Handbook: Magnesium and Magnesium Alloys*, ASM Specialty HandbookASM International, **Materials Park, OH**, 1999.
- [17] Pekguleryuz M, Celikin M. *Creep resistance in magnesium alloys*. **International Materials Reviews.** 55(4), 197–217, 2010.
- [18] Makar G L, Kruger J. *Corrosion of magnesium*. **International Materials Reviews.** 38(3), 138–153, 1993.
- [19] Mordike B L, Kainer K U. *Magnesium Alloys and Their Applications*, WILEY-VCH, **Munich, Alemania**, 2003.
- [20] SEIFERT H-J, MUELLER E M, LIANG P, LUKAS H L, ALDINGER F, FRIES S G et al. *Computational phase studies in commercial aluminium and magnesium alloys*, in *The SGTE Casebook*, Elsevier, 2008, pp. 375–385.
- [21] *Recent developments in light alloys*. 1996.
- [22] Polmear I J. *Magnesium alloys and applications*. **Materials Science and Technology.** 10(1), 1–16, 1994.
- [23] Czerwinski F. *Magnesium Alloys - Design, Processing and Properties*, InTech, 2011.
- [24] Lü Y ., Wang Q ., Ding W ., Zeng X ., Zhu Y . *Fracture behavior of AZ91 magnesium alloy*. **Materials Letters.** 44(5), 265–268, 2000.
- [25] Raghavan V. *Al-Mg-Zn (Aluminum-Magnesium-Zinc)*. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion.** 28(2), 203–208, 2007.
- [26] Ohno M, Mirkovic D, Schmid-Ferzer R. *Phase equilibria and solidification of Mg-rich Mg – Al – Zn alloys*. **Materials Science and Engineering: A.** 421(September 2005), 328–337, 2006.
- [27] Michels W. *Magnesium Alloys and their Applications*. **Materials Technology.** 13(3), 121–122, 1998.
- [28] Deng K K, Wang X J, Wu Y W, Hu X S, Wu K, Gan W M. *Effect of particle size on microstructure and mechanical properties of SiCp/AZ91 magnesium matrix composite*. **Materials Science and Engineering: A.** 543(A), 158–163, 2012.
- [29] Nie K B, Wang X J, Wu K, Hu X S, Zheng M Y. *Development of SiCp/AZ91 magnesium matrix nanocomposites using ultrasonic vibration*. **Materials Science and Engineering: A.** 540(A), 123–129, 2012.
- [30] Falcon-Franco L, Rosales I, García-Villarreal S, Curiel F F, Arizmendi-Morquecho A.

*Synthesis of magnesium metallic matrix composites and the evaluation of aluminum nitride addition effect. **Journal of Alloys and Compounds.** 663, 407–412, 2016.*

- [31] Bedolla E, Lemus-Ruiz J, Contreras A. *Synthesis and characterization of Mg-AZ91/AlN composites. **Materials & Design.** 38, 91–98, 2012.*
- [32] Xiu K, Wang H Y, Sui H L, Wang Y, Xu C L, Wang J G et al. *The sliding wear behavior of TiCp/AZ91 magnesium matrix composites. **Journal of Materials Science.** 41(21), 7052–7058, 2006.*
- [33] Xiuqing Z, Lihua L, Naiheng M, Haowei W. *The effect of heat treatment on damping characterization of TiC/AZ91 composites. **Materials Letters.** 60(5), 600–604, 2006.*
- [34] Richerson D W. *The Magic of Ceramics*, 2nd edi, , John Wiley & Sons, Inc., **New Jersey, USA**, 2012.
- [35] YANG W, XIU Z, CHEN G, WU G. *Microstructure and thermal conductivity of submicron Si₃N₄ reinforced 2024Al composite. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China.** 19(SUPPL. 2), s378–s381, 2009.*
- [36] Şenel M C, Gürbüz M, Koç E. *Fabrication and Characterization of SiC and Si₃N₄ Reinforced Aluminum Matrix Composites. **Universal Journal of Materials Science.** 5(4), 95–101, 2017.*
- [37] Klemm H, Schubert C. *Silicon nitride / molybdenum disilicide composite with superior long-term oxida ... **Journal of the American Ceramic Society.** 84(10), 2430–2432, 2001.*
- [38] She J, Yang J-F, Jayaseelan D D, Kondo N, Ohji T, Kanzaki S. *Thermal Shock Behavior of Isotropic and Anisotropic Porous Silicon Nitride Jihong. **Journal of the American Ceramic Society.** 86(4), 738–740, 2003.*
- [39] Bocanegra-Bernal M, Aguilar-Elguézabal A, Echeberria J. *High temperature oxidation of silicon nitride based ceramics: a review, in **Silicon Nitride: Synthesis, Properties and Applications**, E.J. Hierra and J.A. Salazar, eds., Nova Science Publishers, Inc, New York, USA, 2012, pp. 1–31.*
- [40] Yao D, Xia Y, Zeng Y-P, Zuo K, Jiang D. *Porous Si₃N₄ ceramics prepared via slip casting of Si and reaction bonded silicon nitride. **Ceramics International.** 37(8), 3071–3076, 2011.*
- [41] Yang X, Li B, Zhang C, Wang S, Liu K, Zou C. *Design and fabrication of porous Si₃N₄-Si₂N₂O in situ composite ceramics with improved toughness. **Materials & Design.** 110, 375–381, 2016.*
- [42] Kondo N, Inagaki Y, Suzuki Y, Ohji T. *Fabrication of porous anisotropic silicon nitride by using partial sinter-forging technique. **Materials Science and Engineering: A.** 335(1–2), 26–31, 2002.*

- [43] Wu J M, Ma Y X, Cheng L J, Chen A N, Chen S, Wang W et al. *Isotropic Si₃N₄ ceramics fabricated by low-pressure spark plasma sintering in combination with direct coagulation casting*. **Ceramics International**. 45(7), 8454–8459, 2019.
- [44] Bucknum M, Castro E. *Jubilate: A 4-,8-connected Cubic Structural Pattern in Space Group Pm3*. **International Journal of Molecular Sciences**. 6(3), 177–187, 2005.
- [45] Forggeng W ., Decker B . *Nitrides of Silicon*. **Metallurgical Society of American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers - Transactions**. 212, 343–348, 1958.
- [46] Sarin V . *On the α -to- β phase transformation in silicon nitride*. **Materials Science and Engineering: A**. 105–106(PART 1), 151–159, 1988.
- [47] Greskovich C, Prochazka S. *Observations on the α - $\rightarrow$ - β -Si₃N₄ transformation*. **J. Am. Chem. Soc.** (124), 471, 1977.
- [48] Hirosaki N, Okada A, Mitomo M. *Effect of oxide addition on the sintering and high-temperature strength of Si₃N₄ containing Y₂O₃*. **Journal of Materials Science**. 25(3), 1872–1876, 1990.
- [49] Balat M, Flamant M, Male G, Pichelin G. *Active to passive transition in the oxidation of silicon carbide at high temperature and low pressure in molecular and atomic oxygen*. **Journal of Materials Science**. 27, 697–703, 1992.
- [50] Wagner C. *Passivity during the Oxidation of Silicon at Elevated Temperatures*. **Journal of Applied Physics**. 29(9), 1295–1297, 1958.
- [51] Balat M, Czerniak M, Berjoan R. *Oxidation of silicon nitride under standard air or microwave-excited air at high temperature and low pressure*. **Journal of Materials Science**. 32(5), 1187–1193, 1997.
- [52] Gaskell R D. *SELECTED THERMODYNAMIC AND THERMOCHEMICAL DATA*, in *Introduction to the Thermodynamics of Materials*, Taylor & Francis Group, West Lafayette, IN, 2003, pp. 702–710.
- [53] Hou X, Chou K-C, Hu X, Zhao H. *A new measurement and treatment for kinetics of isothermal oxidation of Si₃N₄*. **Journal of Alloys and Compounds**. 459(1–2), 123–129, 2008.
- [54] Huang Y, Ma L, Tang Q, Yang J, Xie Z, Xu X. *Surface oxidation to improve water-based gelcasting of silicon nitride*. **Journal of Materials Science**. 35(14), 3519–3524, 2000.
- [55] Chen H, Liu J, Huang W. *Corrosion behavior of silicon nitride bonding silicon carbide in molten magnesium and AZ91 magnesium alloy*. **Materials Science and Engineering: A**. 415(1–2), 291–296, 2006.
- [56] Wang S R, Geng H R, Wang Y Z, Zhang J C. *Microstructure and fracture characteristic*

- of Mg–Al–Zn–Si₃N₄ composites. **Theoretical and Applied Fracture Mechanics**. 46(1), 57–69, 2006.
- [57] Wang S R, Geng H R, Wang Y Z. *Fabrication and machinability of Si₃N₄–Mg–Al–Zn (AZ91) composites*. **Materials Science and Technology**. 22(2), 223–226, 2006.
 - [58] Shou-Ren W, Hao-Ran G, Ying-Zi W, Bin S. *The Abrasive Wear Properties of Al–Mg–Si₃N₄ Metal Matrix Composites*. **Journal of Materials Engineering and Performance**. 15(5), 549–552, 2006.
 - [59] Paramsothy M, Chan J, Kwok R, Gupta M. *Enhanced mechanical response of magnesium alloy ZK60A containing Si₃N₄ nanoparticles*. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**. 42(12), 2093–2100, 2011.
 - [60] Paramsothy M, Chan J, Kwok R, Gupta M. *Enhanced mechanical response of hybrid alloy AZ31/AZ91 based on the addition of Si₃N₄ nanoparticles*. **Materials Science and Engineering: A**. 528(21), 6545–6551, 2011.
 - [61] Anand N, Ramachandran K K, Bijulal D. *Microstructural, mechanical and tribological characterization of vacuum stir cast Mg–4Zn/Si₃N₄ magnesium matrix nanocomposite*. **Materials Today: Proceedings**. 46(53), 9387–9391, 2021.
 - [62] De la Peña J L, Pech-Canul M I. *Wetting behavior of Al–Si–Mg alloys on Si₃N₄/Si substrates : optimization of processing parameters*. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**. 91, 545–550, 2008.
 - [63] Olszówka-Myalska A, Botor-Probierz A. *Studies of the AZ91 magnesium alloy / SiO₂ - coated carbon fibres composite microstructure*. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. 7, 012022, 2010.
 - [64] Shi L, Shen P, Zhang D, Dong E, Jiang Q. *Reactive wetting in liquid magnesium/silica and magnesium/silicon systems*. **Applied Surface Science**. 274, 124–130, 2013.
 - [65] Braszczyńska-Malik K N, Zyska A. *Influence of solidification rate on microstructure of gravity cast AZ91 magnesium alloy*. **Archives of Foundry Engineering**. 10(1/2010), 23–26, 2010.
 - [66] *S1 TITAN Handheld XRF Spectrometers*. Available at <https://www.bruker.com/es/products-and-solutions/elemental-analyzers/handheld-xrf-spectrometers/S1-TITAN.html>.
 - [67] Couturier R, Ducret D, Merle P, Dissonb J P, Joubertb P, Gemppm L et al. *Elaboration and Characterization Matrix Composite : Al / AlN of a Metal*. **Journal of the European Ceramic Society**. 17, 1861–1866, 1997.
 - [68] Chung C W, Chiu Y L. *Mechanical Properties of AZ91 Studied by Indentation Tests*, in SAE Technical Papers, 2008 (2008).

- [69] Bortzmeyer D. *Dry pressing of ceramic powders*, in *Ceramic Processing*, 1995, pp. 102–146.
- [70] Rahaman M N. *Ceramic Processing and Sintering, Second Edition*, 2017.
- [71] Niesz D E. *A review of ceramic powder compaction*. **KONA Powder and Particle Journal**. 14(May), 44–51, 1996.
- [72] Balakrishna P, Chakraborty K P, Singh A. *End-capping and other defects in pressed ceramic compacts*. **Indian Journal of Engineering and Materials Sciences**. 3(5), 196–200, 1996.
- [73] Warburton J B, Antill J E, Hawes R W M. *Oxidation of Thin Sheet Reaction-Sintered Silicon Nitride*. **Journal of the American Ceramic Society**. 61(1–2), 67–72, 1978.
- [74] Jiménez C, Perrière J, Vickridge I, Enard J P, Albella J M. *Transformation of silicon nitride in oxygen plasma*. **Surface and Coatings Technology**. 45(1–3), 147–154, 1991.
- [75] Taguchi S P, Ribeiro S. *Silicon nitride oxidation behaviour at 1000 and 1200 °C*. **Journal of Materials Processing Technology**. 147(3), 336–342, 2004.
- [76] Singhal S C. *Thermodynamics and kinetics of oxidation of hot-pressed silicon nitride*. **Journal of Materials Science**. 11(3), 500–509, 1976.
- [77] Jr G E. *Oxidation behavior of silicon carbide*. **Journal of the American Ceramic Society**. 41(4888), 347–352, 1958.
- [78] Lea A C. *Oxidation of silicon carbide refractory materials*. **Journal of the Society of Glass Technology**. 33(150), 27–50T, 1949.
- [79] Lea A C. *Silicon carbide and its use as a refractory material*. **Transactions and journal of the British Ceramic Society**. 40(4), 93–118, 1941.
- [80] Hirai T, Niihara K, Goto T. *Oxidation of CVD Si₃N₄ at 1550° to 1650°C*. **Journal of the American Ceramic Society**. 63(7–8), 419–424, 1980.
- [81] Fox D S. *Oxidation Behavior of Chemically-Vapor-Deposited Silicon Carbide and Silicon Nitride from 1200° to 1600°C*. **Journal of the American Ceramic Society**. 81(4), 945–950, 1998.
- [82] Ogbuji L U J T, Opila E J. *A Comparison of the Oxidation Kinetics of SiC and Si₃N₄*. **Journal of The Electrochemical Society**. 142(3), 925–930, 1995.
- [83] Butt D P, Albert D, Taylor T N. *Kinetics of thermal oxidation of silicon nitride powders*. **Journal of the American Ceramic Society**. 79(11), 2809–2814, 1996.
- [84] Fränz I, Langheinrich W. *Conversion of silicon nitride into silicon dioxide through the influence of oxygen*. **Solid State Electronics**. 14(6), 499–505, 1971.

- [85] Backhaus-Ricoult M, Guerin V, Huntz A-M, Urbanovich V S. *High-Temperature Oxidation Behavior of High-Purity α -, β -, and Mixed Silicon Nitride Ceramics*. **Journal of the American Ceramic Society**. 85(2), 385–392, 2004.
- [86] Narushima T, Goto T, Hirai T, Iguchi Y. *High-Temperature Oxidation of Silicon Carbide and Silicon Nitride*. **Materials Transactions, JIM**. 38(10), 821–835, 1997.
- [87] Deal B E, Grove A S. *General relationship for the thermal oxidation of silicon*. **Journal of Applied Physics**. 36(12), 3770–3778, 1965.
- [88] Du H, Tressler R E, Spear K E, Pantano C G. *Oxidation Studies of Crystalline CVD Silicon Nitride*. **Journal of The Electrochemical Society**. 136(5), 1527–1536, 1989.
- [89] Choi D J, Fischbach D B, Scott W D. *Oxidation of Chemically-Vapor-Deposited Silicon Nitride and Single-Crystal Silicon*. **Journal of the American Ceramic Society**. 72(7), 1118–1123, 1989.
- [90] Cubicciotti D, Lau K H. *Kinetics of Oxidation of Yttria Hot-Pressed Silicon Nitride*. **Journal of The Electrochemical Society**. 126(10), 1723–1728, 1979.
- [91] Cubicciotti D, Lau K H. *Kinetics of Oxidation of Hot-Pressed Silicon Nitride Containing Magnesia*. **Journal of the American Ceramic Society**. 61(11–12), 512–517, 1978.
- [92] Ding S, Zeng Y P, Jiang D. *Oxidation bonding of porous silicon nitride ceramics with high strength and low dielectric constant*. **Materials Letters**. 61(11–12), 2277–2280, 2007.
- [93] Burd J T J, Moore E A, Ezzat H, Kirchain R, Roth R. *Improvements in electric vehicle battery technology influence vehicle lightweighting and material substitution decisions*. **Applied Energy**. 283(November), 116269, 2021.
- [94] Chen L, Yao Y. *Processing, microstructures, and mechanical properties of magnesium matrix composites: A review*. **Acta Metallurgica Sinica (English Letters)**. 27(5), 762–774, 2014.
- [95] NOM-142-SCFI-2000. *Normas Oficiales Mexicanas, Niveles de protección de materiales para blindajes resistentes a impactos balísticos-especificaciones de seguridad y métodos de prueba*, 2000, , pp. 11.
- [96] Okamoto H, Okamoto H. *Phase Diagrams for Binary Alloys*, Vol. 44, ASM international Materials Park, OH, 2000.
- [97] Yuan H, Williams R S. *Solid-phase equilibria for metal-silicon-oxygen ternary systems. 1. Magnesium, calcium, strontium and barium*. **Chemistry of Materials**. 2(6), 695–700, 1990.
- [98] Luo H, Li J, Guan B, Ye J, Wang Y, Chen X et al. *Investigating the microstructure-property relationship in Mg matrix composites reinforced by particles of different sizes using experiments combined with finite element simulation*. **Powder Technology**. 433,

119220, 2024.

- [99] Hiriyannaiah A, Bhat S. *An Overview on Synthesis of Magnesium Alloy based Metal Matrix Composites*. **Journal of Polymer & Composites**. 9(1), 1–6, 2021.
- [100] Dey A, Pandey K M. *Magnesium metal matrix composites - A review*. **ACADEMIA**. 42, 58–67, 2015.
- [101] Babaremu K, Udoh M, Joseph O O, Fayomi O S I, John M E. *Production of Magnesium Matrix Composite and the Corresponding Mechanical Properties: A Review*. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. 1107(1), 012199, 2021.
- [102] Aydin F, Sun Y, Emre Turan M. *Influence of TiC content on mechanical, wear and corrosion properties of hot-pressed AZ91/TiC composites*. **Journal of Composite Materials**. 54(2), 141–152, 2020.
- [103] Kumar A, Kumar S, Mukhopadhyay N K. *Introduction to magnesium alloy processing technology and development of low-cost stir casting process for magnesium alloy and its composites*. **Journal of Magnesium and Alloys**. 6(3), 245–254, 2018.
- [104] López-López I I, Contreras A, Morales-Estrella R, Lemus-Ruiz J. *Kinetics Evaluation of Passive Oxidation at High Temperature of Silicon Nitride Used in the Fabrication of Lightweight Metal Matrix Composites*. **Silicon**. (1), 2022.
- [105] López-López I I, Miranda-Hernandez Q, Contreras A, Morales-Estrella R, Lemus-Ruiz J. *Fabrication of Mg-AZ91E/Si₃N₄ composite material by spontaneous infiltration*. **MRS Advances**. 2022.
- [106] Bettermann P, Liebau F. *The transformation of amorphous silica to crystalline silica under hydrothermal conditions*. **Contributions to Mineralogy and Petrology**. 53(1), 25–36, 1975.
- [107] Zhang S, Tie S, Zhang F. *Cristobalite formation from the thermal treatment of amorphous silica fume recovered from the metallurgical silicon industry*. **Micro & Nano Letters**. 13(10), 1465–1468, 2018.
- [108] Xue S-H, Xie H, Ping H, Li Q-C, Su B-L, Fu Z-Y. *Induced transformation of amorphous silica to cristobalite on bacterial surfaces*. **RSC Advances**. 5(88), 71844–71848, 2015.
- [109] Arreola-Fernández C, Lemus-Ruiz J, Jiménez-Alemán O, Bedolla E. *Wear behavior of AZ91E/AlN metal matrix composites*. **Materials Letters**. 317, 132080, 2022.
- [110] Falcon-Franco L, Bedolla-Becerril E, Lemus-Ruiz J, Gonzalez-Rodríguez J G, Guardian R, Rosales I. *Wear performance of TiC as reinforcement of a magnesium alloy matrix composite*. **Composites Part B: Engineering**. 42(2), 275–279, 2011.
- [111] Malik A, Wang Y, Huanwu C, Nazeer F, Khan M A. *What is the major problem with wrought Mg alloys?*. **Results in Engineering**. 7(July), 100162, 2020.

- [112] Kumar A, Kumar S, Mukhopadhyay N K, Yadav A, Kumar V, Winczek J. *Effect of Variation of SiC Reinforcement on Wear Behaviour of AZ91 Alloy Composites*. **Materials**. 14(4), 990, 2021.
- [113] Huang S J, Abbas A, Ballóková B. *Effect of CNT on microstructure, dry sliding wear and compressive mechanical properties of AZ61 magnesium alloy*. **Journal of Materials Research and Technology**. 8(5), 4273–4286, 2019.
- [114] Aydin F, Sun Y. *Microstructure and Wear of a Sintered Composite with a Magnesium Alloy AZ91 Matrix Reinforced with ZrO₂ Particles*. **Metal Science and Heat Treatment**. 61(5–6), 325–329, 2019.
- [115] Turan M E, Zengin H, Sun Y. *Dry Sliding Wear Behavior of (MWCNT + GNPs) Reinforced AZ91 Magnesium Matrix Hybrid Composites*. **Metals and Materials International**. 26(4), 541–550, 2020.
- [116] ASTM G99-17. *Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus*, Annual Book of ASTM Standards, 05 (2017), pp. 1–6.
- [117] Huang S-J, Jeng Y-R, Semenov V I, Dai Y-Z. *Particle Size Effects of Silicon Carbide on Wear Behavior of SiCp-Reinforced Magnesium Matrix Composites*. **Tribology Letters**. 42(1), 79–87, 2011.
- [118] Lim C Y ., Lim S ., Gupta M. *Wear behaviour of SiCp-reinforced magnesium matrix composites*. **Wear**. 255(1–6), 629–637, 2003.
- [119] YAO Y, JIANG L, FU G, CHEN L. *Wear behavior and mechanism of B₄C reinforced Mg-matrix composites fabricated by metal-assisted pressureless infiltration technique*. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**. 25(8), 2543–2548, 2015.
- [120] ASTM E289-04. *Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Rigid Solids with Interferometry*. i(Reapproved), 82–90, 2004.
- [121] James J D, Spittle J A, Brown S G R, Evans R W. *A review of measurement techniques for the thermal expansion coefficient of metals and alloys at elevated temperatures*. **Measurement Science and Technology**. 12(3), R1–R15, 2001.
- [122] LIU J, CHEN Z, ZHOU Z, MO T, WANG P, HE W. *Microstructure evolution, mechanical properties and tailoring of coefficient of thermal expansion for Cu/Mo/Cu clad sheets fabricated by hot rolling*. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**. 32(7), 2290–2308, 2022.
- [123] Mabuchi M, Ameyama K, Iwasaki H, Higashi K. *Low temperature superplasticity of AZ91 magnesium alloy with non-equilibrium grain boundaries*. **Acta Materialia**. 47(7), 2047–2057, 1999.
- [124] Zhou S, Deng K, Li J, Shang S, Liang W, Fan J. *Effects of volume ratio on the microstructure and mechanical properties of particle reinforced magnesium matrix*

composite. **Materials & Design**. 63, 672–677, 2014.

ANEXO I.

Artículos publicados

Silicon
https://doi.org/10.1007/s12633-022-02252-y

ORIGINAL PAPER



Kinetics Evaluation of Passive Oxidation at High Temperature of Silicon Nitride Used in the Fabrication of Lightweight Metal Matrix Composites

I. I. López-López¹ · A. Contreras² · R. Morales-Estrella¹ · J. Lemus-Ruiz¹

Received: 16 October 2022 / Accepted: 30 November 2022
© The Author(s), under exclusive licence to Springer Nature B.V. 2022

Abstract

In the present work, the passive oxidation kinetics of silicon nitride α - Si_3N_4 and $(\alpha+\beta)$ - Si_3N_4 powders at different temperatures from 1000 to 1200 °C were evaluated. Oxidation of these powders was carried out to improve wettability and pressureless infiltration of AZ91E Mg-alloy. The oxidation kinetic constant (k_p) values and oxide layer depth were calculated. The oxidation kinetic constants k_p were 9.11e^{-16} and $6.35\text{e}^{-16}\text{ kg}^2/\text{m}^4\text{s}$ and the oxidation depth were 4.25 nm and 3.69 nm, for α - Si_3N_4 and $(\alpha+\beta)$ - Si_3N_4 , respectively. Furthermore, passive surface oxidation of silicon nitride was performed in order to achieve affinity between silicon nitride and AZ91E magnesium alloy. Therefore, the manufacture of AZ91E/ Si_3N_4 magnesium matrix composite materials was successfully achieved by spontaneous infiltration process at a temperature of 800 °C.

Highlights

- Changes in passive oxidation kinetics of silicon nitride were identify by the β - Si_3N_4 presence in the Si_3N_4 powders.
- The SiO_2 amorphous coating produced by passive oxidation on the silicon nitride surface reduce the contact angle between Si_3N_4 and AZ91E magnesium alloy.
- Passive oxidation of silicon nitride improves the wettability between Si_3N_4 and AZ91E magnesium alloy.

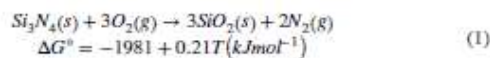
Keywords Passive oxidation · Oxidation kinetics · Silicon nitride · Composites · AZ91E alloy

1 Introduction

Silicon nitride (Si_3N_4) is considered one of the hardest advanced ceramic materials and is used in components subject to high temperatures and mechanical stress due to its very characteristic properties such as low coefficient of thermal expansion, high resistance to corrosion, high elastic modulus and excellent mechanical properties [1, 2]. Silicon nitride is a potential candidate as a reinforcement for the manufacture of light composite materials by mixing it with magnesium alloys [3, 4]. However, it has been shown that there is not a good affinity between silicon nitride and magnesium showing

low wettability and promoting the formation of fragile phases such as MgAl_2O_4 when magnesium interacts with the nitrogen in the system [5, 6]. Few related systems have been achieved based on the use of techniques such as stir casting leading to magnesium matrix composite materials with low reinforcement content, in addition to exhaustive mixing control and the possibility of poor reinforcement distribution [7].

On the other hand, it is possible to increase the affinity of silicon nitride with alloys rich in magnesium due to the formation of SiO_2 on the surface of the Si_3N_4 particles which reduces the contact angle between them. Silicon nitride, despite having a high chemical stability, it has been shown to decompose silicon nitride into silicon and nitrogen at temperatures above 1000 °C [8, 9]. Passive oxidation of silicon nitride occurs if the surrounding atmosphere is rich in oxygen, with a well-established reaction:



Where T is taken as the absolute temperature in kelvin (K). This kind of oxidation it is detected by gain mass in the

✉ J. Lemus-Ruiz
jlruiz@umich.mx

¹ Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Pco. J. Mújica S/N, Edif. U. C.U., Apdo. Postal 888, C.P. 58000 Morelia, Mich, México

² Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152, CDMX, 07730 Mexico City, México



Fabrication of Mg-AZ91E/Si₃N₄ composite material by spontaneous infiltration

I. I. López-López¹ · Q. Miranda-Hernandez¹ · A. Contreras² · R. Morales-Estrella¹ · J. Lemus-Ruiz¹

Received: 9 September 2022 / Accepted: 5 December 2022
© The Author(s), under exclusive licence to The Materials Research Society 2022

Abstract

In the present work, the fabrication and characterization of lightweight magnesium matrix composites reinforced with Si₃N₄ were carried out. The high surface tension of liquid magnesium limits the compatibility of magnesium alloys with advanced ceramic materials such as TiC, SiC, and Si₃N₄. However, the passive oxidation of silicon nitride (Si₃N₄) and its respective formation of surface amorphous SiO₂ decrease the contact angle and increase the wettability between the AZ91E alloy and Si₃N₄. The passive oxidation of Si₃N₄ allowed the fabrication of matrix composites AZ91E, reinforced with Si₃N₄ by pressureless infiltration. The results provide a new series of magnesium matrix composites reinforced with Si₃N₄ with the possibility of modifying volume fraction, particle size, morphology, or distribution of the reinforcement.

Introduction

Magnesium is currently the lightest structural metal with enhanced specific strength compared to its competitors such as aluminum alloys, titanium alloys, lithium alloys, and even some steels. The growing demand for weight reduction and control of greenhouse gas emissions worldwide has placed magnesium as a focus of interest for the automotive, aerospace, and military industries [1]. Magnesium properties include high specific mechanical resistance, good damping properties, and corrosion resistance among others; therefore, the demand of magnesium alloys has increased in recent years. However, magnesium alloys cannot compete in the aerospace and automotive industry as a structural material due to the competitive mechanical properties of some steels and aluminum alloys that are currently used [2, 3]. Magnesium matrix composite materials have great advantages over monolithic magnesium alloys such as a high elastic modulus, superior strength, high wear resistance, and some other properties attributed to the type of ceramic used as reinforcement [4, 5]. The high solid–liquid interfacial energy between

magnesium alloys and most advanced ceramic materials such as TiC, Si₃N₄, and SiC, resulting in a high contact angle values that limits the manufacturability and the volume fraction of reinforcement to a low value [6–12]. Even, several studies of wettability have been highlighted the difficult of magnesium and its wettability over most advanced ceramic materials and the implementation of oxide layers to improve it [13, 14]. High cost-efficiency processes such as stir casting and pressureless infiltration have several problems for their application that are limited to a low content of reinforcement due to the lack of adhesion between the reinforcement and the matrix. The present work has focused on the fabrication of magnesium matrix composite materials reinforced with silicon nitride by pressureless infiltration; this process was possible due to the passive oxidation of silicon nitride that promoted the formation of superficial amorphous SiO₂. This oxide layer improves the wettability between Si₃N₄ and Mg-AZ91E alloy facilitating the implementation of pressureless infiltration as a manufacturing process with reinforcing contents of about 50 vol.%.

Experimental

Materials and methods

AZ91E magnesium alloy was used in this work, of which composition was identified by a SI TITAN X-ray fluorescence spectrometer. The chemical composition of AZ91E

I. I. López-López
i.ignacio.11@hotmail.com

¹ Instituto de Investigación en Metalurgia Y Materiales,
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo,
Morelia, Michoacán 58060, Mexico

² Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas
Norte 152, CDMX C.P. 07730, México

ANEXO II.

Trabajos de continuidad y producción científica

En los trabajos de continuidad se destaca que se ha realizado trabajo adicional que puede relacionarse con el área y futuras publicaciones.

- Se realizó la evaluación de la oxidación pasiva del SiC y su cinética de oxidación. Hacen falta resultados y caracterización para reportar lo obtenido y compararlo con lo obtenido del Si₃N₄.
- Se realizó la caracterización mediante microscopía electrónica de transmisión y se encontró que tratamientos posteriores a la oxidación pasiva fragilizan la capa superficial y generan un efecto de cascarilla que separa la capa oxidada de SiO₂ del Si₃N₄.
- Se tiene una propuesta de fabricación de los materiales compuestos ultraligeros matriz magnesio que puede ser utilizada como propuesta de proyecto posdoctoral o la publicación de dicha propuesta.

Cursos y diplomados de actualización

- **Fundamentos básicos de la espectroscopía infrarroja.**
Impartido dentro de la tercera edición de la Escuela Virtual de Caracterización de Materiales, 2023, organizada por la Sociedad Mexicana de Materiales con duración total de 9 hrs.
- **Fundamentos de la espectroscopia Raman y su aplicación al estudio de materiales.**
Impartido dentro de la tercera edición de la Escuela Virtual de Caracterización de Materiales, 2023, organizada por la Sociedad Mexicana de Materiales con duración total de 9 hrs.
- **Espectroscopia UV-Vis: Principios y aplicaciones a la Fotocatálisis.**
Impartido dentro de la tercera edición de la Escuela Virtual de Caracterización de Materiales, 2023, organizada por la Sociedad Mexicana de Materiales con duración total de 9 hrs.
- **Aportes de la Microscopía Electrónica de transmisión en el estudio de materiales estructurales y funcionales.**

Impartido dentro de la tercera edición de la Escuela Virtual de Caracterización de Materiales, 2023, organizada por la Sociedad Mexicana de Materiales con duración total de 9 hrs.

Participación en congresos y simposios

- **XLII Encuentro Nacional AMIDIQ Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C.**
I. I. López-López, A León-Gerónimo, J. Lemus-Ruiz, A. Contreras, R. Morales-Estrella. Presentación Oral: Oxidación superficial de nitruro de silicio para su aplicación como material de refuerzo en materiales compuestos de matriz metálica. Evento virtual celebrado del 8 al 11 de septiembre, 2021.
- **XXIX International Materials Research Congress & International Conference on Advanced Materials.**
A. León-Gerónimo, **I. I. López-López**, J. Lemus-Ruiz. Presented the contribution: Electroless ni-p plating for application in joining of Si_3N_4 to inconel 600. In the A7 Advanced Structural Materials: Mechanics, Properties and Applications of Emerging Materials Symposium, held in Cancun, México from August 15th to 20th, 2021.
- **XXIX International Materials Research Congress & International Conference on Advanced Materials.**
I. I. López-López, Q. Miranda-Hernández, A. Contreras, R. Morales-Estrella, J. Lemus-Ruiz. Oral Participation: Passive oxidation behavior at high temperature of silicone nitride to fabrication of lightweight metal matrix composites. In the A11 Advances in Powder Metallurgy: Materials and Processes Symposium, held in Cancun, México from August 15th to 20th, 2021.
- **XLIII Encuentro Nacional AMIDIQ Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C.**
I. I. López-López, Q. Miranda-Hernández, A. Contreras, R. Morales-Estrella, J. Lemus-Ruiz. Presentación Cartel: Fabricación de materiales compuestos Mg-AZ91E/ Si_3N_4 mediante infiltración espontánea. Celebrado en Puerto Vallarta, México del 23 al 26 de agosto, 2022.

- **XLIII Encuentro Nacional AMIDIQ Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C.**

Q. Miranda-Hernández, **I. I. López-López**, J. Lemus-Ruiz, A. Contreras. Presentación Oral: Sinterización del compuesto de matriz cerámica de Al₂O₃-SiC por el método convencional. Celebrado en Puerto Vallarta, México del 23 al 26 de agosto, 2022.

- **XXX International Materials Research Congress & International Conference on Advanced Materials.**

I. I. López-López, J. J. Morales-Contreras, J. Lemus-Ruiz, J. Solís-Romero, J. A. Verduzco. Poster Participation: Effect of milling processes on the magnetic properties of soft Fe-Ni-Co magnetic materials. In the D2 Advances in Powder Metallurgy: Materials and Processes Symposium, held in Cancun, México from August 14th to 19th, 2022.

- **XXX International Materials Research Congress & International Conference on Advanced Materials.**

I. I. López-López, Q. Miranda-Hernández, A. Contreras, R. Morales-Estrella, J. Lemus-Ruiz. Oral Participation: Fabrication of Mg-AZ91E/Si₃N₄ composite material by spontaneous infiltration. In the D2 Advances in Powder Metallurgy: Materials and Processes Symposium, held in Cancun, México from August 14th to 19th, 2022.

- **31st International Materials Research Congress & International Conference on Advanced Materials.**

Q. Miranda-Hernández, **I. I. López-López**, L. Ceja-Cárdenas, A. de J. Leon-Geronimo, T. E. Soto-Guzman, J. Lemus-Ruiz. Poster Participation: Superficial infiltration of metal filler over ceramicporous surfaces to production of metal/ceramic joining. In the E3. Structural Chemical Characterization of Metal Alloys Symposium, held in Cancun, mexico from August 13th to 18th, 2023.

- **31st International Materials Research Congress & International Conference on Advanced Materials.**

A. de J. Leon-Geronimo, **I. I. López-López**, Q. Miranda-Hernández, J. Lemus-Ruiz. Poster Participation: Application of electroless nickel coating as filler metal on the joining of silicon nitride to inconel 600. In the E3. Structural Chemical Characterization of Metal Alloys Symposium, held in Cancun, mexico from August 13th to 18th, 2023.

- **31st International Materials Research Congress & International Conference on Advanced Materials.**

I. I. López-López, Q. Miranda-Hernández, J. T. Holguin-Momaca, A. Contreras-Cuevas, R. Morales-Estrella, J. Lemus-Ruiz. Oral Participation: Effect and control of the oxidation parameters of Si_3N_4 and SiC in the manufacture of lightweight magnesium matrix composite. In the E3. Structural Chemical Characterization of Metal Alloys Symposium, held in Cancun, Mexico from August 13th to 18th, 2023.

- **31st International Materials Research Congress & International Conference on Advanced Materials.**

I. I. López-López, J. Lemus-Ruiz. Oral Participation: The advancement of magnesium matrix composites in military applications. In the F1. Advanced Defense Materials Symposium, held in Cancun, Mexico from August 13th to 18th, 2023.

Colaboración en proyectos de investigación

- **Coordinación de la Investigación Científica “CIC”, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Convocatoria 2020-2021.**

Profesor Investigador responsable: José Lemus Ruiz. Colaborador I. I. López-López.

Proyecto: Fabricación y caracterización de materiales compuestos de matriz metálica ligeros reforzados con partículas cerámicas previamente oxidadas. Vigencia: 2020-2021.

Publicaciones

- **I. I. López-López**, J. J. Morales, J. Solis, J. Lemus & J. A. Verduzco (2022, December). Effect of low energy milling processes on the magnetic properties of Fe–Ni–Co soft magnetic materials, Powder Metallurgy. In Taylor & Francis Online: Powder Metallurgy [Q2, I.F. 2.228 2021, CiteScore 3.6 Scopus]. (Vol. 66:3, p. 263-269) DOI: 10.1080/00325899.2022.2162204
- Q. Miranda-Hernández, **I. I. López-López**, J. Lemus-Ruiz, A. Contreras-Cuevas, J. Zárate-Medina (2022, December). Production of Al_2O_3 - SiC composites from micrometer α - Al_2O_3 powder obtained via sol-gel. In Research OR Education of Physics: Revista Mexicana de Física [I.F. 1.702, CiteScore 1.9 Scopus]. (Vol. Pendiente) DOI: Pendiente.

- **I. I. López-López**, Q. Miranda-Hernández, A. Contreras, R. Morales-Estrella, J. Lemus-Ruiz (2022, December). Fabrication of Mg-AZ91E/Si₃N₄ composite material by spontaneous infiltration. In SpringerIPAG: MRS Advances [Q3, I.F. 0.72, CiteScore 0.719 Scopus]. (Vol. 7, p. 1079-1084) DOI: 10.1557/s43580-022-00457-2
- **I. I. López-López**, A. Contreras, R. Morales-Estrella, J. Lemus-Ruiz (2022, December). Kinetics evaluation of passive oxidation at high temperature of silicon nitride used in the fabrication of lightweight metal matrix composites. In SpringerNature: Silicon [Q2, I:F. 2.67, CiteScore 3.36 Scopus] (Vol. 15, p. 3181-3192) DOI: 10.1007/s12633-022-02252-y

ANEXO III.

Anteproyecto sometido a revisión ante la U.S. Office of Naval Research Global (ONRG). Primera versión, revisada por el Director del Departamento de Ciencia, el Doctor. Arturo A. Ayón.

Ultra-light magnesium matrix composites a novel ballistic material.

I. I. López-López, J. Lemus-Ruiz

¹Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Mich., 58060, México.

Abstract

Magnesium matrix composites (MMCs) have emerged as a promising class of materials in the field of ballistic protection, owing to their exceptional strength-to-weight ratio and high energy absorption capacity. The study of ultralightweight MMCs can significantly improve the ballistic resistance of armored vehicles and other military equipment, while simultaneously reducing their weight and enhancing their mobility. The reinforcement of MMCs with ceramic particles has been shown to enhance their mechanical performance as tensile strength, ductility, and fracture toughness. However, until now the advanced ceramics that could be used were limited by the low wettability with magnesium and its alloys. But recently, works have been published that incorporate Si_3N_4 and SiC , now creating a range of new materials capable of reinforcing magnesium alloys. Various processing techniques, such as powder metallurgy, stir casting, and additive manufacturing, have been investigated for the production of MMCs with tailored properties and microstructures. Overall, the study of the effect of low reinforcement contents on the dynamic recrystallization of magnesium, with a focus on deformation mechanisms under high-velocity ballistic impacts, could potentially lead to advancements in military applications that can significantly enhance the protection of military personnel and equipment while simultaneously reducing their weight and improving their mobility. Further research in this field is essential to unlock the full potential of MMCs as ballistic materials for military and civilian applications.

Introduction

Magnesium and its alloys have gained significant prominence in recent years due to the constant pursuit of weight reduction by the automotive and aerospace industries[1]. However, their mechanical properties have limited their exploitation despite their high recyclability [2]. Magnesium has shown promise as a material for the ballistic field due to its dynamic recrystallization mechanisms [3]. This is because it is a challenging material to deform, primarily owing to its HCP (hexagonal close-packed) structure and limited slip systems. Recent interest has arisen due to the distinctive nature of its deformation mechanisms, which differ from the traditional materials investigated in the ballistic field, such as steels, aluminum alloys, and titanium alloys with FCC (face centered-cubic) structures [4,5]. The high stacking fault energy of hexagonal structures results in deformation mechanisms under high-velocity impacts that differ from those of other materials. Rapid deformation due to impacts leads to a twinning effect and an increase in the material's dislocation density, creating a domino effect followed by secondary twinning and twin fragmentation. This, in turn, initiates a recrystallization effect, temperature elevation, and grain refinement, even at the nanoscale [6,7]. This recrystallization effect has also been observed in static recrystallization mechanisms, with the addition of hard particles during the recrystallization process [8]. This occurs due to the Orowan mechanism and the Frank-Reed dislocation multiplication processes, driven by the high stacking fault energy [9,10].

On the other hand, magnesium matrix composites (Mg-MMC) preserve magnesium's lightweight nature while introducing superior mechanical properties through the incorporation of advanced ceramic materials [11,12]. These materials exhibit enhanced strength, high specific stiffness, increased creep resistance, reduced thermal expansion coefficient, and even improved wear resistance compared with magnesium alloys. Ceramic materials such as TiB_2 , TiC , AlN , and B_4C have been employed to reinforce numerous magnesium alloys, resulting in improved mechanical properties and wear resistance [13–16]. Silicon nitride and silicon carbide are two of the hardest materials, with a low thermal expansion coefficient, and it also exhibits high resistance to thermal shock. Silicon nitride and silicon carbide had not been utilized as a reinforcement until the recent introduction of a passive oxidated amorphous SiO_2 layer that enhances wettability with magnesium alloys applied in the fabrication process [17,18].

However, these low reinforcement content systems are not of general interest because, during the design process of composite materials, the first properties investigated are the elastic modulus, hardness, and wear resistance, using various property prediction models [13,19,20]. Composite materials with less than 10% by volume of reinforcement

preserve the lightweight nature of magnesium, and smaller ceramic particles have the potential to exponentially increase the dynamic recrystallization kinetics of magnesium alloys. The increased kinetics of dynamic recrystallization will have a strengthening effect, even during hot deformation treatments, promoting the formation of nanometric microstructures and facilitating dislocation multiplication and twin fragmentation during high-velocity impacts. There are several manufacturing processes for magnesium matrix composite with notable methods including powder metallurgy, stir casting, and spontaneous infiltration [21]. One of the most cost-effective and efficient processes is stir casting, as it allows for the addition of low reinforcement contents to magnesium alloys with low energy costs due to the low melting temperature of magnesium alloys.

Approach and Methods

Figure 1 depicts the general procedure for manufacturing ultralight magnesium matrix composites reinforced with particles. Each of the sections is discussed below. This procedure is considered general as the required equipment and materials are not currently available for the production of such materials. This work is a theoretical proposal grounded in the current state of the art and the theoretical foundations of dynamic recrystallization in magnesium alloys and metal matrix composites.

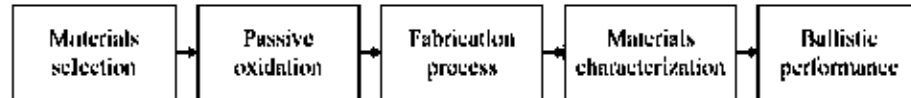


Figure 1. General manufacturing process for ultralight composite materials with magnesium matrix reinforced with particles.

Materials selection

The current state of the art and previous studies conducted by our research team demonstrate the feasibility of manufacturing these materials using any commercially available magnesium alloy. Some of the most commonly used alloys due to their cost-effectiveness through mold casting are the AZ magnesium alloys, which incorporate alloying elements such as aluminum and zinc. However, there are currently magnesium alloys available in the market with superior mechanical properties and increased complexity, which also hold promise for Ultralight Magnesium Matrix Composites (UMMCs).

Regarding reinforcement materials, our research team has successfully implemented SiC and Si₃N₄ as reinforcement materials in magnesium alloys, creating a superficial SiO₂ passive layer that enhances adhesion and wettability with magnesium alloys. In this context, our proposal allows us to use both types of reinforcement materials with the flexibility to vary particle size and morphology.

Passive oxidation

The passive oxidation of silicon nitride and silicon carbide is a fundamental process to ensure adhesion between the particles and the alloy. Our research team has published studies on the oxidation kinetics of silicon nitride. As for silicon carbide, we have conducted a similar analysis, but these results have not been published to date.

The passive oxidation of silicon nitride is conducted in a conventional furnace used for heat treatments, as it occurs in an air atmosphere. The only mandatory requirement is that the furnace reaches a stable temperature of at least 1300°C.

Fabrication process

Previous studies conducted by our research team, supported by the literature, have shown that it is possible to manufacture such materials using processes like stir casting and additive manufacturing. In the case of stir casting, it is a process carried out in a conventional furnace with the ability to reach a temperature of at least 800°C, and an argon atmosphere control to prevent alloy oxidation. Figure 2 presents a general outline of a traditional stir casting setup [22]. It's worth mentioning that there are no companies in the market that sell such equipment with a professional

scheme; most of these have been custom-built in various research centers. In this context, collaboration with different laboratories can be pursued for material fabrication.

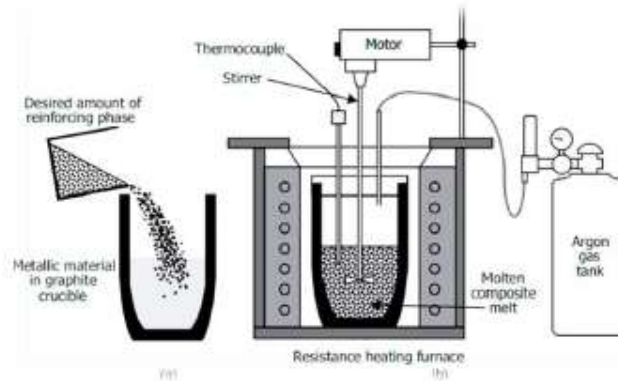


Figure 2. Typical stir-casting experimental setup [22].

In the case of additive manufacturing, it is still an experimental procedure, as magnesium alloys are highly flammable, and there are only a few laboratories equipped for this purpose. Figure 3 displays the general outline of a wire arc additive manufacturing material deposition equipment.

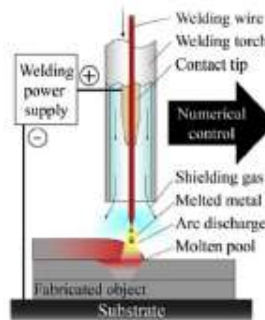


Figure 2. Material deposition for wire arc additive manufacturing [23].

However, we have connections with a research center and researchers who could facilitate the use of such equipment. Nevertheless, Mexican laws, such as DOF-19-02-2021 and NOM-142-SCFI-2000, prohibit us from importing magnesium alloy powders. Only with the permission of SEDENA and as a provisional permit for one year, justifying their use in an approved research project by the said authority, can we obtain these materials.

Materials characterization

It is proposed to conduct structural characterizations to assess interfaces and phases formed during manufacturing in order to ensure material integrity and prevent volumetric defects that may compromise its mechanical properties. Tension tests are also intended to be carried out to evaluate the material's elastic modulus, along with corrosion tests to assess the impact of particles on the magnesium alloy. Characterizations involving scanning and transmission electron microscopy, as well as electron backscatter diffraction, are essential for evaluating the material's crystallographic texture in preparation for subsequent ballistics tests.

Ballistic performance

The fabrication of plates measuring at least 12 x 12 inches will be of crucial importance to conduct the appropriate ballistics tests in accordance with the NIJ-0108.01 standard from the National Institute of Justice. These tests will complement the crystallographic texture characterization, confirming the effect of particles within the alloy, as dynamic recrystallization of magnesium is the mechanism governing behavior under high-velocity impacts.

Deliverables

Equipment and other resources

Requested Budget

Description of Research Activities

M.Sc. López will be responsible for overseeing the research progress and the achievement of objectives, as well as the publication of scientific outputs. Dr. Lemus will contribute with his expertise in the field of magnesium matrix composite materials and materials characterization.

Current collaborations

We have ongoing collaborations in the field of materials characterization, utilizing techniques and equipment such as X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, focused ion beam cutting, and more. These collaborations involve professionals from the “Centro de Investigación en Materiales Avanzados” (CIMAV, Chihuahua) and the “Centro de Investigaciones Químicas” at the “Universidad Autónoma del Estado de Morelos”.

References

- [1] Song J, Chen J, Xiong X, Peng X, Chen D, Pan F. *Research advances of magnesium and magnesium alloys worldwide in 2021*. *Journal of Magnesium and Alloys*. 10(4), 863–898, 2022.
- [2] Golroudbary S R, Makarava I, Repo E, Kraslawski A, Luukka P. *Magnesium Life Cycle in Automotive Industry*. *Procedia CIRP*. 105, 589–594, 2022.
- [3] Malik A, Wang Y, Huanwu C, Nazeer F, Khan M A. *What is the major problem with wrought Mg alloys?*. *Results in Engineering*. 7(July), 100162, 2020.
- [4] Jones T L, DeLorme R D, Burkins M S, Gooch W A. *Initial ballistic evaluation of the magnesium alloy AZ31B*. *Magnesium Technology*. (April), 189–191, 2007.
- [5] Jones T, Kondoh K. *Initial Evaluation of Advanced Powder Metallurgy Magnesium Alloys for Armor Development*. *Materials Research*. (May), 2009.
- [6] Malik A, Nazeer F, Wang Y. *A Prospective Way to Achieve Ballistic Impact Resistance of Lightweight Magnesium Alloys*. *Metals*. 12(2), 2022.
- [7] Malik A, Wang Y, Huanwu C, Nazeer F, Khan M A. *Dynamic mechanical behavior of magnesium alloys: A review*. *International Journal of Materials Research*. 110(12), 1105–1115, 2019.
- [8] Al-Samman T. *Modification of texture and microstructure of magnesium alloy extrusions by particle-stimulated recrystallization*. *Materials Science and Engineering A*. 560, 561–566, 2013.

- [9] González-Velázquez J L. *Strengthening Mechanisms*, in *Mechanical Behavior and Fracture of Engineering Materials*, Springer, 2020, pp. 103–133.
- [10] Wu X. *Deformation and Evolution of Life in Crystalline Materials*, CRC Press, 2019.
- [11] Hiriyanaiyah A, Bhat S. *An Overview on Synthesis of Magnesium Alloy based Metal Matrix Composites*. *Journal of Polymer & Composites*. 9(1), 1–6, 2021.
- [12] Contreras Cuevas A, Bedolla Becerril E, Martínez M S, Lemus Ruiz J. *Metal Matrix Composites: Wetting and Infiltration*, Springer International Publishing, Cham, 2018.
- [13] Bedolla E, Lemus-Ruiz J, Contreras A. *Synthesis and characterization of Mg-AZ91/AlN composites*. *Materials & Design*. 38, 91–98, 2012.
- [14] Arreola-Fernández C, Lemus-Ruiz J, Jiménez-Alemán O, Bedolla E. *Wear behavior of AZ91E/AlN metal matrix composites*. *Materials Letters*. 317, 132080, 2022.
- [15] Xiu K, Wang H Y, Sui H L, Wang Y, Xu C L, Wang J G et al. *The sliding wear behavior of TiCp/AZ91 magnesium matrix composites*. *Journal of Materials Science*. 41(21), 7052–7058, 2006.
- [16] Aydin F, Sun Y, Emre Turan M. *Influence of TiC content on mechanical, wear and corrosion properties of hot-pressed AZ91/TiC composites*. *Journal of Composite Materials*. 54(2), 141–152, 2020.
- [17] López-López I I, Contreras A, Morales-Estrella R, Lemus-Ruiz J. *Kinetics Evaluation of Passive Oxidation at High Temperature of Silicon Nitride Used in the Fabrication of Lightweight Metal Matrix Composites*. *Silicon*. 2022.
- [18] López-López I I, Miranda-Hernandez Q, Contreras A, Morales-Estrella R, Lemus-Ruiz J. *Fabrication of Mg-AZ91E/Si3N4 composite material by spontaneous infiltration*. *MRS Advances*. 2022.
- [19] Halpin J C. *Primer on Composite Materials Analysis*, 2nd ed., , CRC Press, Ohio, USA, 1992.
- [20] Hashin Z, Shtrikman S. *A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials*. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 11(2), 127–140, 1963.
- [21] Babaremu K, Udoh M, Joseph O O, Fayomi O S I, John M E. *Production of Magnesium Matrix Composite and the Corresponding Mechanical Properties: A Review*. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 1107(1), 012199, 2021.
- [22] Malaki M, Xu W, Kasar A K, Menezes P L, Dieringa H, Varma R S et al. *Advanced Metal Matrix Nanocomposites*, Vol. 9, 2019.
- [23] Karunakaran R, Ortgies S, Tamayol A, Bobaru F, Sealy M P. *Additive manufacturing of magnesium alloys*. *Bioactive Materials*. 5(1), 44–54, 2020.

La versión actualizada y corregida gracias a las observaciones del Dr. Arturo A. Ayón, será resguardada y sometida a próximas convocatorias para proyectos de investigación, ya que es información sin publicar y sin precedentes en la literatura actualizada al año 2024.

Se solicita amablemente a todo lector a no compartir la información presentada en el documento.