



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN
METALURGIA Y MATERIALES**



**PROGRAMA DE MAESTRIA EN
METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

**“EVALUACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y
COMPORTAMIENTO AL DESGASTE DE COMPUESTOS AZ91E/AIN_p
FABRICADOS POR FUNDICIÓN CON AGITACIÓN.”**

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

Presenta:

Ing. Carlos Arreola Fernández

Director de Tesis

Dr. José Egberto Bedolla Becerril

Morelia, Michoacán, México, Enero 2017

AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIA

Agradezco a mis padres por su amor y apoyo, por darme la vida.

A Edaenna, por apoyarme en la decisión y acompañarme en el camino, por su cariño y paciencia, sin lo cual esto no sería posible.

A mis hermanos, por su apoyo y las palabras de aliento, por estar ahí.

A mi asesor el Dr. José Egberto Bedolla Becerril, por el conocimiento compartido, la paciencia, el soporte y apoyo mostrado durante todo proceso de la obtención del grado y la realización del presente trabajo de investigación, así como a mis sinodales y profesores del IIMM.

Agradezco mis compañeros y a todos aquellos que de una u otra manera me ayudaron y apoyaron en la formación y realización del presente trabajo de investigación.

Gracias a Dios.

Gracias a la UMSNH, al IIMM y a Conacyt por el apoyo brindado.

GRACIAS

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL.....	iii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	vi
INDICE DE TABLAS.....	viii
LISTA DE ABREVIATURAS, SIMBOLOS Y SUBÍNDICES.....	ix
RESUMEN.....	xi
ABSTRACT.....	xii
CAPITULO I. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Justificación.....	3
1.2 Objetivos.....	3
1.2.1 Objetivo general.....	3
1.2.2 Objetivos específicos.....	4
1.3 Hipótesis.....	4
CAPÍTULO II. REVISIÓN Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DE ARTE.....	5
2.1 Materiales compuestos.....	5
2.1.1. Clasificación de los materiales compuestos.....	6
2.1.2 Clasificación en base al tipo de matriz.....	7
2.1.3 Clasificación en base al tipo de refuerzo.....	8
2.1.4 Aplicaciones de los materiales compuestos.....	10
2.2 Procesamiento de materiales compuestos.....	12
2.2.1 Fabricación por infiltración.....	13
2.2.2 Proceso de fabricación por rociado y depositación.....	16
2.2.3 Fabricación in situ.....	17
2.2.4 Fabricación en estado sólido primario.....	17
2.2.5 Fabricación en estado sólido secundario.....	18
2.2.6 Fabricación por fundición o dispersión.....	18
2.3 El proceso de fabricación de fundición con agitación.....	19
2.3.1 Descripción de la fundición con agitación (stir casting).....	20
2.3.2 Solidificación de los compuestos de matriz metálica.....	22
2.3.3. El comportamiento de las partículas.....	22
2.3.4 Relación de solidificación del compuesto líquido.....	24
2.3.5 Viscosidad y fluidez del compuesto en estado líquido.....	25
2.3.6 Principales problemas en la fundición con agitación.....	26

2.3.7 Distribución de las partículas de refuerzo.....	26
2.3.8 Mojabilidad.....	27
2.3.9 Porosidad.....	29
2.3.10 Interfaces.....	30
2.4 Precursores en la fabricación de los CMM.....	31
2.5 Propiedades mecánicas y comportamiento al desgaste de CMM.....	32
2.5.1 Dureza.....	33
2.5.2 Módulo de elasticidad.....	34
2.5.3 Desgaste.....	35
CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	39
3.1 Materiales precursores.....	40
3.1.1 Aleación de magnesio AZ91E como matriz metálica.....	40
3.1.2 Nitruro de aluminio AlN como refuerzo cerámico.....	40
3.2 Diseño y fabricación de dispositivo para fundir con agitación.....	41
3.2.1 Diseño y fabricación de crisol y molde.....	41
3.2.2 Selección del horno.....	44
3.2.3 Selección del motor, el agitador y atmósfera.....	45
3.3 Proceso y variables.....	45
3.3.1 Identificación y establecimiento de variables.....	45
3.3.2 Diseño del proceso de fabricación.....	46
3.4 Viscosidad.....	47
3.5 Caracterización.....	48
3.5.1 Densidad.....	49
3.5.2 Coeficiente de expansión térmica (CET).....	49
3.5.3 Dureza.....	50
3.5.4 Módulo de elasticidad.....	51
3.5.5 Desgaste.....	52
3.5.6 Microscopia óptica (MO).....	52
3.5.7 Microscopio electrónico de barrido (MEB).....	52
3.5.8 Difracción de rayos X (DRX).....	53
3.5.9 Perfilometría.....	54
CAPÍTULO IV. REVISIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	55
4.1 Caracterización de materiales precursores.....	55
4.1.1 Matriz metálica AZ91E.....	55

4.1.2 Refuerzo de nitruro de aluminio	56
4.2 Caracterización física y mecánica.....	59
4.2.1 Densidad	59
4.2.2 Coeficiente de expansión térmica.	59
4.2.3 Dureza	60
4.2.4 Módulo de elasticidad.....	61
4.3 Caracterización microestructural de los CMM fabricados.....	62
4.3.1 Microscopía óptica y electrónica.....	62
4.3.2 Difracción de rayos X (DRX).	65
4.4 Caracterización tribológica	68
4.4.1 Coeficiente de fricción.....	68
4.4.2 Caracterización micrográfica de las superficies desgastadas.	74
4.4.3 Perfilometría de las huellas de desgaste.	87
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES	95
RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO	97
CAPÍTULO VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	98

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 2

Figura 2. 1	Fases presentes en un material compuesto.	5
Figura 2. 2	Ejemplos de materiales compuestos en la electrónica (sites.google.com).....	10
Figura 2. 3	Ejemplos actuales de materiales compuestos (fernandoshortbases.blogspot.com).	11
Figura 2. 4	Uso de compuestos en aviones Airbus (aviacion-y-un-poco-mas.webnode.mx). 12	
Figura 2. 5	Infiltración por inmersión parcial.	14
Figura 2. 6	Infiltración por inmersión completa.	15
Figura 2. 7	Infiltración por contacto.....	15
Figura 2. 8	Infiltración por presión externa mecánica.....	16
Figura 2. 9	Sistema osspray [https://tecnoatocha.wordpress.com/tecnicas-de-proyeccion/].	17
Figura 2. 10	Representación esquemática de la fundición con agitación [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid].....	19
Figura 2. 11	Diferentes tipos de cuchillas/agitadores [Amar Equipments PVT.LTD].	21
Figura 2. 12	Distribución de partículas fase A) sólida y B) líquida [14].	23
Figura 2. 13	Disociación de aglomerados durante el corte (agitación) a bajas velocidades [14].	25
Figura 2. 14	Un líquido en equilibrio con un sólido con ángulo de contacto θ	28
Figura 2. 15	Dureza y resistencia de AZ91 reforzada con diferentes partículas [42].	33
Figura 2. 16	Módulo elástico de AZ91E-AlN en relación al % de refuerzo [23].	34
Figura 2. 17	Clasificación de los métodos de desgaste por el modo de desgaste.	35
Figura 2. 18	Ensayos de laboratorio para medir desgaste.	36
Figura 2. 19	Reacción triboquímica en CMM al desgaste en ensayo perno sobre disco [35].	37
Figura 2. 20	Taza de desgaste en relación a la rugosidad y la dureza superficial [43].	38

CAPÍTULO 3

Figura 3. 1	Desarrollo experimental.....	39
Figura 3. 2	Dispositivo para fabricar CMM base Mg por fundición con agitación.	42
Figura 3. 3	Horno vertical LindBerg Blue.	44
Figura 3. 4	Motor, agitador y gas seleccionados para la fabricación del CMM.	45
Figura 3. 5	Proceso de medición de dureza Vickers.	50
Figura 3. 6	a) Grindosonic y b) tribómetro marca Anton Paar.....	51
Figura 3. 7	a) MEB marca JEOL JSM-6400 y b) DRX marca Bruker D8 Advance Davinci.	53

Figura 3. 8	Perfilometría en 3D de las huellas de desgaste analizadas	54
--------------------	---	----

CAPÍTULO 4

Figura 4. 1	a) Micrografía de la aleación AZ91E y b) mapeo químico elemental EDS.	55
Figura 4. 2	Análisis puntual del segregado globular con presencia de Zn.	56
Figura 4. 3	Análisis por difracción de rayos X a la aleación AZ91E.	56
Figura 4. 4	Micrografía de polvos de AlN a usar en la fabricación de CMM.	57
Figura 4. 5	Análisis por DRX del AlN en polvo a usar para fabricar los CMM.	58
Figura 4. 6	Distribución del tamaño de partícula del refuerzo AlN.	58
Figura 4. 7	Valores modelados y reales del módulo de Young de los CMM fabricados.	61
Figura 4. 8	Distribución de las partículas de refuerzo en CMM con diferente % de refuerzo, a) 5, b) 10, c) 15, d) 20, a una magnificación de 50X.	62
Figura 4. 9	Medición del tamaño de partícula.	63
Figura 4. 10	Micrografías del CMM 10% vol. a 1000X, b) en modo electrones retro-dispersados y a) utilizando electrones secundarios.	63
Figura 4. 11	a) Mapeo EDS de partícula de refuerzo y matriz, b) conteo elemental a 1000X.	64
Figura 4. 12	Mapeo elemental de partícula de AlN y matriz a 1000X.	64
Figura 4. 13	Difracción de rayos X del compuesto con 5% de refuerzo.	65
Figura 4. 14	Difracción de rayos X del compuesto con 10% de refuerzo.	66
Figura 4. 15	Difracción de rayos X del compuesto con 15% de refuerzo.	66
Figura 4. 16	Difracción de rayos X del compuesto con 20% de refuerzo.	67
Figura 4. 17	Coeficientes de fricción bajo una carga de 2N y una contra de alúmina.	69
Figura 4. 18	Coeficientes de fricción bajo una carga de 2N y una contra de acero.	69
Figura 4. 19	Coeficientes de fricción bajo una carga de 5N y una contra de alúmina.	70
Figura 4. 20	Coeficientes de fricción bajo una carga de 5N y una contra de acero.	71
Figura 4. 21	Coeficientes de fricción bajo una carga de 10N y una contra de alúmina.	72
Figura 4. 22	Coeficientes de fricción bajo una carga de 10N y una contra de acero.	73
Figura 4. 23	COF a diferentes cargas, a) con contra de acero, b) con contra de alúmina.	73
Figura 4. 24	AZ91E vs Alúmina, a) 5N. 1800seg. 250X, b) 5N, 1800seg. 500X.	75
Figura 4. 25	AZ91E vs Acero, A) 5N. 1800seg. 100X, b) 5N, 1800seg. 500X.	76
Figura 4. 26	CMM 10% vs Alúmina, a) 5N. 1800seg. 100X, b) 5N, 1800seg. 500X.	78
Figura 4. 27	CMM10% vs Acero, a) 5N. 1800seg. 100X, b) 5N, 1800seg. 500X.	79
Figura 4. 28	CMM15% vs alúmina, a) 5N. 1800seg. 100X, b) 5N, 1800seg. 500X.	80
Figura 4. 29	CMM15% vs acero, a) 5N. 1800seg. 100X, b) 5N, 1800seg. 500X.	82
Figura 4. 30	CMM 20% vs alúmina, a) 5N. 1800seg. 100X. b) 5N, 1800seg. 500X.	83
Figura 4. 31	CMM 20% vs acero, a) 5N. 1800seg. 100X, b) 5N, 1800seg. 500X.	84
Figura 4. 32	Material perdido de los materiales ensayados bajo una carga de 2N.	87
Figura 4. 33	Material perdido de los materiales ensayados bajo una carga de 5N.	89

Figura 4. 34	Material perdido de los materiales ensayados bajo una carga de 10N.	91
Figura 4. 35	Tasas de desgaste de los ensayos realizados con a) contraparte de acero y b) alúmina.....	92
Figura 4. 36	Volumen perdido en los ensayos realizados con a) contraparte de acero y b) alúmina.....	93

INDICE DE TABLAS

CAPÍTULO 2

Tabla 2. 1	Clasificación de los materiales compuestos.....	7
Tabla 2. 2	Refuerzos comúnmente utilizados en CMM.	9

CAPÍTULO 3

Tabla 3. 1	Composición nominal de la aleación AZ91E [9].....	40
Tabla 3. 2	Propiedades de la aleación AZ91E.	40
Tabla 3. 3	Propiedades del AlN [8, 9].	41

CAPÍTULO 4

Tabla 4. 1	Densidad y porosidad de los CMM fabricados.....	59
Tabla 4. 2	Coeficientes de expansión térmica en el intervalo 25-200°C	60
Tabla 4. 3	Valores de dureza para los compuestos fabricados por fundición con agitación	60
Tabla 4. 4	Elementos presentes en AZ91E vs alúmina, 5N, 1800seg.	75
Tabla 4. 5	Elementos presentes en AZ91E vs acero, 5N, 1800seg.....	77
Tabla 4. 6	Elementos presentes en CMM 10% vs alúmina, 5N, 1800seg.	78
Tabla 4. 7	Elementos presentes en CMM 10% vs acero, 5N, 1800seg.	79
Tabla 4. 8	Elementos presentes en CMM 15% vs alúmina, 5N, 1800seg.	81
Tabla 4. 9	Elementos presentes en CMM 15% vs acero, 5N, 1800seg.	82
Tabla 4. 10	Elementos presentes en CMM 20% vs alúmina, 5N, 1800seg.	83
Tabla 4. 11	Elementos presentes en CMM 20% vs acero, 5N, 1800seg.	85
Tabla 4. 12	Elementos presentes en CMM 20% vs acero, 5N, 1800seg.	86
Tabla 4. 13	Desgaste en volumen de todos los materiales ensayados bajo carga de 2N.	88
Tabla 4. 14	Desgaste en volumen de los materiales ensayados bajo carga de 5N.....	90
Tabla 4. 15	Desgaste en volumen de los materiales ensayados bajo carga de 10N.....	91

LISTA DE ABREVIATURAS, SIMBOLOS Y SUBÍNDICES

CMM	Material compuesto de matriz metálica
MMC	Ver CMM.
CMP	Material compuesto de matriz polimérica
CMC	Material compuesto de matriz cerámica
CT	Conductividad térmica
CET	Coeficiente de expansión térmica
MEB	Microscopio electrónico de barrido
MO	Microscopio óptico
BSE	Back-Scattered Electrons, electrones retro dispersados
EDS	Energy Dispersion Spectrometer, Espectrómetro de dispersión de energía
Stir casting	Fundición con agitación mecánica
Squeeze casting	Infiltración con presión externa
Whiskers	Fibras cortas desordenadas
AlN	Nitruro de aluminio
AZ91E	Aleación metálica base magnesio con aluminio zinc y otros elementos
Mg	Magnesio
Vol.	Volumen
Wt.	Peso
TIG	Soldadura de tungsteno con gas inerte
MIG	Soldadura de metal con atmósfera de gas inerte
Propela	Sinónimo de hélice o agitador mecánico
HV o NHV	Dureza en escala Vickers
GPa	Giga Pascales
°C	Grados centígrados
W	Watts
m	Metros
cm	Centímetro

mm	Milímetros
K	Grados kelvin
In	Pulgada
ft	Pie
lb	Libra
kg	Kilogramos
kgf	Kilogramos fuerza
ASTM	American Society Testing Materials
kV	Kilo volt
mA	Mili ampere
μm	Micra
Mohs	Escala para medir dureza
g	Gramos
min	Minutos
h	Horas
rpm	Revoluciones por minuto
fig	Figuras
ΔG°	Energía libre de Gibbs a condiciones estándar
kJ	Kilo Joule
mol	Moles
N	Newton
Hz	Hertz
mesh	Huecos por pulgada cuadrada, en mallas para cribado
l	Longitud de la probeta para medición del módulo de elasticidad
$\dot{\gamma}$	Viscosidad de un fluido
τ	Esfuerzo cortante, para medición de viscosidad
η_{ap}	Viscosidad aparente o dinámica
Vp	Velocidad de la partícula
Rp	Radio de la partícula
ρ	Densidad

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se fabricaron materiales compuestos de matriz metálica AZ91E con diferentes porcentajes de AlN como refuerzo, usando la ruta de fundición con agitación. Para lo cual se diseñó y fabricó un dispositivo que permitió mantener una buena agitación del CMM en estado líquido, controlar la temperatura de fabricación y poder enfriar rápidamente las materiales fabricados en el molde, todo esto dentro de una atmósfera de argón con la que fue posible controlar la oxidación del magnesio. Se caracterizó y analizó el comportamiento al desgaste de los CMM. Para la caracterización física y mecánica, se midió la densidad por el método de Arquímedes, encontrando en todos los compuestos porosidades menores al 4%, así mismo coeficientes de expansión térmica entre 1.93×10^{-5} y 2.7×10^{-5} fueron medidos, todos de acuerdo a la predicción realizada con el modelo matemático de Kernel. Se midió la dureza a compuestos con 10, 15 y 20% vol. de refuerzo, observando valores de 96, 115 y 136 Vickers, este último de más del doble que la matriz. Se obtuvieron módulos de elasticidad de hasta 59.21 GPa acordes a los calculados por el modelo de Hashin- Shtrikman. Los CMM fabricados se analizaron con MO y MEB observándose una distribución homogénea del refuerzo con algunas concentraciones de refuerzo mayor, y mostrando buena unión entre las partículas de refuerzo y la matriz.

Los ensayos de desgaste fueron del tipo "esfera sobre disco" usando dos contrapartes, de acero y alúmina, con cargas de 2, 5 y 10 N a 2 Hz de velocidad por 600, 1200 y 1800 segundos, las huellas de desgaste se midieron con perfilometro óptico y analizaron con MEB, para medir el volumen de desgaste y determinar los mecanismos de desgaste presentes.

Los estudios tribológicos revelaron que el coeficiente de fricción se reduce con el incremento de la carga aplicada, producto de la disminución del área de contacto y a los productos triboquímicos que actúan como lubricantes. Se observó que los mecanismos de desgaste dominantes son el abrasivo y el oxidativo (triboquímico) y que los compuestos con mayor contenido de refuerzo presentaron una resistencia al desgaste mayor bajo cargas de 2 y 5N, sin embargo, bajo cargas de 10N no se aprecia una mejora clara, teniendo todos los materiales un desgaste similar.

Palabras clave: *Compuesto, AZ91E, desgaste, fundición, agitación.*

ABSTRACT

In the present research work AZ91E metal matrix composite materials with different percentages of AlN as reinforcement were fabricated using the stir casting route. For this, a device was designed and manufactured that allowed to maintain a good agitation of the CMM in liquid state, control the temperature of manufacture and be able to quickly cool down in the mold the manufactured materials, all this in an argon atmosphere which allow to control the oxidation of magnesium. The wear behavior of CMMs was characterized and analyzed. For the physical and mechanical characterization, the density was measured by the Archimedes method, finding in all the compounds porosities less than 4%, likewise coefficients of thermal expansion between 1.93×10^{-5} and 2.7×10^{-5} were measured, all agree to the prediction made with the Kernel mathematical model. Hardness was measured for compounds with 10, 15 and 20% vol. Of reinforcement, observing values of 96, 115 and 136 Vickers, the latter more than double the matrix. Modulus of elasticity up to 59.21 GPa was obtained according to those calculated by the Hashin-Shtrikman model. The fabricated CMMs were analyzed with OM and SEM, observing a homogeneous distribution of the reinforcement with only a few areas with higher reinforcement concentrations, and showing good bond between the reinforcement particles and the matrix.

"Pin on disk" wear performed, using steel and alumina spheres as counterparts, with loads of 2, 5 and 10 N at 2 Hz of speed for 600, 1200 and 1800 seconds, wear tracks were measured with optical profile and analyzed with SEM to measure the wear volume and determine the wear mechanisms. The tribological studies revealed that the coefficient of friction is reduced with the increase of the applied load, due to the decrease of the contact area and the tribochemical products that act as lubricants. It was observed that the dominant wear mechanisms are abrasive and oxidative (tribochemical) and that the compounds with higher reinforcement content showed a higher wear resistance under loads of 2 and 5N, however, under loads of 10N there is not improvement, showing all materials a similar performance.

Key words: *Compound, AZ91E, wear, stir, casting.*

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN.

Los materiales compuestos de matriz metálica (CMM) han llamado la atención en los últimos años por sus buenas propiedades físicas y mecánicas para la aplicación en la industria aeroespacial (en componentes de las turbinas, subsistemas mecánicos y para la fabricación de secciones clave del fuselaje) y más actualmente en la automotriz por sus propiedades mecánicas mejoradas y bajo peso [1].

Estos materiales se obtienen al unir en forma micro o macroscópicamente dos o más materiales diferentes en su forma y en su composición química, que no son solubles entre sí y que no pueden ser unidos entre sí de otras formas, esto se hace para conseguir una combinación de propiedades que no es posible obtener en los materiales originales [2]. Los CMM están formados por una fase continua llamada matriz que puede ser metálica, cerámica u orgánica y otra fase discontinua en la matriz llamada refuerzo la cual puede estar en forma de fibras continuas, fibras cortas (whiskers) o partículas. Generalmente uno de los materiales es duro con alto módulo de elasticidad y frágil (típicamente el refuerzo) y el otro suele ser tenaz y dúctil (generalmente la matriz) dándole una estructura homogénea al CMM obteniéndose de esta combinación buenos valores de rigidez, resistencia, densidad, resistencia a la corrosión, dureza, o conductividad [2].

Los refuerzos en forma de partículas se usan más en los materiales compuestos de matriz metálica, debido a que son más económicos de fabricar y se obtiene una mayor isotropía en las propiedades del producto terminado. Sin embargo, para tener éxito en el desarrollo de CMM es fundamental el control del tamaño y la pureza de las partículas utilizadas. En los últimos años los refuerzos de mayor uso en forma de partículas son: carburos de titanio o silicio (TiC , SiC), óxidos de titanio, silicio o zirconio (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2) y nitruros de aluminio o silicio (AlN , SiN), aunque el uso de partículas de inter-metálicos es cada vez más frecuente.

Para la elaboración de los CMM se usan diferentes rutas, como: la metalurgia de polvos; la fabricación in-situ a temperaturas elevadas; los métodos de infiltración son uno de los más utilizados, para lo cual se puede usar una presión externa (Squeeze casting) o sin aplicar presiones

externas, ambas con la ventaja de que la preforma a infiltrar generalmente tiene las dimensiones y formas cercanas a la pieza requerida, aunque este proceso es bastante costoso debido, principalmente, a que previo a la infiltración, regularmente se requiere hacer una sinterización a la preforma a más de 1200°C; finalmente el método de fundición con agitación externa es el más económico de utilizar y fácilmente aplicable a altos volúmenes de producción, sin embargo presenta algunos inconvenientes como la distribución no homogénea de los refuerzos, la porosidad y los volúmenes de refuerzo relativamente bajos.

La baja densidad del magnesio que es aproximadamente 2/3 la del Al, aunado a una gran resistencia específica, buena capacidad de absorción de impactos, facilidad de colada y buena maquinabilidad, les da a las aleaciones base magnesio, como la AZ91E buenas propiedades mecánicas.

Adicional a esto el AlN tiene bajo CET, alta dureza y un módulo de elasticidad elevado, propiedades que los hacen muy buenos para aplicaciones donde se requieran buenas propiedades mecánicas con bajos coeficientes de expansión térmica, como carcasas, alojamientos mecánicos y estructuras para proveer protección de los efectos ambientales hostiles manteniendo capacidad de disipar los excesos de calor generados.

Si bien existe información sobre la elaboración de CMM reforzado con nitruro de aluminio (AlN) utilizando diferentes rutas de fabricación [3, 4], poca de esta información hace referencia al uso magnesio y sus aleaciones para su fabricación y es menos aun aquella que describe el método de fundición con agitación (en cualquiera de sus variantes). La fabricación usando el método de fundición por agitación es la más económica, aunque tiene la principal limitante de manejar una cantidad de refuerzo no mayor al 30% en vol., y retos importantes a la hora de mantener una distribución homogénea del refuerzo en particular en los momentos previos al vaciado, así como la alta porosidad debida principalmente por el atrapamiento de burbujas de gas en la mezcla fundida. Adicionalmente están los riesgos al manejar el Mg a altas temperaturas debido a la alta tasa de oxidación y a que se torna altamente pirofórico.

Uno de los principales problemas que presenta la producción de CMM por lo diferente de los materiales a unir es la falta de mojado del metal por parte del cerámico traduciéndose a una unión interfásial endeble, problema que se tiende a reducir utilizando altas temperaturas de procesamiento

(principalmente en el método de infiltración sin presión externa), aunque esto promueve la reactividad entre los componentes, dando como resultado productos interfaciales (pudiendo ser convenientes o inconvenientes, según sea la aplicación) que típicamente no son convenientes y afectan el comportamiento del material terminado, con propiedades físicas o mecánicas inferiores a las esperadas.

El objetivo de este trabajo fue diseñar y fabricar un material compuesto usando como matriz metálica la aleación de magnesio AZ91E y como refuerzo cerámico partículas de AlN, utilizando la técnica de fundición con agitación (stir casting). Se caracterizó el CMM resultante, además se estudiaron las propiedades mecánicas que presentaron los CMM, se midió el desgaste presentado por las muestras bajo diferentes condiciones y concentraciones de refuerzo.

1.1 Justificación.

El presente trabajo tiene como finalidad diseñar un material que pueda sustituir materiales utilizados actualmente en aplicaciones con alto desgaste mecánico por otro material con propiedades similares de menor costo y menor densidad. Los metales ligeros cumplen con el requisito de baja densidad pero presentan algunas desventajas frente a los materiales mencionados anteriormente; tienen una baja resistencia al desgaste además de que poseen un coeficiente de expansión térmico alto, lo que dificulta su aplicación en productos que requieren una pieza de tamaño específico que cambie poco sus dimensiones con la temperatura. El método de fabricación así como la baja densidad que presentan estos materiales se traduce a un ahorro energético en combustibles, lo cual también es benéfico para aplicaciones automotrices y aeroespaciales.

1.2 Objetivos.

1.2.1 Objetivo general.

El objetivo del proyecto es diseñar y fabricar un material compuesto, adecuado para aplicaciones estructurales, utilizando una matriz metálica base magnesio como la AZ91E, reforzado con partículas cerámicas de AlN, mediante el método de fundición con agitación.

1.2.2 Objetivos específicos.

- Diseñar e implementar un equipo experimental para fabricar materiales compuestos base magnesio por fundición con agitación.
- Incorporar y dispersar homogéneamente las partículas de refuerzo AlN sobre la matriz de AZ91E.
- Controlar la mojabilidad entre las fases líquida y dispersa.
- Producir el material compuesto con contenidos de refuerzo de al menos 20% en volumen.
- Controlar los parámetros de fundición con agitación para la fabricación del CMM.
- Estudiar el comportamiento al desgaste de los compuestos fabricados.
- Reducir el coeficiente de expansión térmica del compuesto fabricado en relación a la matriz base.

1.3 Hipótesis.

La adición del refuerzo de nitruro de aluminio en partículas a la matriz de aleación de magnesio AZ91E incrementará sustancialmente las propiedades mecánicas como el módulo de elasticidad, la dureza y la resistencia al desgaste, al tiempo que reducirá el coeficiente de expansión térmica en relación a la aleación AZ91E. Esto debido a las mejores propiedades del refuerzo con respecto a la matriz y a que la aleación AZ91E registra un buen mojado sobre sustratos de AlN aunado de un adecuado proceso de agitación que darán como resultado un compuesto con muy buenas propiedades mecánicas.

El manejo adecuado de la temperatura de fabricación y una agitación mecánica que rompa capas superficiales de gas en el refuerzo, promoverán el mojado del refuerzo en la matriz, el uso de atmósfera controlada inhibirá la incubación de subproductos de reacción no deseados. Por otro lado la agitación adecuada de la suspensión y un enfriamiento rápido del CMM permitirán una distribución homogénea del refuerzo y minimizará la reacción del magnesio con el oxígeno.

CAPÍTULO II. REVISIÓN Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DE ARTE.

2.1 Materiales compuestos

Los materiales se clasifican principalmente en: metálicos, cerámicos y polímeros [3]. Los materiales compuestos se obtienen de la unión de dos o más materiales en una escala micro o macroscópica para obtener una combinación de propiedades que no es posible obtener mediante los componentes originales [5]. Por lo menos una de las fases es discontinua, típicamente la más dura, rígida, resistente, frágil y con mayor módulo de elasticidad, a esta fase se le denomina refuerzo. Otra de las fases es menos rígida, continúa, típicamente es más maleable, y con la capacidad de hacer el material compuesto monolítico, esta es llamada matriz, la figura 2.1 esquematiza el refuerzo, matriz e interfase en un material compuesto.

La interacción química u otros efectos de procesamiento pueden dar como resultado una fase adicional entre el material de refuerzo y la matriz llamada interfase. La interfase está definida como una superficie que limita a la partícula y el contacto de esta con la matriz, esta superficie comúnmente cambia el comportamiento físico y mecánico del compuesto terminado en aspectos como el módulo elástico, el coeficiente de expansión térmica u otros.

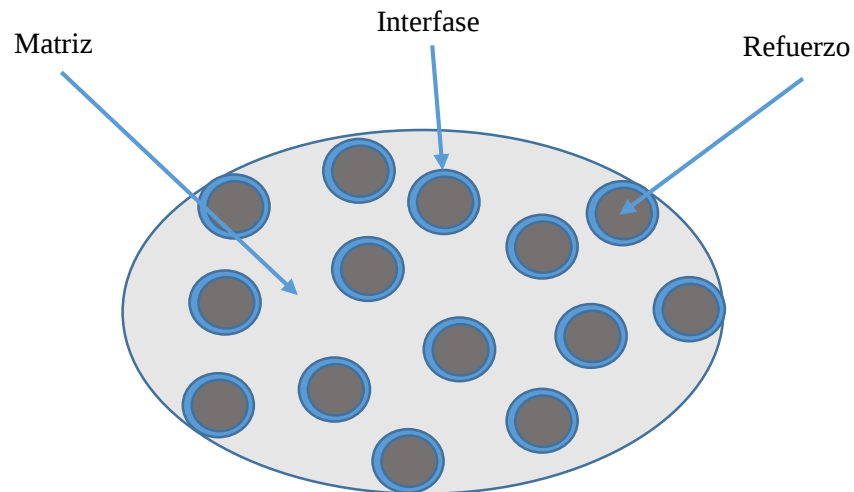


Figura 2. 1 Fases presentes en un material compuesto.

Los materiales compuestos pueden seleccionarse para proporcionar combinaciones poco usuales de rigidez, resistencia, densidad, rendimiento a alta temperatura, resistencia a la corrosión, dureza, o conductividad y pueden ser, metal-metal, metal-cerámico, metal-polímero, cerámico-cerámico, cerámico-polímero o polímero-polímero. En la naturaleza encontramos ejemplos de estos materiales como los huesos, en los que la matriz hecha con minerales son reforzados con fibras de colágeno o la madera donde la matriz de lignina es reforzada con fibras de celulosa.

Los factores más importantes a considerar a la hora de elaborar los compuestos son:

- Elección de los elementos del compuesto (matriz y refuerzo).
- Características del refuerzo.
- Método de procesamiento para la producción del compuesto.
- Propiedades físicas o mecánicas buscadas.
- Posibles reacciones interfaciales.

Si bien las ventajas son varias, los materiales compuestos también tienen algunas limitaciones tales como el costo con algunos métodos de fabricación, elevado para ciertas aplicaciones, además de lo delicado de la fabricación de algunos compuestos y las limitaciones en formas y tamaños si se emplean ciertos métodos de fabricación, solo por citar algunas.

2.1.1. Clasificación de los materiales compuestos

Los materiales compuestos se clasifican comúnmente de dos maneras, de acuerdo a su tipo de matriz y al tipo de refuerzo utilizado. La tabla 2.1 muestra ambas clasificaciones.

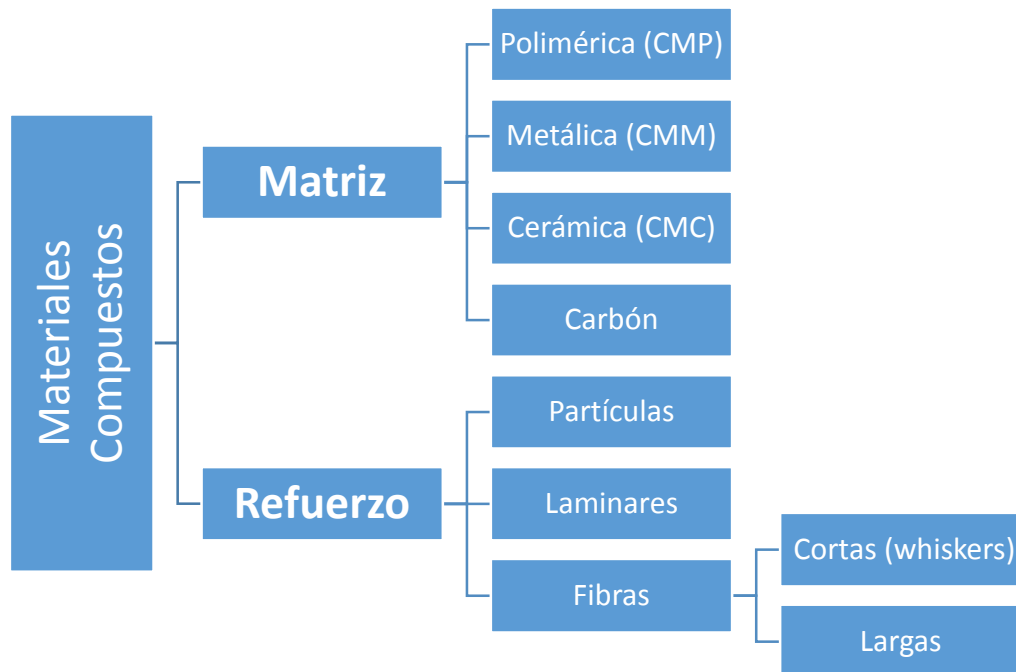


Tabla 2. 1 Clasificación de los materiales compuestos.

2.1.2 Clasificación en base al tipo de matriz.

La principal función de la matriz es la de transmitir las cargas al refuerzo, es importante ahondar un poco en los tipos de matriz empleados debido a la diferente naturaleza de estas.

Materiales compuestos de matriz polimérica.

Debido a su bajo costo, baja densidad, fácil moldeabilidad, además de ser aislante y resistentes a la corrosión, esta matriz es de las más utilizadas, pueden ser termoplásticas o termoestables y los refuerzos más utilizados son vidrio, carbono o aramid. La principal limitante son las temperaturas máximas de operación (menores a 300°C) debido a la enorme pérdida de resistencia. Sus aplicaciones son enormes y en crecimiento como en equipo deportivo, piezas de automóvil, industria aérea y componentes aeroespaciales de baja temperatura.

Materiales compuestos de matriz metálica

Los compuestos de matriz metálica (CMM) son capaces de soportar temperaturas de trabajo superiores a la de los compuestos de matriz polimérica. Estas matrices se recomiendan para

aplicaciones que requieran alta resistencia, resistencia al desgaste, baja expansión térmica, ductilidad y dureza a alta temperatura, aunque está limitada por el punto de fusión de la matriz. Las más utilizadas son aleaciones de aluminio, magnesio y cobre con refuerzos en partículas y fibras cortas.

Materiales compuestos de matriz cerámica

Cuando se requieren aplicaciones a elevadas temperaturas (1000°C) se usan las matrices cerámicas, las más utilizadas son vidrio, vidrio cerámico, cerámicos y de carbono. Los materiales cerámicos pueden ser cristalinos, no cristalinos o una mezcla de ambos y generalmente presentan dureza elevada, resistencia a altas temperaturas, peso ligero, resistentes a varias atmósferas de trabajo, al desgaste y alta rigidez, presentan poca fricción así como buena estabilidad dimensional y propiedades aislantes, aunque tienen fragilidad mecánica elevada y los compuestos de matriz cerámica (CMC) son difíciles de producir debido a que se requieren condiciones de procesamiento más complejas respecto a los CMM, además del elevado costo de los materiales.

Materiales compuestos de matriz de carbono

Los materiales compuestos carbono-carbono (fibras de grafito con matriz de carbón) ofrecen la posibilidad de un material resistente capaz de operar a muy altas temperaturas (2600°C). Estos compuestos presentan la particularidad de ser más resistentes a alta que a baja temperatura. Muestran una resistencia hasta 20 veces superior al grafito convencional y una densidad 30% inferior [6, 7].

2.1.3 Clasificación en base al tipo de refuerzo

También es muy común clasificar los materiales compuestos por el tipo, geometría y orientación del refuerzo utilizado. La tabla 2.2 muestra los tipos de refuerzo utilizados en los materiales compuestos. En la gran mayoría de los casos el refuerzo es más fuerte y más duro que la matriz, aunque hay algunas excepciones, y su función es mejorar alguna o varias propiedades en la matriz.

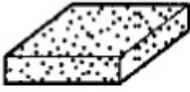
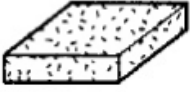
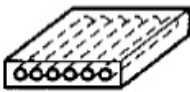
Estructura	Refuerzo	Material compuesto	Propiedades
	Partículas	Particulado	Isotrópico
	Fibras cortas	De fibra discontinua	Aleatorio-isotrópico Alineado-anisotrópico
	Fibra continua	De fibra continua	Ortotrópico
	Láminas o capas	Laminados	Anisotropía en todo el espesor; isotropía/anisotropía en el plano

Tabla 2. 2 Refuerzos comúnmente utilizados en CMM.

Materiales compuestos reforzados con partículas.

Son aquellos compuestos reforzados con partículas (típicamente polvos) de diferentes tamaños y formas (esféricas, cúbicas o plaquetas irregulares) dispersas de manera aleatoria en la matriz. Estos compuestos frecuentemente son isotrópicos, es decir presentan propiedades uniformes en todas las direcciones.

Materiales compuestos reforzados con fibras.

Existen dos tipos de fibras, las fibras cortas que son discontinuas en la matriz y las fibras largas o continuas. Las características más frecuentemente buscadas en las fibras son alta resistencia, alta rigidez y baja densidad. Sin embargo, tienden a ser frágiles motivo por el cual se emplea una matriz blanda y dúctil la cual debe transmitir los esfuerzos a las fibras y proteger estas del medio ambiente. En este tipo de materiales compuestos las propiedades dependen fuertemente de la forma (relación longitud/diámetro) y orientación de las fibras de refuerzo, así como de la efectividad con que la matriz transmite las cargas a dichas fibras (unión matriz/fibras) [5].

Materiales compuestos reforzados con láminas.

Este tipo de materiales compuestos consisten en capas delgadas de diferentes materiales (matriz, refuerzo) unidas en una secuencia específica. Los materiales disponibles para su fabricación son limitados y no es fácil orientar correctamente las láminas en la fabricación tipo sándwich. Sin embargo, presentan alto módulo de flexión, alta resistencia y facilidad para altos volúmenes de fabricación. Los materiales compuestos más conocidos son el triplay, el vidrio laminado, la mica, entre otros.

2.1.4 Aplicaciones de los materiales compuestos

Los primeros materiales compuestos usados en aplicaciones funcionales datan de hace mucho tiempo, los ejemplos más sencillos los podemos encontrar en los muros de las casas, en el triplay de los muebles o en los cristales de las ventanas. Algunas de las primeras aplicaciones de los materiales compuestos de matriz metálica se encuentran en la industria aeroespacial. Pero hasta en la década de los 80 cuando Toyota uso un pistón de aluminio reforzado con fibras de alúmina producido por fundición con presión externa que comienza el gran desarrollo de los CMM.

Para el caso de las aplicaciones en el sector eléctrico y electrónico, el diseño de propiedades termo-mecánicas y termo-físicas con una máxima transferencia de calor, combinada con una mínima distorsión térmica es la clave para que estos materiales sean los candidatos ideales. La figura 2.2 ilustra ejemplos de compuestos en la industria electrónica.



Figura 2. 2 Ejemplos de materiales compuestos en la electrónica ([sites.google.com](https://www.google.com)).

Los materiales compuestos ejercen una influencia en la vida diaria de mucha gente en sociedades industrializadas. Muchos transportes personales están hechos en parte en base a CMM; varias aerolíneas comerciales tienen algunas partes de la estructura primaria y muchos equipos internos de materiales compuestos; diferentes equipos deportivos tales como botes, planeadores esquís y raquetas son hechas usando materiales compuestos. La figura 2.3 muestra algunos productos y equipos con un alto uso de materiales compuestos.



Figura 2. 3 Ejemplos actuales de materiales compuestos (fernandoshortbases.blogspot.com).

El uso de los materiales compuestos ha crecido en un mundo cada vez más preocupado por el medio ambiente, la eficiencia energética de todo tipo de transporte es muy importante ya que eso los hace más económicos y amigables con el medio ambiente, la mejor forma de lograr esto es el bajo peso o con elementos complejos de gran fortaleza, este es uno de los factores que últimamente ha hecho crecer la demanda de los llamados compósitos.

En los últimos 10 años la demanda por materiales compuestos ha crecido de manera exponencial, la demanda es principalmente por elementos estructurales con buena resistencia y bajo costo, su uso sigue creciendo en la industria aérea y automotriz. La figura 2.4 ilustra el incremento en el uso de materiales compuestos en la construcción de los aviones de la empresa Airbus.

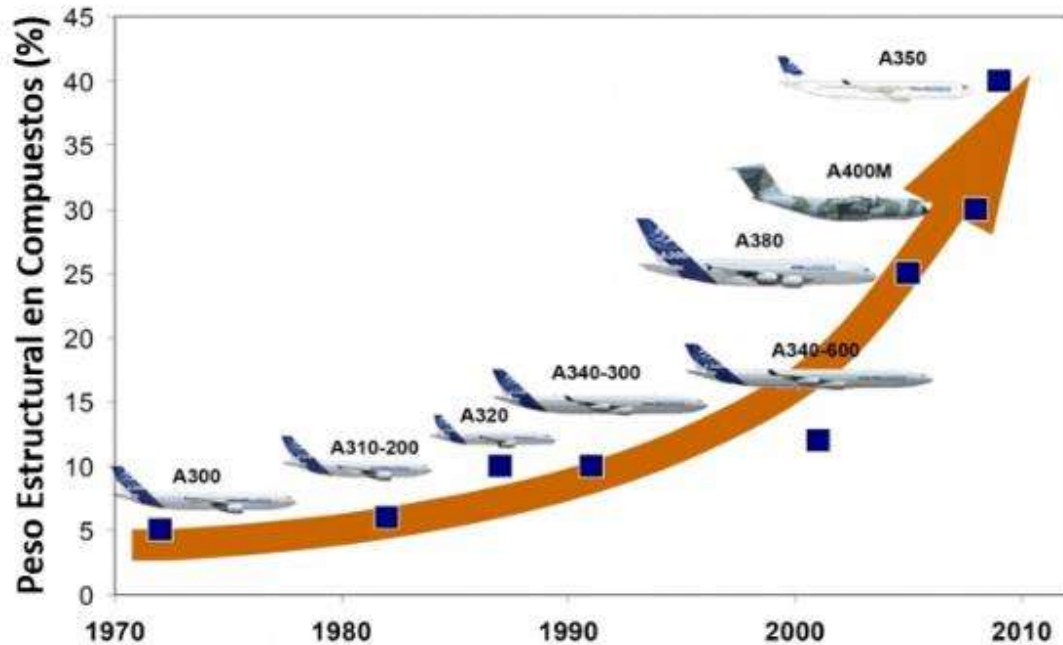


Figura 2. 4 Uso de compuestos en aviones Airbus (aviacion-y-un-poco-mas.webnode.mx).

2.2 Procesamiento de materiales compuestos.

Existen diferentes métodos y técnicas para el procesamiento de los materiales compuestos, estos varían en gran medida por el tipo de matriz y de refuerzos empleados, además la cantidad de refuerzo a usar también pueden determinar que método usar. Se debe tener en cuenta que los resultados en cuanto a forma, tamaño y propiedades del compuesto resultante dependerán en buena medida del método de fabricación empleado.

Los procesos de fabricación se pueden clasificar en dos grandes grupos [8]; procesamiento en estado líquido (infiltración, depositación, in situ y fundición) y procesamiento en estado sólido (primario y secundario). Los procesos en estado líquido son más usados que los de estado sólido ya que son más económicos, técnicamente más sencillos de aplicar y algunos de estos se pueden usar en gran escala y con formas muy variadas; sin embargo, hay algunos materiales compuestos que no pueden ser fabricados usando procesos líquidos por lo que hace que estos procesos se mantengan vigentes en la actualidad.

Desde el inicio del desarrollo de los materiales compuestos para aplicaciones eléctricas y aeroespaciales se han desarrollado diversas técnicas para su procesamiento. CMM base AlN-Cu fueron procesados con la finalidad de obtener materiales apropiados para disipadores de calor mediante la técnica de sinterización por corriente de pulsos eléctricos (PECS) obteniendo conductividades de 62.7, 82.2 y 95.1 W/mK [9]; valores similares fueron obtenidos en CMM de AlN-Cu fabricados mediante la técnica de infiltración por presión externa.

Otra ruta importante para la fabricación CMM es la metalurgia de polvos aplicada a una mezcla de polvos metálicos y cerámicos. Otros investigadores reportaron la producción de un CMM de matriz de aluminio utilizando dicha tecnología, utilizando una ruta de tres etapas, molienda mecánica, prensado uniáxial en frío, y sinterización en atmósfera inerte obteniendo una dureza máxima de 80 MPa y una resistencia a la flexión que va desde 33 a 140 MPa [10]. Con el prensado en caliente se obtiene el CMM final en una sola etapa, otros materiales compuestos Al-Cu-SiC_p y Al-Cu-B₄C_p con aplicaciones enfocadas en resistencia al desgaste han sido producidos usando este método [11].

La infiltración mediante el fenómeno de capilaridad es una de las técnicas de procesamiento para CMM más utilizadas y que ha sido de interés debido al alto contenido de refuerzo que se puede manejar, aparte de ser relativamente fácil de realizar y con buenos resultados a comparación de otros procesos.

Finalmente, el proceso de fundición con agitación (stir casting) es el más usado a nivel industrial debido a los bajos costos y a la fácil adecuación con procesos ya utilizados en la industria actual además de la amplia posibilidad de formas que pueden fabricarse por este método.

2.2.1 Fabricación por infiltración

El proceso de producción de materiales compuestos por infiltración se refiere a aquel donde un cuerpo poroso que es llamado preforma es ocupado o llenado con un metal fundido que fluye a través de los intersticios para llenar los espacios vacíos (poros) y así producir un compuesto. Esta puede darse sin presión externa (de manera espontánea) o con el uso de la presión externa. La mojabilidad es clave para tener una buena unión entre matriz y refuerzo.

Dentro de las ventajas de este proceso se puede mencionar: gran variedad de formas que se pueden fabricar, tener un producto con las dimensiones casi finales, volúmenes de refuerzo altos, y otras.

Mientras que algunas limitaciones son: no poder manejar volúmenes bajos de refuerzo, la necesidad de tener una preforma resistente, el tamaño de las piezas a fabricar y lo costoso y lento del proceso.

Fabricación por infiltración sin presión externa

En este método de fabricación, un metal líquido se mueve a través de un sistema de poros de una fase sólida de polvos compactados. El líquido al contacto con el sólido poroso produce fuerzas de capilaridad induciéndolo al interior. De acuerdo al arreglo físico del metal y del preformado, hay diferentes técnicas de infiltración sin presión externa [12]:

Infiltración por inmersión parcial. La preforma se sumerge de manera parcial en el baño del metal fundido. La figura 2.6 ilustra esta técnica.

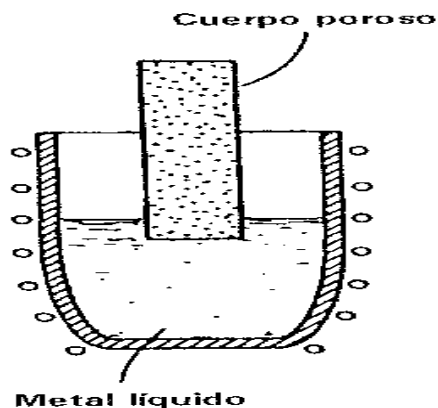


Figura 2. 5 Infiltración por inmersión parcial.

Esta técnica se ha utilizado para la producción de materiales compuestos de aleación de aluminio Al-2024, Al-6061 y Al-7075 reforzados con partículas de carburo de titanio (TiC) [13].

Infiltración por inmersión completa. Aquí el preformado es completamente sumergido en el metal fundido, para evitar el atrapamiento del gas, la inmersión debe ser lenta, por etapas o con uso de vacío, el exceso de metal es inevitable. En la figura 2.6 se ilustra esta técnica.

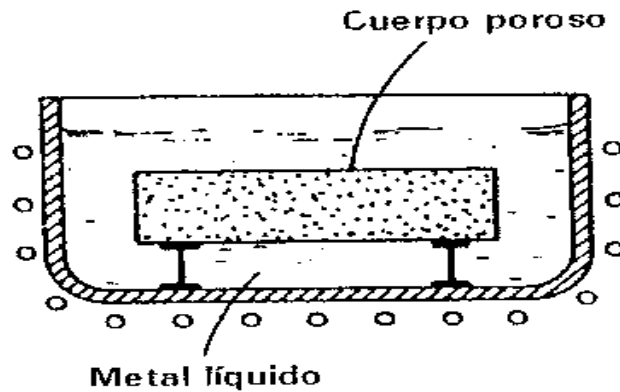


Figura 2. 6 Infiltración por inmersión completa.

Infiltración por contacto. La infiltración es llevada a cabo por contacto del metal con la preforma, este puede hacer contacto con la preforma en cualquier parte. Después de la fusión, una película del líquido se forma y penetra los poros [12]. La figura 2.7 ilustra una variante de esta técnica.

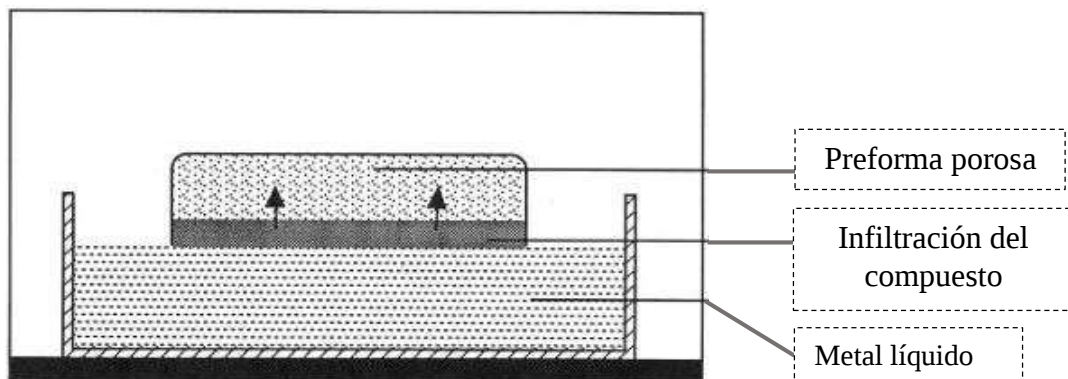


Figura 2. 7 Infiltración por contacto.

Infiltración por presión externa.

Una variante de la infiltración por capilaridad consiste en la penetración del líquido a los poros por medio de una presión externa. Una estrategia para vencer un mojado pobre es suministrar un trabajo mecánico o usar un gas para forzar al metal a ocupar los poros de la preforma. El argón es típicamente usado con presiones de 1 a 10MPa por periodos de tiempo corto, cuando se usa una fuerza mecánica, como un pistón, las presiones ejercidas van desde los 10 hasta los 100MPa y en este caso el pistón se mantiene en posición hasta la solidificación de la pieza. Esta técnica reduce

la porosidad, acelera el procesamiento y reduce el riesgo de interfaces [8]. En la figura 2.8 se esquematiza la infiltración por presión externa mecánica.

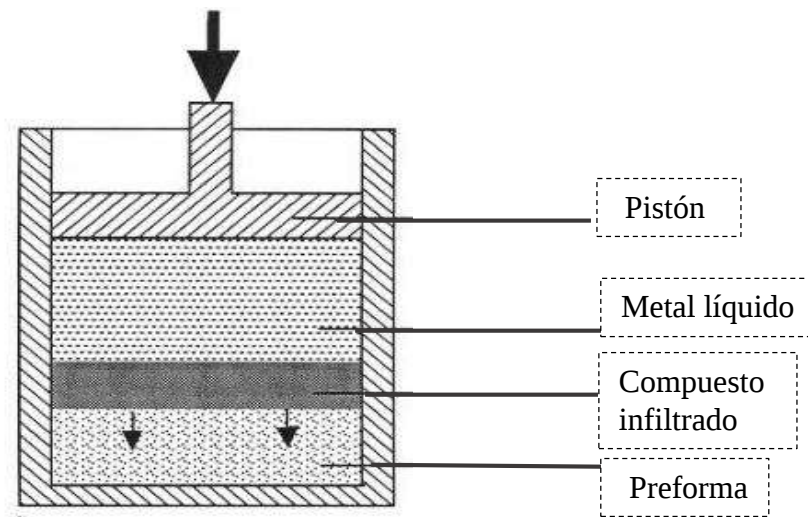


Figura 2. 8 Infiltración por presión externa mecánica.

Infiltración por vacío.

Existen dos técnicas para aplicar este método:

El primero consiste en aplicar succión a la fase líquida a través del sistema de poros interconectados del preformado, permitiendo que la presión atmosférica sobre el metal a infiltrar sea la fuerza inductora de la infiltración.

La segunda técnica es la más usada e implica el posicionamiento del arreglo crisol-metal-preformado en un horno con posibilidades de realizar vacío [8].

2.2.2 Proceso de fabricación por rociado y deposición

En este proceso de fabricación gotas del metal fundido junto con la fase del refuerzo son rociados y colectados en el sustrato donde solidifica, o el refuerzo puede permanecer en el sustrato y el metal fundido puede rociarse sobre éste.

Los parámetros críticos del proceso son la temperatura inicial, tamaño, distribución y velocidad de las gotas de metal; la velocidad, temperatura y velocidad de alimentación del refuerzo; y la posición, naturaleza y temperatura del sustrato que colecta el material, figura 2.9.

Estos métodos se caracterizan por la solidificación rápida, por el bajo contenido de óxidos, por sus niveles de porosidad baja y la dificultad de obtener distribuciones homogéneas del refuerzo [8].

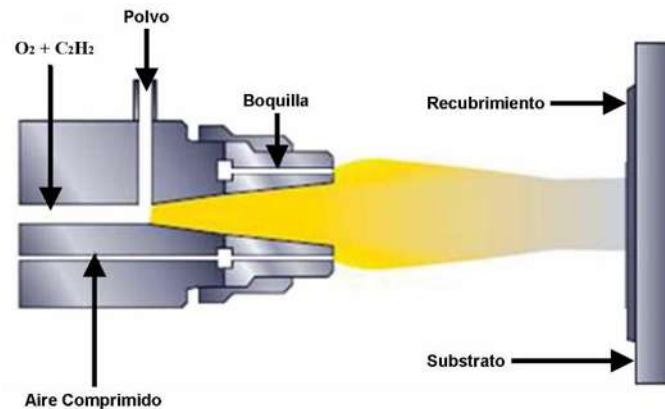


Figura 2. 9 Sistema osspray [<https://tecnoatocha.wordpress.com/tecnicas-de-proyeccion/>].

2.2.3 *Fabricación in situ*

Este término fue primero utilizado para materiales producidos por solidificación de aleaciones polifásicas. La mayor ventaja de los materiales compuestos in situ es que la fase de refuerzo es distribuida homogéneamente y el espaciado o tamaño del refuerzo están limitados, y la cinética de los procesos (en el caso de las reacciones), o la forma de las fases de refuerzo son algunas veces difíciles de controlar.

2.2.4 *Fabricación en estado sólido primario*

Este método de fabricación incluye las técnicas de aleado mecánico, unión por difusión, consolidación a alta velocidad, recubrimientos por procesos electroquímicos seguido por métodos de consolidación en estado sólido además de la metalurgia de polvos (mezclado y consolidación de polvos).

La metalurgia de polvos es el método más común para la fabricación de compuestos metal-cerámico y metal-metal, en donde se mezclan los polvos de la matriz con partículas (o fibras cortas) cerámicas de refuerzo. El mezclado es crucial para obtener un material homogéneo con buenas propiedades, después se utiliza un prensado isostático en frío o en caliente que debe ser desgacificado y forjado. La principal dificultad de este proceso es remover el ligante usado para mantener las partículas juntas. Los ligantes orgánicos frecuentemente dejan contaminación residual que causan deterioro en las propiedades mecánicas.

2.2.5 Fabricación en estado sólido secundario

Existen varios procesos secundarios que pueden aplicarse a compuestos de matriz metálica con el objetivo de consolidar el material (reducir o eliminar la porosidad), generando una alineación de fibras o la formación de una forma requerida. Estos procesos tienden a incrementar las propiedades mecánicas de los materiales. Algunos procesamientos secundarios son: extrusión, rolado y procesos termo-mecánicos, por mencionar algunos.

2.2.6 Fabricación por fundición o dispersión

En los procesos de fundición o dispersión, el refuerzo es incorporado en forma libre a la matriz metálica, en los sistemas metal-refuerzo que presentan buena mojabilidad no se hace necesaria una fuerza mecánica para combinar estas fases, aunque generalmente se utiliza la agitación. Este método es actualmente la manera más barata de producir CMM, y se presta para producir grandes cantidades del material, los cuales pueden ser procesados por colada o extrusión y sujetos a procesos secundarios si así se requiere.

Dentro de estos métodos el más usado actualmente es el de fundición con agitación (o vortex), el cual consiste de una agitación vigorosa de un metal líquido y la adición gradual de partículas en el vórtice generado con la agitación. También es utilizado el llamado compocasting, el cual consiste en mantener la temperatura del baño entre la línea de solidus y liquidus para incrementar la

viscosidad aparente de la suspensión y mejorar la distribución de partículas de refuerzo en la fundición entre otras [14].

Estos procesos no son favorables para refuerzos de fibras largas u orientadas por la dificultad en el mezclado y la necesidad para procesos de deformación secundarios que mejoren la distribución del refuerzo y la eliminación de algunos poros. La figura 2.10 muestra una representación esquemática de este proceso así como una fotografía de un equipo, real.

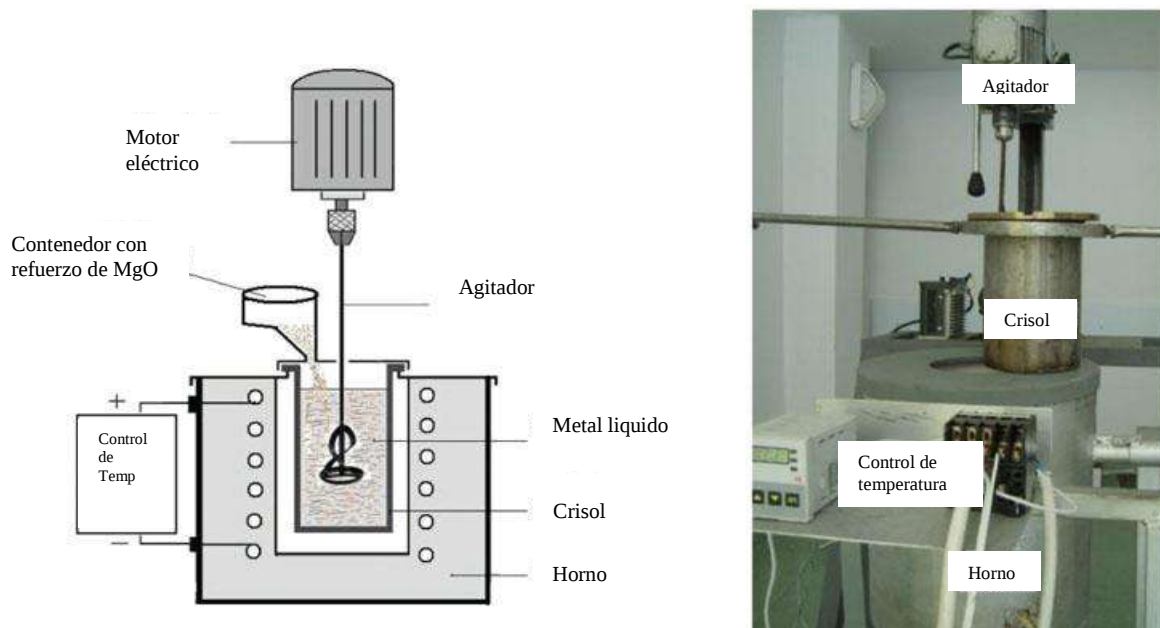


Figura 2.10 Representación esquemática de la fundición con agitación [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid].

2.3 El proceso de fabricación de fundición con agitación.

Entre varios fabricantes de materiales compuestos de matriz metálica el método de fundición con agitación es bien aceptado y actualmente es el más utilizado debido a sus ventajas como la simplicidad, flexibilidad y capacidad de producción a gran escala además debido a que permite métodos convencionales de producción y bajos requerimientos energéticos, esta técnica de

metalurgia líquida es la más económica en una relación que va desde 2 a 1 (en bajos volúmenes de producción) hasta 10 a 1 (en altos volúmenes de producción) con respecto a otras técnicas de fabricación de CMM además permite amplias gamas de tamaños de las piezas a fabricarse.

2.3.1 Descripción de la fundición con agitación (stir casting)

En general la fundición con agitación de CMM involucra el fundir la matriz seguido de la introducción del material de refuerzo dentro de la matriz fundida y lograr una dispersión sostenida de este a través de la agitación de la mezcla, el siguiente paso es la solidificación de la fundición en un dado (molde) con las partículas de refuerzo suspendidas en la fundición.

Existen dos variaciones a este proceso, en la primera, las partículas de refuerzo se introducen al crisol al mismo tiempo que la matriz eliminándose la introducción de estas a la matriz fundida, con la ventaja de que la viscosidad de la fundición no cambia al agregar las partículas a diferente temperatura, pero la desventaja de que se puede dar una sedimentación mayor al estar desde un inicio en el fondo del crisol [nuevo proceso de stir casting].

La otra variación, implica el que el proceso se lleve a cabo a una temperatura ligeramente inferior a la de la línea de liquidus, o a la temperatura de fusión manteniendo parcialmente el rango sólido de la aleación, esta técnica se conoce como el proceso compocasting y es muy efectivo para hacer materiales compuestos con un alto contenido de refuerzo [14].

Las partículas de refuerzo son adicionadas gradualmente mientras se mantiene la agitación a una velocidad constante [14], para obtener una buena incorporación de las partículas la adición de estas debe darse poco a poco con un decremento en el tamaño de las partículas. Otros investigadores agregan las partículas en un tiempo que va de 5 a 10 minutos [15], aunque en ocasiones las partículas se incorporan usando un chorro de gas, nitrógeno.

Las partículas de refuerzo pueden usarse en las condiciones en que se reciben o pueden ser térmicamente tratadas para oxidarlas y mejorar su capacidad de mojado. Pero debe recordarse que

la adición de las partículas de refuerzo cambia drásticamente la viscosidad de la fundición con serias implicaciones en el proceso de vaciado.

La mayoría de los investigadores han usado el metal de la matriz en forma de lingote o de barras extruidas [15]. Generalmente el lingote se funde por encima de la línea de liquidus, aproximadamente con un sobrecalentamiento de 100°C [14].

Es muy importante mantener la agitación de la mezcla en todo momento con un agitador motorizado para evitar que se asienten las partículas de refuerzo, si estas son más densas que la matriz, tenderán a desplazarse hacia el fondo del baño, algunas de las cuchillas (agitadores) usadas comúnmente se muestran en la figura 2.11.

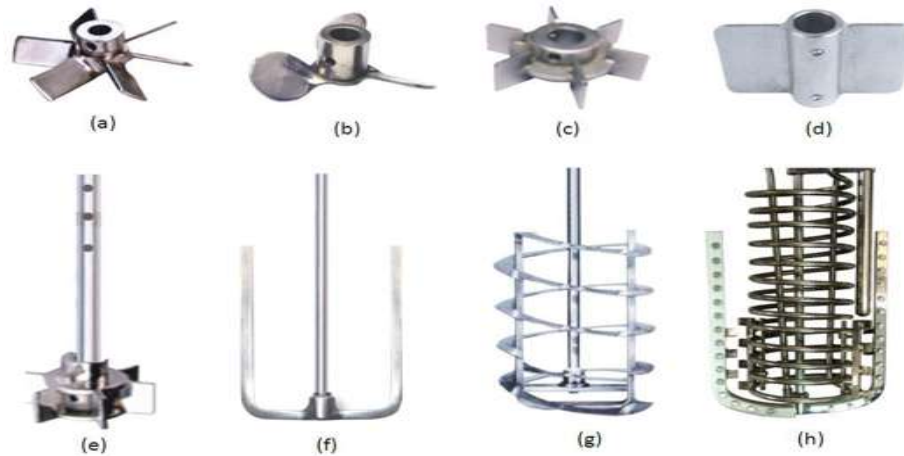


Figura 2. 11 Diferentes tipos de cuchillas/agitadores [Amar Equipments PVT.LTD].

El método de dispersión por agitación con cuchillas lo introdujo Ray S. en 1969 debido a que aceleraba el proceso de mojado entre matriz y refuerzo al poner estos en contacto más rápidamente y ayudaba a eliminar posibles películas de gas que recubren las partículas de refuerzo, además de mejorar la distribución del refuerzo en la matriz. Se pueden usar diferentes tipos de agitadores como los de grafito, los recubiertos con cerámicos o de cerámica, de una, dos o más cuchillas y estas con diferentes formas. Las velocidades de operación utilizadas son muy variadas desde 100 rpm, 580 rpm, 600 rpm, 1000 rpm, o mayores y el tiempo en que son agitadas las mezclas también pueden ser desde 5 minutos hasta 45 minutos [16, 17] . Sin embargo, se debe tener en cuenta que velocidades altas de agitación tienden a atrapar burbujas de aire, gas u otras impurezas que

quedarían atrapadas en el material compuesto final, lo mismo puede ocurrir al agregar las partículas de refuerzo, burbujas de aire pueden quedar atrapadas en las partículas lo cual podría retardar la mojabilidad entre refuerzo y matriz, además de generar reacciones secundarias o porosidad cerrada. Por un lado, las partículas pequeñas permiten volúmenes más altos de refuerzo además de que tienden a sedimentarse más lentamente, pero por el otro, es más fácil que se aglomeren entre ellas. La mezcla deberá vaciarse en los moldes predefinidos antes de que se presente el asentamiento de las partículas y la solidificación debe ser lo suficientemente rápida para mantener una distribución homogénea del refuerzo y evite la sedimentación.

2.3.2 Solidificación de los compuestos de matriz metálica.

Al agregar las partículas en la matriz fundida esta cambia su viscosidad de inmediato, ya que las partículas están y se mantienen en estado sólido todo el tiempo, en otras palabras, si se agrega un 15% en volumen de refuerzo lo que se tiene es una mezcla donde el 15% está en estado sólido, lo que altera bastante la viscosidad [18]. Durante la solidificación es importante mantener las partículas de refuerzo homogéneamente distribuidas, recordemos que las propiedades de los compuestos dependen altamente de la distribución del refuerzo, motivo por el cual las solidificaciones rápidas son benéficas para este fin, pero hay que tener cuidado, ya que solidificaciones muy rápidas pueden generar porosidades por encogimiento del material o micro fracturas internas, en general los moldes se precalientan a temperaturas de alrededor de 300°C antes de realizar el vaciado sobre ellos.

2.3.3. El comportamiento de las partículas.

Durante la solidificación las partículas de refuerzo individuales serán empujadas hacia la zona de enfriamiento última por el desplazamiento de la interface solido-líquido o serán capturadas por las celdas de sólido.

Las partículas cerámicas típicamente tienen una conductividad térmica menor a la matriz por lo que la última parte de metal en solidificar estará cerca o será parte de la interface refuerzo matriz. Se ha observado que existe una velocidad de solidificación crítica para cada tamaño de partícula bajo la cual las partículas son empujadas por el frente de solidificación y sobre la cual son atrapadas

por la fase sólida [14]. El modelo de predicción del desplazamiento de las partículas de refuerzo de Uhlman, Chalmers and Jackson [17], introduce las velocidades críticas bajo y sobre las cuales ocurren los fenómenos. La distribución de las partículas será muy diferente en la fase sólida que en la fase líquida, figura 2.12.

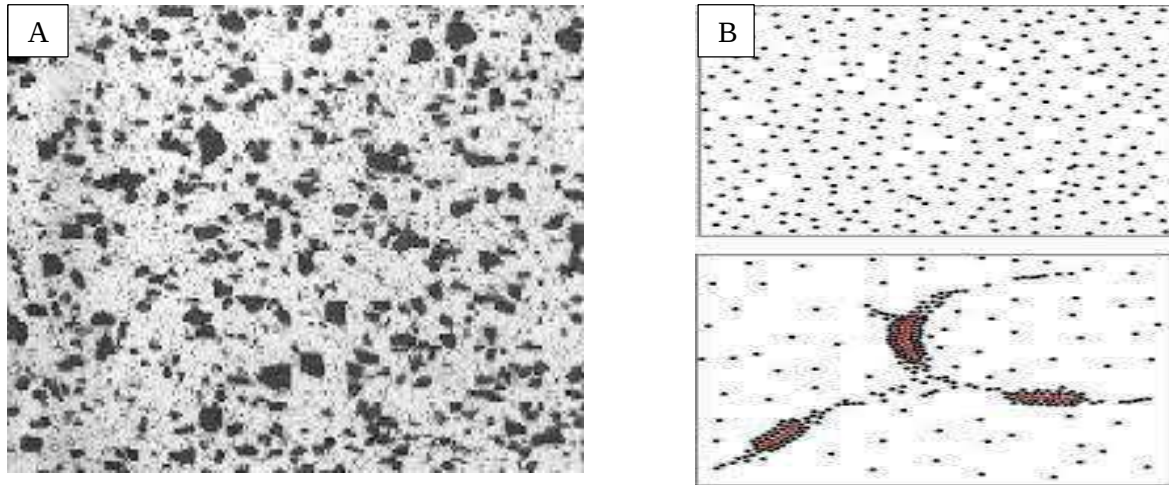


Figura 2. 12 Distribución de partículas fase A) sólida y B) líquida [14].

En los métodos con suspensión en estado líquido las partículas de refuerzo tienden a depositarse en el fondo del crisol cuando el compuesto está en fase líquida o durante una solidificación lenta. Esto se da por la gravedad actuante sobre las partículas o por diferentes densidades en el compuesto fundido, en otras palabras, por diferencia de densidades. La agitación mecánica se usa para la distribución de las partículas de refuerzo. Se vuelve muy importante identificar y controlar los parámetros como la temperatura de la fundición (compuesto en estado líquido); tipo, características y cantidad de las partículas; y las condiciones de la agitación mecánica, para controlar este problema.

Si se consideran partículas esféricas sin interacción entre ellas y su distribución uniforme en la suspensión líquida, por la Ley de Stokes se puede predecir su asentamiento, usando:

$$V_p = \frac{2R_p^2(P_p - P_m)g}{9\mu} \quad (2.3)$$

Donde:

V_p = velocidad de asentamiento de partículas

P_p = densidad de las partículas

μ = viscosidad de la fundición

R_p = radio de las partículas

P_m = densidad de la matriz

g = gravedad

2.3.4 Relación de solidificación del compuesto líquido.

Recientemente se ha trabajado en la solidificación rápida del compuesto para combinar las ventajas de una dispersión homogénea de las partículas de refuerzo y una estructura con tamaños más finos de grano reduciendo la cantidad de refuerzo necesario a ser distribuido en la matriz. Investigadores encontraron que entre más finas sean las distancias de los brazos dendríticos más uniforme es la distribución de las partículas de refuerzo [19].

El tamaño del grano en la fundición está determinado por la relación de la nucleación que resulta en la multiplicación de los granos como del flujo de la suspensión durante la solidificación. La relación de la nucleación está influenciada por la velocidad de enfriamiento así como de la presencia de algún catalizador nucleante. Las partículas del refuerzo pueden influir en este proceso y modificar el tamaño de grano resultante en la matriz si la superficie de la partícula promueve la nucleación heterogénea de la matriz, lo cual generará un grano más fino, como el caso del carburo de titanio que es conocido como un refinador de grano del aluminio [20].

Se compararon las curvas de enfriamiento entre la aleación A356 reforzada con 15% en volumen de SiC. La temperatura de la línea de liquidus del material compuesto fue 5.5 °C más alta que la de la aleación A356 sin refuerzo. La adición de partículas cerámicas en el material fundido introduce lugares de nucleación y reduce el efecto de sub enfriamiento. El CMM puede usarse inmediatamente después de la colada en la forma seleccionada o puede colarse en lingotes para posteriormente ser sometidos a tratamientos térmicos u otros procesos para adecuar sus características a la aplicación deseada [21].

2.3.5 Viscosidad y fluidez del compuesto en estado líquido.

El material compuesto en estado líquido tiene partículas sin fundir, las cuales presentarán cierta resistencia a fluir superior al líquido. Las aleaciones en estado líquido generalmente se comportan como los líquidos Newtonianos [14], donde el esfuerzo cortante mínimo para iniciar y mantener el flujo laminar es directamente proporcional al gradiente de velocidad. En los fluidos con partículas sólidas la relación de esfuerzo cortante mínimo no es directamente proporcional al gradiente de velocidad; es decir son fluidos no newtonianos. Para estos se maneja el término de viscosidad aparente (η_{ap}), que no es otra que la viscosidad dinámica (g/cm•s) porque no es afectada por la presión y quedaría como sigue [14]:

$$\eta_{ap} = \tau/\dot{\gamma} \quad \text{ó} \quad \eta_{ap} = k (\dot{\gamma})^m \quad \text{donde: } k \text{ y } m \text{ son constantes} \quad (2.4)$$

$\dot{\gamma}$ = viscosidad; $\tau = \tau(\dot{\gamma}, t)$

La viscosidad incrementa con el incremento de la fracción volumétrica de las partículas de refuerzo y la reducción del tamaño de las mismas. La viscosidad aparente del compuesto en estado líquido además se reducirá con el incremento en el gradiente del esfuerzo cortante, lo cual corresponde a un comportamiento pseudo-elástico no Newtoniano.

Si bien una mayor viscosidad ayuda a que las partículas de refuerzo permanezcan suspendidas en el baño, retrasando su asentamiento, logrando con esto una mezcla más estable y mejor distribución de refuerzo, también limita la complejidad de las piezas a ser fabricadas por este método.

La figura 2.13 muestra el efecto de la relación de esfuerzo cortante en la viscosidad de un CMM.

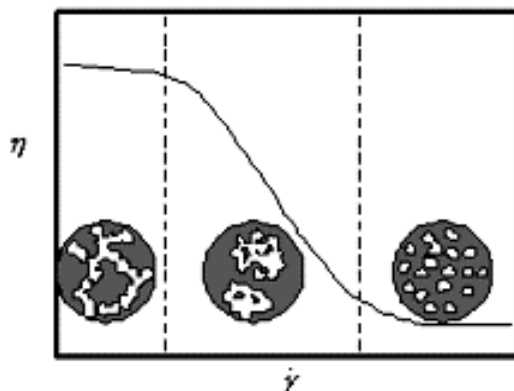


Figura 2. 13 Disociación de aglomerados durante el corte (agitación) a bajas velocidades [14].

2.3.6 Principales problemas en la fundición con agitación.

Los factores a considerarse en la fabricación de CMM por fundición con agitación son:

- I La dificultad para lograr una distribución uniforme del material de refuerzo.
- II La baja mojabilidad entre las dos sustancias principales.
- III La propensión a la porosidad en la pieza fundida del material compuesto.
- IV Reacciones químicas indeseables entre la matriz y el material de refuerzo.

Para alcanzar las propiedades óptimas del material compuesto, la distribución del material de refuerzo sobre la matriz debe ser uniforme y la mojabilidad de unión entre las dos sustancias optimizadas, al mismo tiempo las reacciones químicas indeseadas entre la matriz metálica y las partículas de refuerzo así como la porosidad de la matriz debe minimizarse o evitarse completamente. Un enlace suficientemente fuerte se logra solamente cuando se tiene una buena mojabilidad entre la matriz y el refuerzo y esto depende de las propiedades superficiales de las dos fases [22]. Se sabe que una unión fuerte entre la matriz y el refuerzo resulta en un incremento de la resistencia y del módulo elástico [23].

2.3.7 Distribución de las partículas de refuerzo.

La distribución de las partículas de refuerzo en la matriz está fuertemente influenciado por las tres principales etapas del proceso, la etapa de fundido, la etapa de solidificación y la etapa de post-solidificación. Las etapas de fundido y de solidificación están ínter-relacionadas y deben de ser continuamente controladas, el proceso de post-solidificación puede ayudar a homogeneizar la distribución de las partículas en el producto final.

La distribución de las partículas en la matriz durante la etapa de fundido, depende principalmente de la viscosidad de la suspensión, la efectividad con que las partículas se incorporan a la suspensión y a las características de las partículas de refuerzo, las cuales influyen en la relación de asentamiento de las mismas partículas y la efectividad de la agitación en romper los aglomerados y distribuir las partículas al tiempo que minimiza el atrapamiento del gas por la suspensión.

El vaciado del compuesto generalmente ocurre en estado semi-sólido, lo cual es una ventaja ya que permite una mejor distribución de las partículas. Esto ocurre ya que cuando la suspensión está en el rango de temperatura donde la matriz es parcialmente sólida, como en el compocasting, muy poca o nada de gravedad induce la sedimentación de las partículas inclusive si no se tiene agitación [16]. Esto ocurre debido a que la fase sólida de la matriz tiene aproximadamente la misma densidad que la suspensión (slurry), por lo que no ocurre ni asentamiento ni flotación de las partículas de refuerzo y estas permanecen en el mismo lugar.

2.3.8 Mojabilidad.

La unión interfacial se debe a la adhesión entre el refuerzo y la matriz. Claramente, para que la adhesión pueda ocurrir durante la manufactura de un material compuesto, el refuerzo y la matriz deben mantener un contacto íntimo. En la misma etapa de la manufactura del compuesto, la matriz frecuentemente está en una condición donde es capaz de fluir y su comportamiento se aproxima al de un líquido. Un concepto clave en este contexto es la mojabilidad. La mojabilidad define la magnitud a la cual un líquido se esparce sobre una superficie sólida. Una buena mojabilidad significa que el líquido (matriz) fluirá sobre el refuerzo cubriendo cada protuberancia y pendiente de la superficie rugosa del sólido por desplazamiento del gas o aire presente entre las dos interfases.

Es importante entender que la mojabilidad y la unión no son términos sinónimos. La mojabilidad describe la magnitud del contacto íntimo entre un líquido y un sólido, y no significa necesariamente una unión fuerte en la interfase; puede haber una excelente mojabilidad y una unión débil del tipo Van der Waals. Entonces, un ángulo de contacto bajo significa buena mojabilidad; lo cual es un requisito, pero no una condición suficiente para una unión fuerte [14].

Para facilitar el mojado, la viscosidad de la matriz no debe ser demasiado alta; en dicho caso el mojado implica una disminución en la energía libre del sistema. Consideremos lo último en más detalle estudiando una película delgada de líquido (matriz) extendiéndose sobre la superficie sólida (refuerzo). Todas las superficies tienen una energía asociada y la energía libre por unidad de área de las interfases sólido-gas, líquido-gas y sólido-líquido son γ_{SG} , γ_{LG} y γ_{SL} respectivamente. Para un incremento de área cubierta dA por la película propagada, se requiere un extra de energía por

las nuevas áreas de las interfases sólido-líquido y líquido-gas. Esta energía extra es ($\gamma_{SL}dA + \gamma_{LG}dA$), mientras que $\gamma_{SG}dA$ es recuperada cuando la superficie sólida es cubierta. Para que el esparcimiento del líquido sea espontáneo tiene que ser energéticamente favorable, por lo tanto se debe cumplir la condición:

$$\gamma_{SL} dA + \gamma_{LG} dA < \gamma_{SG} dA \text{ Dividiendo por } dA \text{ tenemos: } \gamma_{SL} + \gamma_{LG} < \gamma_{SG} \quad (2.5)$$

$$\text{Así, el coeficiente de esparcimiento, } CE = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}) \quad (2.6)$$

El cual tiene que ser positivo para que ocurra el mojado [24]. De la ecuación anterior se observa que si γ_{SG} es similar o menor que γ_{LG} entonces el mojado no ocurrirá. La figura 2.14 ilustra el ejemplo de una gota de líquido a la cual se le ha permitido alcanzar el equilibrio y ha mojado parcialmente al sólido. La energía libre de una interfase es medida en J/m^2 y es igual a la tensión superficial, la cual tiene unidades de fuerza por longitud (N/m). Como estamos en equilibrio se obtiene:

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta \quad \text{Reacomodando:} \quad \cos \theta = \frac{(\gamma_{SG} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LG}} \quad (2.7)$$

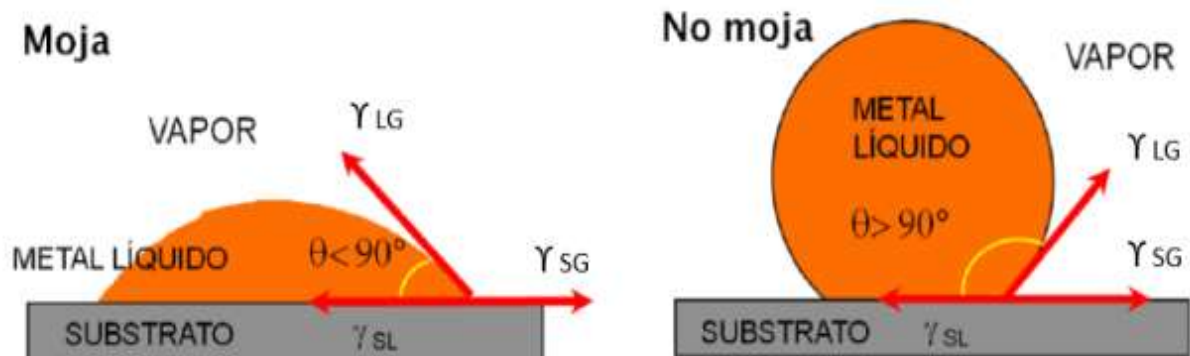


Figura 2. 14 Un líquido en equilibrio con un sólido con ángulo de contacto θ .

Donde θ es el ángulo de contacto y para $\theta = 180^\circ$, la gota es esférica con únicamente un punto de contacto con el sólido y el mojado no ocurre. En el otro extremo, si $\theta = 0^\circ$ el mojado es perfecto.

2.3.9 Porosidad.

La porosidad es uno de los grandes problemas que se tienen en la fabricación con agitación, la cantidad de porosidad cerrada que presenta el material tiene un rol importante en las propiedades mecánicas del compuesto final [23]. En general la porosidad tiene tres principales causas:

1. Atrapamiento de gas durante el agitado.
2. Evolución del hidrógeno.
3. Contracciones del material durante la solidificación.

Los parámetros de agitación tales como el tamaño y la velocidad de giro de las cuchillas así como la posición de esta en el crisol influyen en la formación de porosidad [16, 17]. El trabajo experimental muestra que al colocar las cuchillas a 2/3 de profundidad o mayor, ayuda a minimizar la generación de porosidades [16]. La afinidad del aluminio con el oxígeno lleva a una rápida reducción del vapor de agua y a la formación de hidrógeno el cual puede disolverse en aluminio o magnesio.

Al darse la solidificación, la contracción y la generación de micropartículas es lo primero que ocurre, como parte natural del proceso. Hay varias estrategias usadas para minimizar este efecto:

- Vaciado del CMM al vacío o atmósfera inerte durante el proceso.
- Uso extensivo de gas inerte burbujeando en la mezcla.
- Vaciado bajo presión.
- Proceso mecánico posterior al vaciado del material compuesto para reducir los poros.
- Precalentamiento de las partículas de refuerzo [25].

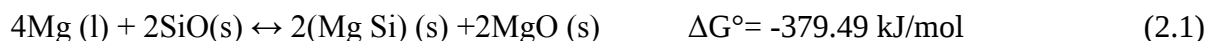
Finalmente, parece que una agitación suave durante un tiempo no muy prolongado bajo una cubierta protectora de hidrógeno o argón en suspensión, así como el precalentamiento de partículas y una temperatura de la suspensión relativamente alta reducirían la formación de la porosidad en el material compuesto, mismas que solo podrían reducirse a través de un trabajo mecánico como rolado o destruido.

2.3.10 Interfaces.

En un CMM es posible que se presente más de un mecanismo de unión. Por ejemplo, unión mecánica y electrostática; por lo que el mecanismo puede variar durante las diferentes etapas de procesamiento, como puede ser el cambio de unión electrostática a unión por reacción. El tipo de unión varía de sistema a sistema y depende de detalles tales como la presencia de contaminantes o de agentes activos superficiales.

Debido a la matriz líquida en contacto con refuerzos sólidos y altas temperaturas se pueden formar algunas capas de reacción en las interfases matriz/refuerzo como resultado de reacciones químicas. Estas zonas de reacción usualmente son frágiles y podrían estar fuertemente o débilmente unidas al refuerzo.

Otros investigadores estudiaron las interacciones en materiales compuestos de Mg conteniendo alúmina; las matrices de magnesio de pureza comercial, AZ61 y AZ91, reforzadas con fibras de baja densidad y densidad estándar conteniendo de 3 a 4% de SiC se analizaron microestructuralmente por diferentes técnicas. Encontraron una pequeña cantidad de partículas de Mg_2Si en la matriz de magnesio comercial reforzado con fibras de alúmina de densidad estándar [26]. Estas partículas de Mg_2Si pueden ser resultado de la siguiente reacción química:



Otros investigadores [27], encontraron una zona de reacción conteniendo partículas de MgO en la interfase fibra/matriz en magnesio comercial y la aleación ZE41A reforzada con fibras de $\alpha-Al_2O_3$. Las fibras de alúmina de baja densidad inmersas en Mg presentaron formación de MgO, como un resultado de la interacción fibra/matriz, proponiendo la siguiente posible reacción:



Surapa y colaboradores [28], estudiaron la interfase de compósitos con matrices de magnesio reforzados con fibras de grafito recubiertas con silicio. La interfase mostró una microestructura multicapa y se detectó un recubrimiento amorfo de SiC sobre la superficie de las fibras de grafito. Se encontraron algunos granos finos de MgO en el área entre el recubrimiento y la matriz y algunas

plaquetas en la matriz. El oxígeno en la interfase proviene de la oxidación del recubrimiento y en este caso el MgO es benéfico para la interfase en el compuesto.

Kaneda y Choh [29], reportan la formación de productos de reacción Mg_2Si y MgO en el compuesto SiCp/Mg con diferentes tamaños de partícula preparados por un fenómeno de infiltración espontánea. En este proceso se mezclaron polvos de SiO_2 con los polvos de SiC. Los mismos productos de reacción se han reportado en el compuesto SiC W/Mg. Adicionalmente una interfase puede cambiar durante el servicio, formándose nuevas capas interfaciales o las ya formadas a seguir creciendo y desarrollar interfases multicapa complejas.

2.4 Precursores en la fabricación de los CMM.

Los materiales precursores se seleccionaron de acuerdo a las propiedades que se quieren mejorar con respecto a la matriz, disminuyendo otras de menor importancia para la aplicación deseada, para el desarrollo del presente trabajo de investigación son la aleación base magnesio AZ91E como matriz y el AlN como refuerzo.

El magnesio, es un elemento metálico situado en el octavo lugar en abundancia en la corteza terrestre (2.33% en peso). Sus principales minerales son dolomita (el carbonato doble de magnesio y calcio) y magnesita ($MgCO_3$). El magnesio metálico se produce a partir de sus minerales por reducción térmica con monóxido de carbono, ferrosilicio u otros reductores, o bien, mediante electrólisis del cloruro de magnesio en mezclas de sales fundidas. Como polvo, es extremadamente reactivo pero como sólido se oxida lentamente al aire y en el agua.

El magnesio puro tiene una densidad que es 1/5 de la del acero, con una resistencia específica alta comparada con las aleaciones convencionales de aluminio. Es posible procesar un compuesto Al-9% Si-20 vol% reforzado con SiC en partículas que tenga una resistencia al desgaste igual o mejor que una fundición gris [28]. Así mismo la aleación Mg-25Zn-2Y muestra un bajo coeficiente de fricción y una buena resistencia al desgaste [30]. Y si bien la AZ91D muestra una mayor resistencia al desgaste que la aleación de aluminio AS21 al trabajar con algunas aleaciones de acero [31], su

comportamiento fluctúa notoriamente al desgastarse a diferentes velocidades con diferentes tendencias en relación a la velocidad del desgaste [32].

Si bien hay algunas aleaciones con una mayor resistencia al desgaste, no se encuentran estudios realizados para entender el comportamiento al desgaste de CMM base magnesio reforzados por AlN, en particular con matriz AZ91E.

El nitruro de aluminio (AlN), no existe naturalmente. La producción de AlN a nivel laboratorio ha sido posible usando procesos tales como depositación química de vapor, pirolisis de polímero y métodos de plasma de arco. La producción comercial de polvos de AlN incluye procesos tales como la reducción carbotérmica de Al_2O_3 y la nitruración directa de polvo de Al. El AlN poli-cristalino tiene una conductividad térmica desde 80Kw/mK hasta 250Kw/mK, un coeficiente de expansión térmica de $4.4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (valor muy cercano al del carburo de silicio $3.2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) [1]. Además tiene buena resistencia al desgaste, alta rigidez, un CT alto, muy bajo coeficiente de expansión térmica (CET) y muy baja densidad [10].

2.5 Propiedades mecánicas y comportamiento al desgaste de CMM.

Investigadores en las industrias aeroespacial, automotriz, marina y de defensa requieren de materiales con una fortaleza específica alta y buena resistencia al desgaste. Los materiales compuestos juegan un rol vital en la ciencia de materiales moderna ya que son de los pocos capaces de cumplir con estas características.

La dureza y el módulo elástico son propiedades que dependen directamente de la cantidad de refuerzo que posee un compuesto, estas junto a la resistencia al desgaste son de las propiedades más buscadas en materiales estructurales. La porosidad del material y la distribución homogénea de las partículas de refuerzo son claves para los valores finales del módulo de elasticidad y de la dureza del CMM, si se logra fabricar un compuesto con estos defectos controlados, podremos ser capaces de incrementar las propiedades mecánicas en relación casi directa al incremento en el porcentaje de refuerzo.

2.5.1 Dureza

La forma más común de medir la dureza es con indentadores normalizados, de la gran cantidad de escalas para medir la dureza las más comunes son la Brinell, Rockwell y Vicker. Schroeder [33], muestra cómo mejora la dureza y el esfuerzo último de materiales compuestos de matriz AZ91 reforzados en un 15% en volumen con diferentes tipos de partículas, los materiales fabricados presentaron porosidades reducidas y una distribución homogénea de refuerzos. En la figura 2.15 se puede observar el incremento en la dureza de varios CMM con relación a la matriz.

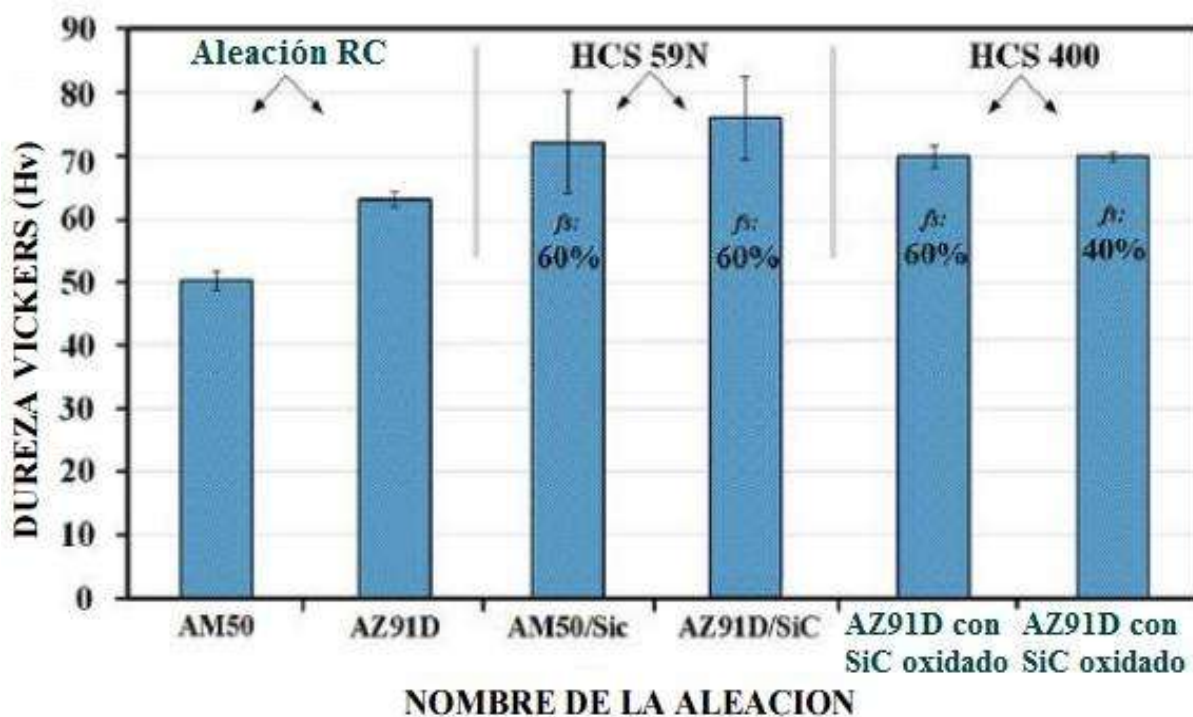


Figura 2. 15 Dureza y resistencia de AZ91 reforzada con diferentes partículas [42].

Otros autores obtuvieron valores de hasta 60 Hv en compuestos Mg-SiC 30% vol., en comparación a los 45Hv que presenta el Mg puro.

2.5.2 Módulo de elasticidad

Para los materiales estructurales el módulo de elasticidad o de Young es un valor que da una idea clara del posible desempeño de estos, la prueba tradicional de tracción con probetas normalizadas da el módulo de elongación, el módulo de elasticidad y el esfuerzo último, sin embargo, pruebas actuales no destructivas con ultrasonido o de resonancia son opciones factibles para la determinación de este.

Bedolla y colaboradores [23] encontraron que el módulo de elasticidad de una aleación AZ91E-AlN fabricada por infiltración sin presión externa incrementaba de una manera no lineal desde los 44GPa de la aleación base hasta los 133GPa con un contenido de refuerzo del 50% aproximadamente. La figura 2.16 muestra diferentes módulos elásticos para diferentes porcentajes de refuerzo en volumen del compuesto AZ91E-AlN.

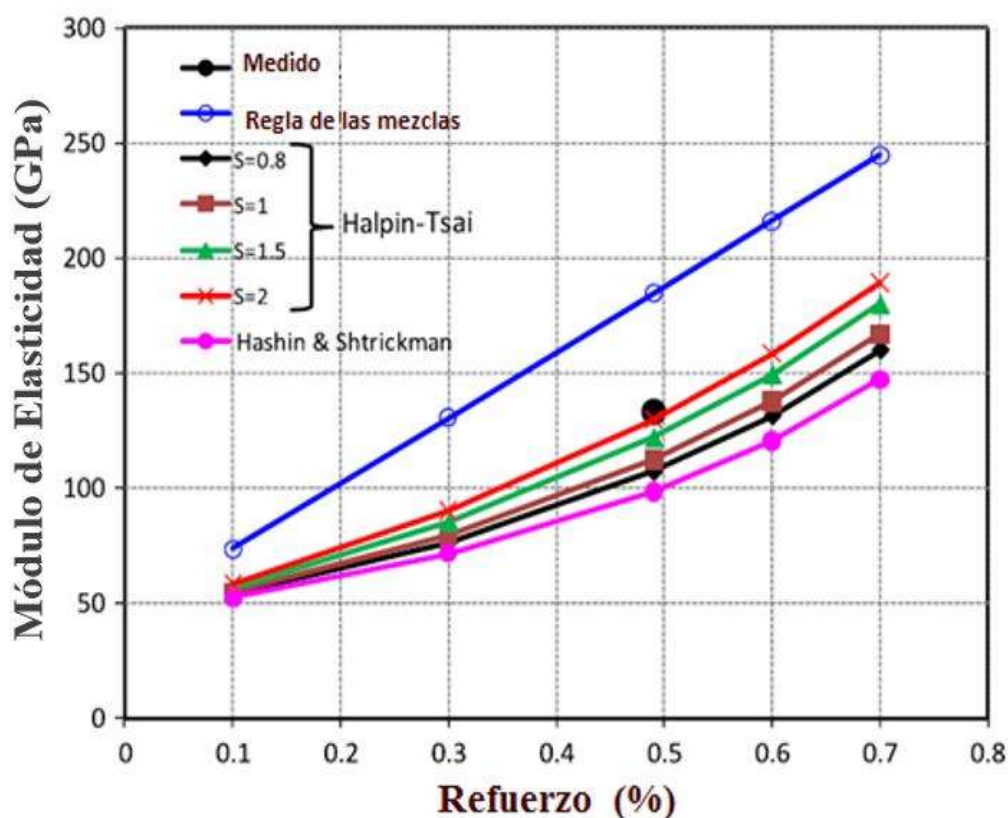


Figura 2. 16 Módulo elástico de AZ91E-AlN en relación al % de refuerzo [23].

2.5.3 Desgaste

Estudios llevados a cabo por investigadores indicaron que las deficiencias tribológicas de los equipos en USA cuestan el equivalente al 1% del producto interno bruto de esta nación, una lubricación adecuada, diseños robustos, así como materiales con una mayor resistencia al desgaste son sinónimo de mayor rentabilidad.

Debido a que es muy complejo y poco preciso poder predecir el comportamiento al desgaste de los materiales, los ensayos para medir el desgaste son muy comunes y necesarios. Las formas o procesos en las que los materiales pueden trabajar bajo desgaste son muy variados y el desempeño que un mismo material puede presentar a esa variedad de procesos de desgaste puede ser muy diferente. Los procesos de desgaste más comunes por el modo de desgaste son:

- Desgaste por deslizamiento.
- Desgaste por rodadura.
- Desgaste por oscilación.
- Desgaste por impacto.
- Desgaste por erosión. (- Por partículas - Por gotas - Por fluidos).

La figura 2.17 ilustra los procesos de desgaste más usuales por el modo de desgaste.

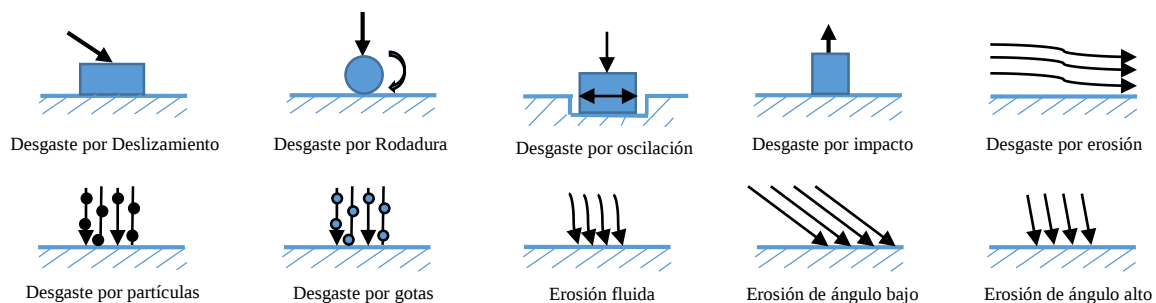


Figura 2. 17 Clasificación de los métodos de desgaste por el modo de desgaste.

Los discos de freno en un automóvil están sujetos a un desgaste característico, las esferas de acero de un balero bajo un desgaste diferente, los pistones en un motor de combustión interna a otro y

las alas de un avión también es diferente. Investigadores sometieron CMM a desgaste usando el ensayo de perno sobre disco (pin on disc), debido a que probaban la viabilidad de compuestos como materiales para frenos de disco en el sector automotriz [34].

Los modos de desgaste son muy diversos y un mismo material puede tener un desempeño muy diferente bajo diferentes modos de desgaste, la mejor manera de probar cualquier material a un proceso de desgaste es bajo uno real, pero esto suele ser muy lento y costoso, motivo por el cual existen varios dispositivos de ensayo que prueban los materiales a los diferentes modos de desgaste. Los ensayos de laboratorio para desgaste más comunes son:

- Desgaste de un perno sobre un disco giratorio (pin on disc).
- Desgaste de un perno sobre un anillo giratorio (pin on ring).
- Desgaste de una esfera sin girar sobre una placa (desgaste recíprocante).
- Cualquiera de las anteriores con lubricación.
- Desgaste con un material abrasivo (típicamente arena).

La figura 2.18 ilustra los dispositivos de ensayo cerrados más comunes.

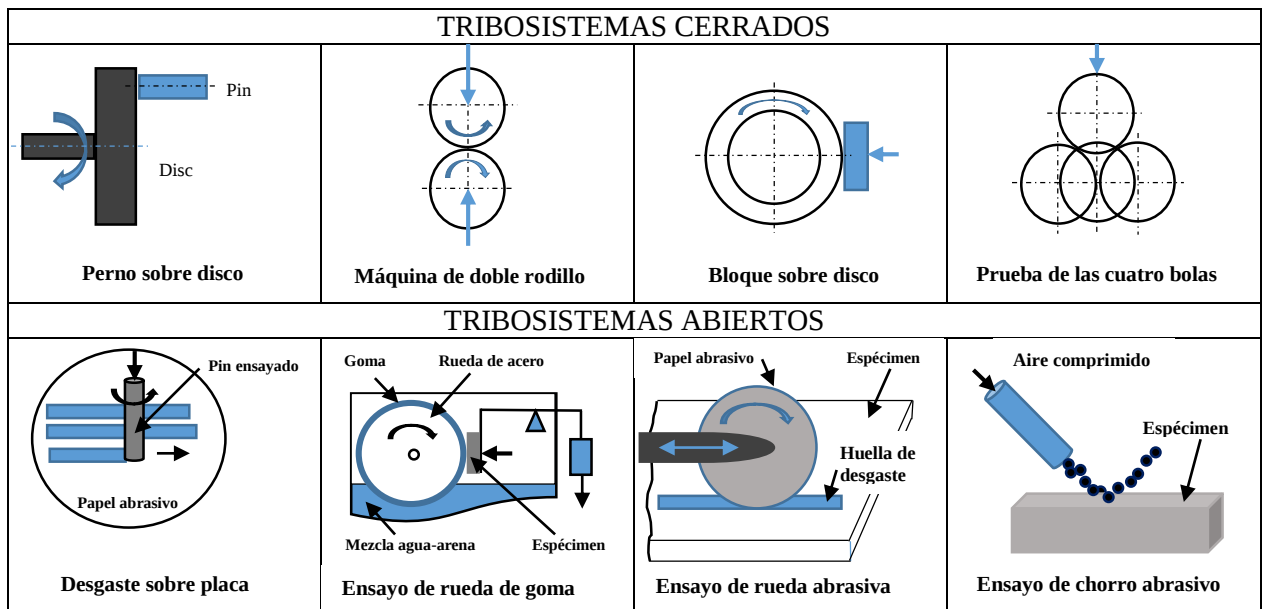


Figura 2. 18 Ensayos de laboratorio para medir desgaste.

Independientemente de las pruebas a las que se sujete el material, este presentará alguno de los cuatro mecanismos de desgaste principales, adhesión, abrasión, por reacción triboquímica, y por fatiga superficial.

Adhesión, es la formación y desprendimiento de enlaces adhesivos en la interfaz, se presenta cuando las superficies en contacto se adhieren entre sí por un instante y la fuerza motriz las separa de manera violenta, pero en un punto diferente al de la unión, generando una pérdida de material en alguna de las partes en contacto, el desgaste por este mecanismo crece con las subsecuentes adhesiones y desprendimientos en el resto del área de las superficies en contacto.

Abrasión, remoción de material debido a ralladuras, algún elemento más duro en una de las interfases raya la otra interfaz, esto se repite cíclicamente deformando las superficies en contacto hasta lograr el desprendimiento del material por fatiga o corte puro.

Reacción triboquímica, formación de productos químicos como resultado de las interacciones químicas en un tribo-sistema, átomos de las interfases reaccionan con otros elementos degradando la interfase en el proceso. Falcón y colaboradores [35] encontraron reacciones triboquímicas en su CMM AZ91E-TiC, al someterlo a un ensayo de perno sobre disco (pin on disc) a 200rpm y bajo una carga de 1MPa contra un disco de acero al carbono. En la figura 2.19 se muestra el CMM sujeto a desgaste de Falcón.

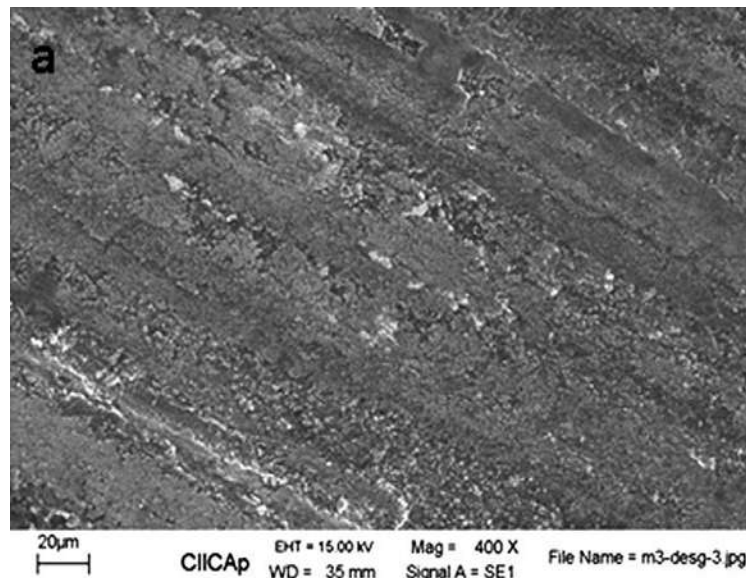


Figura 2. 19 Reacción triboquímica en CMM al desgaste en ensayo perno sobre disco [35].

Fatiga superficial, formación y crecimiento de grietas superficiales y no superficiales debido a ciclos de esfuerzo que ocasionan el desprendimiento de partículas del material por fatiga [36].

En condiciones normales de deslizamiento, en una atmósfera de aire, el aumento en la dureza del material disminuye la intensidad de desgaste. Esto debido a que la dureza disminuye la superficie real de contacto, reduciendo la adhesión y dándose en cierta medida una reacción triboquímica que reducirá el desgaste, y reducirá la fatiga superficial debido a la dureza superficial.

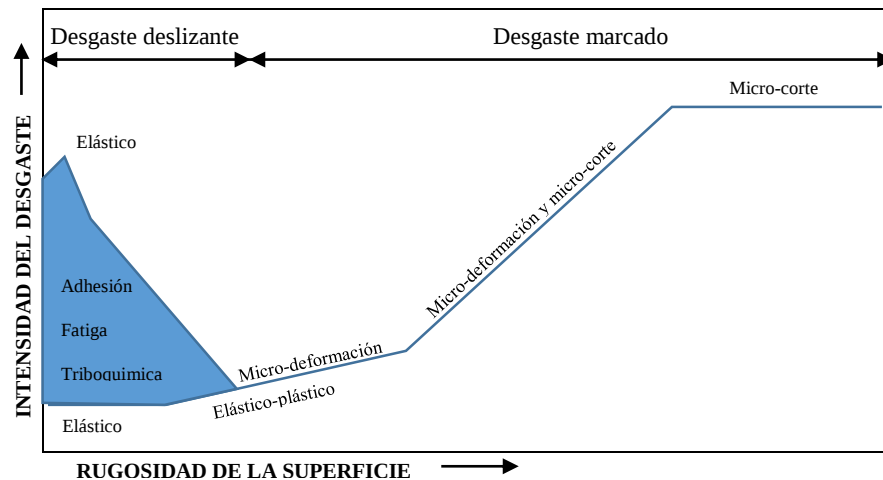


Figura 2. 20 Taza de desgaste en relación a la rugosidad y la dureza superficial [43].

Se ha comprobado que a mayor tamaño de las partículas abrasivas, mayor será el desgaste, similar efecto ocurre con la rugosidad superficial, mientras más alta sea, el desgaste será mayor, en la figura 2.20 se muestran las tasas de desgaste del CMM a diferentes durezas y rugosidades.

En la mayoría de los procesos de desgaste se presentan más de solo un mecanismo de desgaste, lo más común es que en las primeras etapas se presente solo uno de ellos, y conforme las superficies en contacto van cambiando aparecen otros mecanismos de desgaste los cuales pueden actuar al mismo tiempo que otros, pero al final del ensayo normalmente se puede identificar al dominante, aquel mecanismo que domina el ensayo y determina el volumen de material desgastado [37].

Los ensayos se realizaron entre 25 y 28°C con una humedad relativa del 30%, las probetas se prepararon superficialmente con lijas de SiC, desde grado 280 hasta grado 1000, se aplicó el ensayo de esfera sobre disco a 2Hz por 1800 segundos con 5mm de diámetro del círculo de desgaste y cargas de 2, 5 y 10 Newton, como contrapartes se usaron esferas de acero 52100 y alúmina.

CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La gráfica de jerarquías ilustrada en la figura 3.1, se muestran las principales actividades llevadas a cabo durante el desarrollo experimental del presente trabajo.

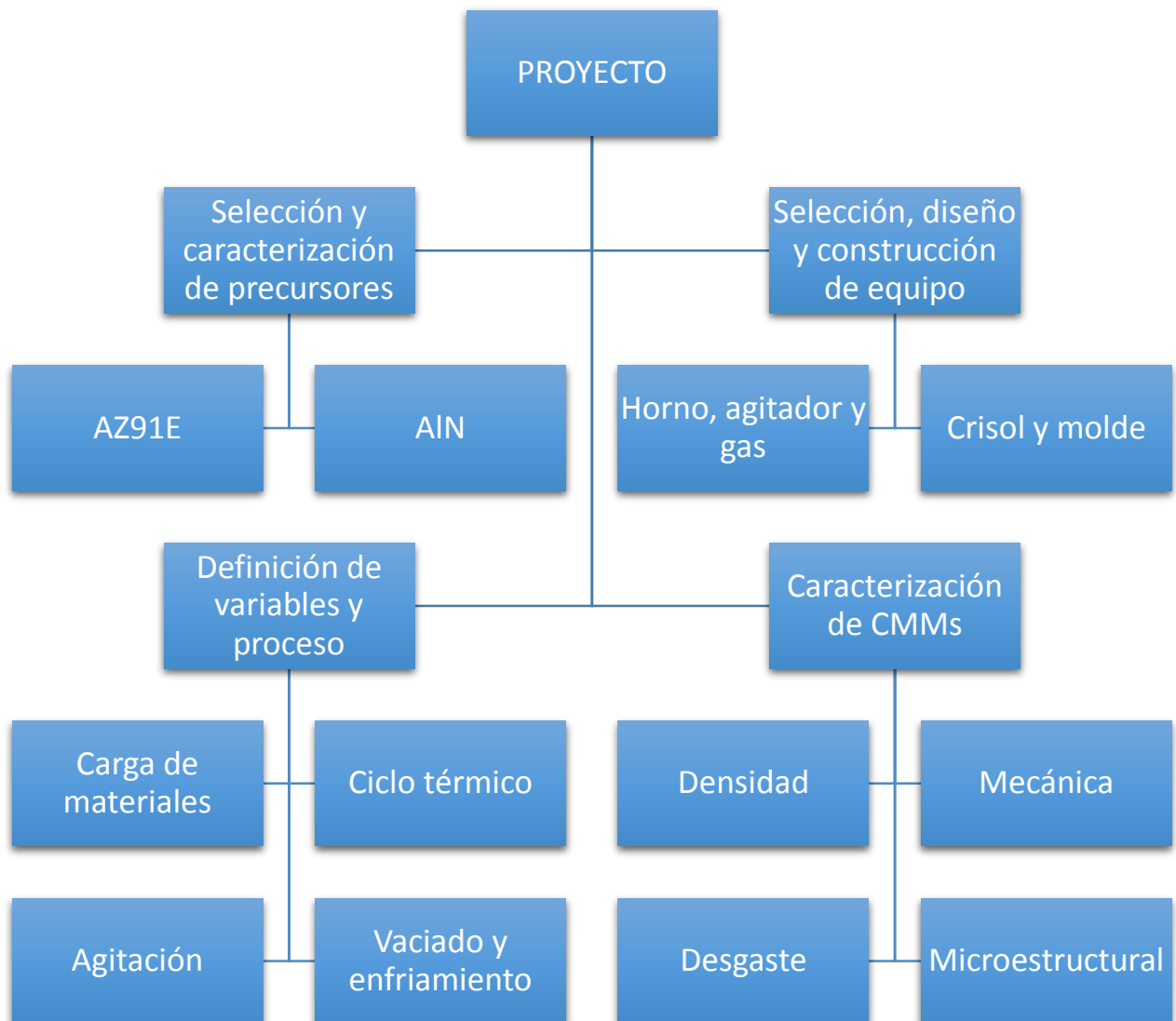


Figura 3. 1 Desarrollo experimental.

3.1 Materiales precursores

3.1.1 Aleación de magnesio AZ91E como matriz metálica.

La aleación de magnesio AZ91E utilizada para la fabricación de los CMM fue suministrada en forma de lingotes que fueron cortados de acuerdo al peso requerido para la fabricación por fusión con agitación. Estos materiales fueron suministrados por *Thomson Aluminium Casting Co.* La composición nominal de la aleación AZ91E se muestra en la tabla 3.1.

Tabla 3. 1 Composición nominal de la aleación AZ91E [9].

Al	Mn	Zn	Si máx.	Fe máx.	Cu máx.	Ni máx.	Otros	Mg
8.1-9.3%	0.17-0.35%	0.4-1.0%	0.2%	0.005%	0.015%	0.001%	0.30%	balance

Una muestra de la aleación a utilizar se analizó con EDS para conocer la constitución real y se tomaron micrografías en MEB para confirmar la distribución de precipitados.

La tabla 3.2 muestra las principales propiedades de la aleación de magnesio [8, 9], tales como la conductividad térmica (CT), coeficiente de expansión térmico (CET) y otros.

Tabla 3. 2 Propiedades de la aleación AZ91E.

	CT 300 K (W/m K)	CET 20-100 °C ($\mu\text{m}/\text{m } ^\circ\text{C}$)	Punto de Fusión ($^\circ\text{C}$)	Módulo de elasticidad (GPa)	Densidad (g/cm^3)
AZ91E	71.17	27	435-595	44	1.81

3.1.2 Nitruro de aluminio AlN como refuerzo cerámico.

El material de refuerzo empleado en la fabricación del material compuesto consiste de partículas de nitruro de aluminio con tamaños de partícula de -100 a +325 malla y una pureza de +98%, adquiridos de *Sigma Aldrich Chemical Company Inc.* y de *Atlantic Equipment Engineers*.

A los polvos de AlN se les midió el tamaño promedio de partícula con un analizador centrífugo (Horiba Capa 300 o Beckman Coulter LS100Q). El equipo mide el tamaño de las partículas por difracción del haz de luz láser, la cual es usada como analizador y las partículas sedimentarias que lo atraviesan difractan la luz que es analizada en un detector que lleva la cuenta de las partículas y su tamaño para entregar unas gráficas con la distribución y tamaño.

También se les realizó un análisis de DRX, para conocer las fases presentes en el polvo y finalmente una microscopia con el fin de conocer la morfología de las partículas a dispersar en el CMM.

Las principales propiedades del AlN se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3. 3 Propiedades del AlN [8, 9].

	CET de 25 a 200°C (X10 ⁻⁶ -K)	Dureza Mohs	Punto de Fusión (°C)	Módulo de elasticidad (GPa)	Densidad (g/cm ³)
AlN	2.5-5.3	9-10	2200	250-330	3.26

3.2 Diseño y fabricación de dispositivo para fundir con agitación.

Debido a que esta técnica es primicia en el IIMM, no se contaba con los equipos para llevarla a cabo con seguridad, así que identificamos las herramientas y equipos necesarios para llevarlo a cabo y en caso de no contar con todos los equipos adquirirlos o fabricarlos.

Se necesitó de un horno, un agitador, un motor para realizar la agitación, un crisol capaz de reducir la oxidación ya que el Mg es pirofórico, un equipo para controlar la atmósfera del proceso y el molde capaz de ser calentado para recibir la fundición y enfriar rápidamente el CMM.

3.2.1 Diseño y fabricación de crisol y molde.

Debido a la necesidad de mantener una atmósfera inerte durante prácticamente todo el tiempo de la fabricación del CMM, se decidió que la mejor solución sería tener el crisol y molde

herméticamente cerrados para poder inyectar un flujo de gas inerte durante todo el proceso de fabricación, con el agitador por la parte superior ingresando por el escape del flujo de gas [38]. El diseño final incluyó todos estos elementos integrados en uno solo para lograr mantener la atmósfera inerte todo el tiempo, pero con la capacidad de realizar el vaciado con solo girar 90° el dispositivo, incluye un adicionador de polvos de refuerzo y la capacidad de separar cada elemento a voluntad.

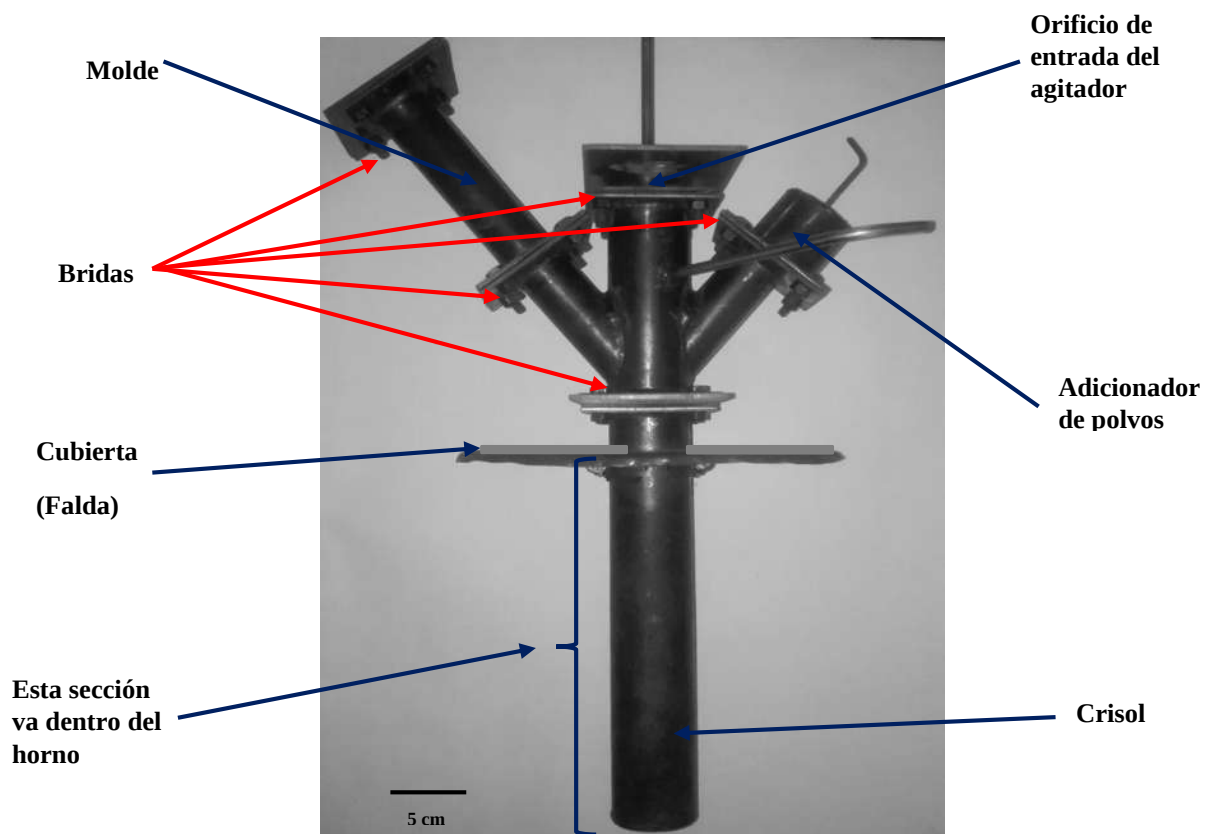


Figura 3. 2 Dispositivo para fabricar CMM base Mg por fundición con agitación.

En la figura 3.2 se muestra el diseño final del dispositivo, en donde se pueden apreciar las bridas que unen cada elemento entre sí, esto permite la limpieza y revisión de cada elemento del dispositivo, e inclusive dando la posibilidad de sustituir algún elemento dañado o cambiarlo por otro de mayor o menor volumen.

Podemos establecer lineamientos sobre el procesamiento del Mg y sus aleaciones, las cuales se enlistan a continuación [39]:

- 1- El magnesio no ataca el acero de la misma manera que lo hace el aluminio, así que crisoles con este material pueden ser usados.
- 2- Es recomendable que el acero usado para el crisol tenga poco carbono, menos del 0.12 % y máximo 0.10% de níquel y cobre, ya que estos tienen efectos nocivos en el magnesio, (puede explotar).
- 3- El espesor mínimo recomendado en los crisoles es de 2.67mm.
- 4- El control de la temperatura es crítico para la fundición del magnesio, los termopares de base hierro o aquellos al cromo-alumel son recomendados, un tipo K funciona bien.
- 5- La oxidación del magnesio se puede inhibir con un flujo de mezcla de gases o con una atmósfera inerte (Ar, N₂, He), las más recomendadas son de CO₂ o aire seco con hasta 2% de hexafluorita de silicio.
- 6- Si se desea un flujo de gas el MgCl₂ con KCl o NaCl, otra mezcla como CaF₂ con MgF₂ durante la fusión y MgO, al agitar y vaciar.
- 7- Para la atmósfera inerte (sin flujo) la mezcla más recomendable es CO₂ o aire seco con hexafluorita de silicio al 1- 2% subiendo la mezcla al agitar.

Los aceros 1008 ó 1006 son los candidatos ideales como material del crisol, pero por disponibilidad se seleccionó el acero ASTM A36 de bajo carbono suministrado por AHMSA con una composición química de 0.18-0.26% C, 0.6-1.2% Mn, 0.04% P, 0.05% S, 0.40% Si, 0.10% Cu, y sin Ni presente, el cual cumple con todos los requerimientos excediendo solo la cantidad de carbono recomendada por 0.08%.

Se seleccionó un tubo de 50.8 mm de diámetro y cédula 30 para el crisol, el adicionador de refuerzo en polvo y el cuerpo central del dispositivo, el cual tiene un espesor de 2.71 mm. Y para el molde y las desviaciones en "Y", un tubo redondo de 3.81 mm cédula 30 con un espesor de 2.53mm. Para fabricar los coples tipo brida, se eligió placa de 3.15 mm las cuales se recortaron en cuadros de 76.2 mm.

Todas las soldaduras se realizaron con TIG y se usaron tornillos de acero de 6.35 mm (1/4 in) cabeza hexagonal con tuercas y rondanas planas y de presión, para la unión de los elementos en el dispositivo, se usan empaques de asbesto en el crisol y de silicón alta temperatura en el resto de las uniones. Se colocaron guías para el agitador y el motor de este en la parte media y superior del dispositivo fabricadas en la misma placa y una placa metálica de acero galvanizado calibre 12 para cubrir la parte superior del horno y reducir pérdidas de temperatura. Un tubo de 6.35 mm (1/4 in) de diámetro de acero inoxidable en la parte media del dispositivo sirve de entrada al gas inerte.

Finalmente se lijó todo el dispositivo y se suavizaron las uniones con lima y lija del 280 SiC. Se comprobó la hermeticidad del dispositivo y la funcionalidad del agitador y el adicionador de polvos y la funcionalidad para hacer el vaciado y enfriamiento de la fundición.

3.2.2 Selección del horno.

Ya que se necesita tener la matriz en estado líquido y temperaturas relativamente bajas, se seleccionó un horno vertical marca LindBerg / Blue CF56622C con la parte inferior y lateral cubierta con material cerámico y aislante, la boca de entrada del horno por la parte superior tiene un diámetro máximo de 12cm y con una profundidad de 30 cm, viene con un termopar recubierto en la parte inferior a 5cm del fondo y una temperatura máxima de operación de hasta 1200°C. El control es LindBerg / Blue CC58114PBC-1 de 30 amp. Se muestra el horno en la figura 3.3.



Figura 3. 3 Horno vertical LindBerg Blue.

3.2.3 Selección del motor, el agitador y atmósfera.

Los agitadores con las cuchillas a 60° o del tipo turbina son las más eficientes para lograr la dispersión del refuerzo en la matriz líquida, agitando a baja velocidad, entre 200 y 300 rpm, toma pocos segundos lograr la dispersión, aunque a viscosidades superiores a los 300 MPa esto pueda tomar hasta 40min, en estos casos velocidades superiores de agitación logran la dispersión de las partículas en tiempos menores, alrededor de 15 minutos [16].

Se seleccionó un motor marca Heldolph tipo Flyr con un selector manual de velocidad en el rango de 280 hasta 2200 rpm.

El agitador es de doble cuchilla con ángulo progresivo de 90° hasta 60°, de acero inoxidable libre de níquel igual que la flecha, la cual tiene un diámetro de 1/4 de pulgada y 50 cm de longitud. Se usó argón de alta pureza 99.95% suministrado por INFRA.

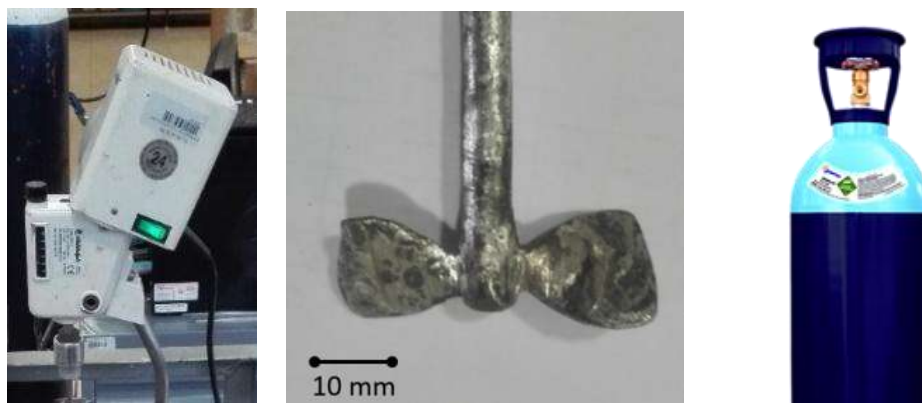


Figura 3. 4 Motor, agitador y gas seleccionados para la fabricación del CMM.

3.3 Proceso y variables.

3.3.1 Identificación y establecimiento de variables.

Debido a la gran cantidad de variables que involucra el proceso, se definieron algunas antes de iniciar el proceso y se fueron ajustando de acuerdo al resultado, estas quedaron como sigue:

- ✓ Los porcentajes de refuerzo utilizados para la fabricación de los materiales compuestos fueron de 5, 10, 15 y 20% en volumen de AlN.
- ✓ La matriz se colocó en piezas grandes al fondo del crisol para reducir el área superficial de esta y el refuerzo en polvo se colocó sobre la matriz dentro del crisol.
- ✓ La distancia del agitador con respecto al fondo del crisol fue de 5mm al realizar la agitación con el objetivo de mejorar la dispersión del polvo de refuerzo.
- ✓ La velocidad de agitación inicial se estableció en 280 rpm (rango mínimo del motor) reduciendo la posibilidad de que el líquido salpique dentro del crisol, y fue subiendo gradualmente hasta 650 rpm.
- ✓ Se comenzó a agitar al comprobar que la matriz estuvo completamente líquida y antes de realizar el vaciado, por un mínimo de 5 min y un máximo de 10 min.
- ✓ La rampa se ajustó conforme a los resultados obtenidos, buscando mantener el compuesto a altas temperaturas el menor tiempo posible para evitar reacciones del sistema.
- ✓ El vaciado se llevó a cabo en pocos segundos sobre un molde precalentado a 300°C seguido de un enfriamiento rápido del CMM en aire.

3.3.2 Diseño del proceso de fabricación

Después de 10 fundiciones se encontró el siguiente proceso a seguir para lograr fundiciones seguras y repetibles así como CMM de buena calidad:

1. Limpiar mecánicamente (con desarmador, lima y lija) el crisol, el agitador y la flecha de éste, terminar la limpieza con trapo, alcohol y aire comprimido.
2. Limpiar el resto del dispositivo con lija (si lo requiere), trapo, alcohol y aire comprimido.
3. Eliminar la capa de óxido superficial de la aleación AZ91E, pesar y cargar los precursores en el crisol.
4. Colocar el agitador asegurando su libre movimiento dentro del crisol, para asegurar una correcta agitación del baño.
5. Armar el dispositivo y apretar a 13.6 N/m² los tornillos de las bridas (muy fuerte).
6. Ajustar la cubierta térmica (falda) a 3 cm de su límite superior.

7. Colocar el dispositivo dentro del horno asegurando una posición centrada dentro de este.
8. Programar e iniciar el horno con un calentamiento hasta 750°C en 35 min. seguido de una espera de 10 min. a esa temperatura, inmediatamente después bajar a 25°C y apagarse.
9. Inyectar un flujo de 3 L/min de argón de alta pureza desde los 25°C del crisol y hasta los 100°C del mismo.
10. Cuando el control del horno marque 750°C comenzar a calentar con antorcha el molde, hasta que éste alcance una temperatura promedio de 300°C.
11. Tres minutos después de que el control del horno indique 750°C, ajustar el agitador a 5 mm del fondo del crisol y comenzar a agitar a 280 rpm, 30 segundos después comenzar a subir hasta 650 rpm en un lapso de 30 segundos, seguir agitando por 5 minutos más.
12. En ese momento apagar y retirar la antorcha, retirar el dispositivo del horno, cubrir el horno para evitar degradar el refractario y resistencias, detener el agitador y levantarlo a la posición de espera e inmediatamente realizar el vaciado en el molde.
13. Enfriar al aire el molde con el mismo flujo de gas, en el momento de que el molde alcance 100°C de temperatura externa, detener el flujo de gas y esperar hasta que enfríe a temperatura ambiente para abrir el molde y retirar la fundición. Esta saldrá con poco esfuerzo por la diferencia en el CET entre el acero y el CMM.

Hasta este momento se ha validado que este proceso es repetible y entrega buenos resultados con volúmenes de refuerzo de hasta 20%.

3.4 Viscosidad

Una vez establecido la utilidad de calcular la viscosidad aparente o dinámica por ser un fluido con comportamiento no Newtoniano, se usa la Ley de Stokes para calcular la velocidad de asentamiento de las partículas, con los siguientes datos:

Radio de las partículas =	R1 = 150 μm	R2= 90 μm	R3= 5 μm
Densidad de las partículas =	$\rho_p = 3.26 \text{ g/cm}^3$		
Densidad de la matriz =	$\rho_m = 1.81 \text{ g/cm}^3$		
Gravedad =	$g = 9.81 \text{ m/s}^2$		

Viscosidades de la AZ91E a diferentes temperaturas:

1. 600°C =	0.87 mPa.s	Aplicando :	
2. 650°C =	0.77 mPa.s		
3. 700°C =	0.69 mPa.s	$V_p = \frac{2Rp^2(\rho_p - \rho_m)g}{9\mu}$	(2.3)
4. 750°C =	0.63 mPa.s		
5. 800°C =	0.58 mPa.s		
6. 850°C	0.56 mPa.s		

Obtenemos las diferentes velocidades de asentamiento promedio de las partículas de refuerzo en el baño a diferentes temperaturas de este, con velocidades desde 0.27cm hasta 12.7cm por segundo

	Con R1	Con R2	Con R3
1. 600°C	$V_p = 0.08175 \text{ m/s}$	$V_p = 0.04905 \text{ m/s}$	$V_p = 0.00272 \text{ m/s}$
2. 650°C	$V_p = 0.09223 \text{ m/s}$	$V_p = 0.05542 \text{ m/s}$	$V_p = 0.00307 \text{ m/s}$
3. 700°C	$V_p = 0.10307 \text{ m/s}$	$V_p = 0.06184 \text{ m/s}$	$V_p = 0.00343 \text{ m/s}$
4. 750°C	$V_p = 0.11289 \text{ m/s}$	$V_p = 0.06773 \text{ m/s}$	$V_p = 0.00376 \text{ m/s}$
5. 800°C	$V_p = 0.12262 \text{ m/s}$	$V_p = 0.07357 \text{ m/s}$	$V_p = 0.00408 \text{ m/s}$
6. 850°C	$V_p = 0.12700 \text{ m/s}$	$V_p = 0.07620 \text{ m/s}$	$V_p = 0.00423 \text{ m/s}$

Estos valores sirven de referencia para conocer la velocidad de asentamiento del refuerzo en el baño, a esto falta considerar las fuerzas tangenciales producto de la agitación las cuales reducen más la velocidad de asentamiento (dicho estudio se deja para investigaciones posteriores). Con estos resultados, se decide fabricar el material a temperaturas inferiores a 750°C

3.5 Caracterización

Se medirá la densidad de los CMM, así como la dureza, el módulo de elasticidad, el coeficiente de fricción, la rugosidad desgastada y la resistencia al desgaste, además de caracterizarlos microscópicamente usando MO, el MEB y un equipo de DRX.

3.5.1 Densidad

Para los materiales compuestos, la medición de la densidad se realizó utilizando el principio de Arquímedes descrito por la norma ASTM-C373.

Este método implica primeramente el pesado en seco de la muestra, en caso de no estarlo, se pone a secar a 150°C (D). Posteriormente la muestra se hierve por 5 hrs en agua destilada. Después de ese tiempo se pesa la muestra suspendida en agua (S), luego se saca la muestra sumergida y se elimina el exceso de agua con un paño; para finalmente pesar la muestra saturada suspendida en el aire (W).

La porosidad aparente del material (P), la densidad volumétrica (ρ_v) y la densidad relativa (ρ_r) pueden ser calculadas de la siguiente manera:

$$\rho_v = \frac{D}{V} = \frac{D}{V-S} \quad (\text{Ec. 19})$$

$$\rho_v(\%) = \frac{\rho_v}{\rho_t} \times 100 \quad (\text{Ec. 20})$$

$$P(\%) = \frac{(W-D)}{V} = \frac{W-D}{W-S} \times 100 \quad (\text{Ec. 21})$$

Donde ρ_t corresponde a la densidad teórica, la cual se calculó a partir de la expresión de la regla de las mezclas, considerando que la fracción volumétrica de la fase matriz corresponde al total de porosidad abierta ocupada por la aleación fundida al momento de la infiltración y V es el volumen exterior [40].

3.5.2 Coeficiente de expansión térmica (CET)

Se corrieron ensayos en un dilatómetro marca NETZSCH DIL 402 PC, con rangos de temperatura de 25°C a 350°C y una rampa de 10°C/min, usando probetas de 5x5x25mm, la medición del CET se hizo de 30°C a 200°C usando el software del equipo.

3.5.3 Dureza

Se empleó el ensayo de dureza Vickers con una carga de 5kg. Este ensayo se basa en la ley de semejanza que expresa que cuando dos cuerpos semejantes y homogéneos bajo cargas semejantes se deformaran en el mismo grado tanto dentro como fuera de los límites elásticos. El proceso consiste en la penetración de un diamante piramidal tetraédrico con un ángulo entre aristas de 136° en la superficie que se ensaya, la carga seleccionada debe aplicarse gradualmente y mantenerse por 10 o 15 segundos. La dureza Vickers se expresa por el valor numérico de la dureza, que se obtiene dividiendo la carga (kgf) entre la superficie lateral de la huella (mm^2) calculada por las diagonales y usando la fórmula:

$$H_v = 1.8544 P / d^2$$

donde: P es la carga aplicada (F)

d es la distancia entre aristas.

Las muestras utilizadas para la medición de dureza fueron desbastadas con lijas de carburo de silicio hasta obtener una superficie plana. Se realizaron 7 mediciones en 3 probetas de cada compuesto en diferentes zonas, fueron eliminadas la medición más alta y más baja quedando al final 5 mediciones con las cuales se reportó un valor de dureza final, la figura 3.5 ilustra los valores clave.

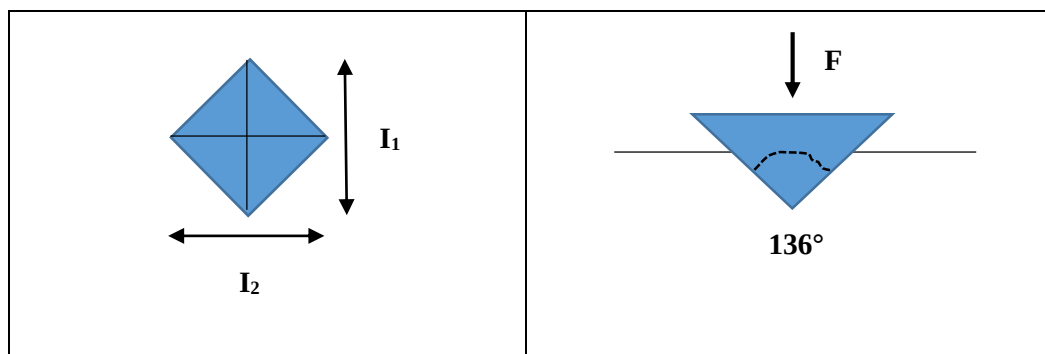


Figura 3. 5 Proceso de medición de dureza Vickers.

3.5.4 Módulo de elasticidad

La prueba mecánica fundamental para determinar la eficiencia de un material en aplicaciones electrónicas y/o estructurales, es su grado de rigidez, el cual fue determinado por medio de una prueba no destructiva de acuerdo a la norma ASTM E1876-97. Se realizaron ensayos en las barras de los materiales compuestos utilizando un equipo ultrasónico de ensayos no destructivos Grindosonic MK5 (J. W. Lemmens N.V). En la técnica de excitación por impulsos, los módulos de elasticidad y la amortiguación son calculados a partir de frecuencias emitidas por la muestra al sufrir un pequeño batimiento (golpe) mecánico. Este sonido, o respuesta acústica, está compuesto por las frecuencias naturales de vibración de la muestra que son proporcionales al módulo de elasticidad, mientras que la amplitud disminuye de acuerdo con la amortiguación del material. Para realizar la prueba la muestra debe ser apoyada en soportes adecuados para ser excitada por el golpe de un pequeño martillo en las posiciones correctas. La respuesta acústica es registrada por un transductor propiamente colocado en la muestra. Las lecturas de la frecuencia de vibración de la muestra son procesadas con el software EMOD-9.15 obteniendo el módulo elástico, calculado por la ecuación:

$$E = \rho (2 \cdot l \cdot f / m)^2 \quad (\text{Eq. 23})$$

Donde ρ es la densidad calculada con las dimensiones, l la longitud de la barra en mm, f es el orden de la frecuencia de resonancia en la oscilación armónica y m es la masa de la muestra.



Figura 3. 6 a) Grindosonic y b) tribómetro marca Anton Paar.

3.5.5 Desgaste

Se utilizó un tribómetro marca Anton Paar del tipo modelo TRB, mostrado en la figura 3.6, se llevaron a cabo ensayos del tipo "esfera sobre disco (Pin on disk)" con carga muerta del tipo varilla sobre el disco. Se llevaron a cabo tres pruebas con cada una de las condiciones para validar la repetitividad del ensayo.

Las pruebas de desgaste fueron realizadas a una temperatura de entre 24 y 28°C con una humedad relativa del 50%, las probetas se cortaron en dimensiones de 15x15x8 mm y se prepararon superficialmente con lijas de SiC de diferentes grados, desde grado 280 hasta grado 1500, para obtener una rugosidad inferior a 8 micras de acuerdo a la norma, el ensayo se corrió a una velocidad de 2Hz por 600, 1200 y 1800 segundos, abriendo la huella de desgaste a 5mm y usando cargas de 2, 5 y 10 Newton, dos materiales fueron usados como contrapartes para conocer el comportamiento con materiales de durezas diferentes, esferas de 7 mm de acero comercial 52100 (800 vickers) y de alúmina (1600 vickers) para cada una de las composiciones de los CMM ensayados.

3.5.6 Microscopia óptica (MO)

Con el fin de observar la distribución del refuerzo y microestructura se seccionaron con un disco de diamante de baja velocidad los diferentes compuestos de AZ91E/AlN. Las muestras metalográficas primeramente fueron desbastadas con papel de carburo de silicio de diferentes grados, desde 280 hasta 2000 y pulidas a espejo con pasta de diamante de 7 µm. Se empleó un microscopio óptico con aumentos desde 50x hasta 1000x.

3.5.7 Microscopio electrónico de barrido (MEB)

La morfología de los precursores originales y de los compuestos finales, fueron observadas en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6400 a una aceleración de voltaje de 15 kV. Los polvos fueron recubiertos con una capa delgada de carbono para mejorar la conductividad de los electrones en la muestra. Las muestras de los compósitos AZ91E/AlN se prepararon de la misma manera a los compuestos preparados para microscopia óptica.

También se realizaron microanálisis por EDS (espectrómetro de dispersión de energía) en el material compuesto para identificar la distribución cuantitativa y cualitativa de los elementos presentes en la muestra, tanto en la matriz como en el refuerzo y así analizar posible formación de otra fase.

La figura 3.7 muestra el microscopio electrónico usado para el presente proyecto.

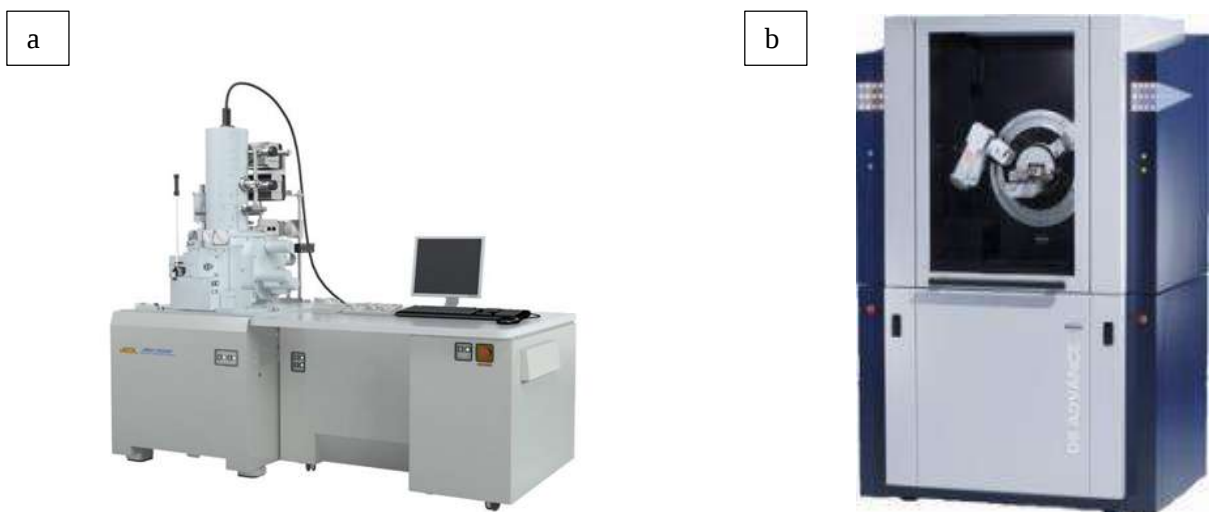


Figura 3. 7 a) MEB marca JEOL JSM-6400 y b) DRX marca Bruker D8 Advance Davinci.

3.5.8 Difracción de rayos X (DRX)

Se realizó un análisis de los precursores mediante XRD usando radiación monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54056$) con una aceleración de voltaje de 40 keV y una intensidad de corriente de 20 mA. en un equipo Bruker D8 ADAVANCE DAVINCI el cual tiene la capacidad de mostrar impurezas presentes o posibles productos de reacción indeseados. Los parámetros a utilizar son los siguientes ángulos: 10 a 90 grados, paso: 0.02, tiempo de paso: 0.6s. La figura 3.7 muestra el equipo de DRX usado.

3.5.9 Perfilometría

Se utilizó un perfilómetro óptico marca Nanovea modelo PS50, con un lector óptico de un punto y una precisión de 100 nanómetros.

El perfilómetro Nanovea de sensor puntual único, nos entrega imágenes representativas de las huellas de desgaste ya sea monocromáticas o a color, en dos o tres dimensiones e inclusive ilustraciones animadas de la huella. La figura 3.8 muestra imágenes y algunos datos típicos que el equipo proporciona.

Las imágenes son una representación de la huella real, en estas las cotas en el eje z (el eje de la profundidad de la huella), son aumentadas para realzar las características de la huella de desgaste, esta representación se realiza tomando los puntos leídos por el sensor óptico del equipo. De esta manera calcula los datos más relevantes de la huella de desgaste, los cuales presenta típicamente en forma de tabla.

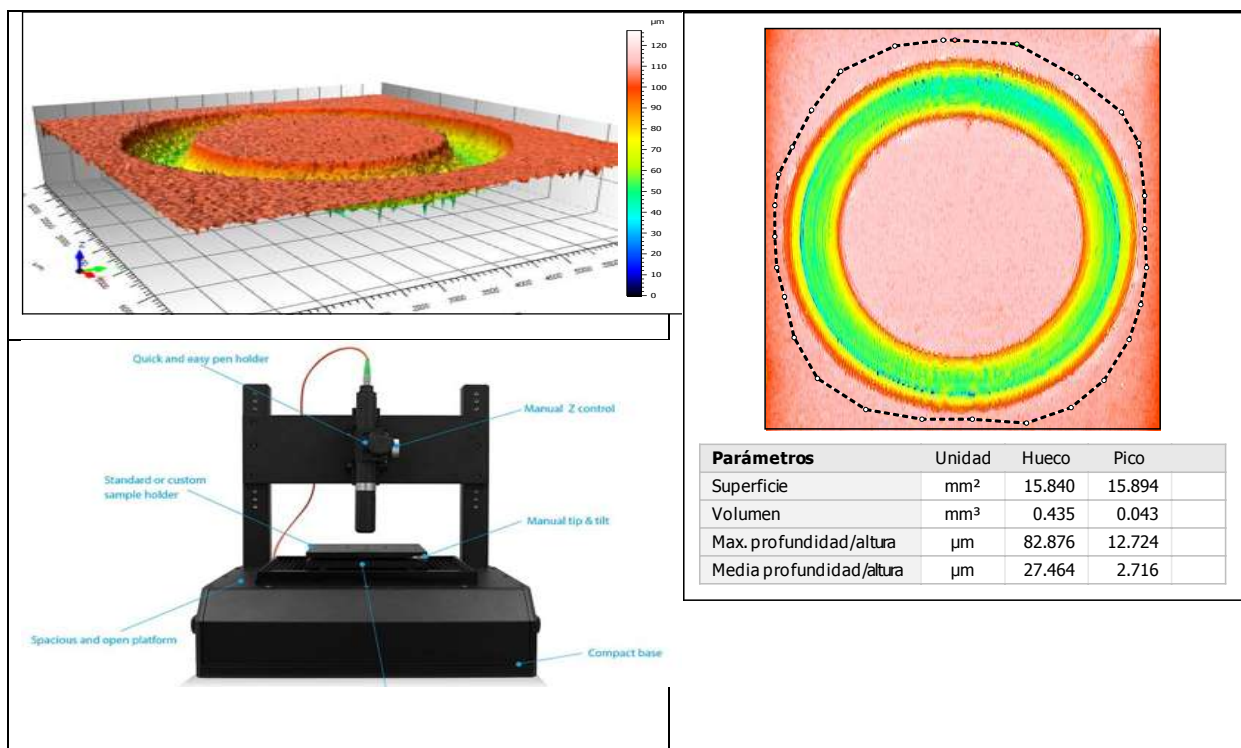


Figura 3. 8 Perfilometría en 3D de las huellas de desgaste analizadas

CAPÍTULO IV. REVISIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Caracterización de materiales precursores

4.1.1 Matriz metálica AZ91E

En la muestra se confirmó la presencia de magnesio, aluminio y zinc. Se aprecian las segregaciones de aluminio dentro de la matriz. El mapeo químico realizado a la muestra confirma la presencia de precipitados de Zn, lo cual se presenta en la figura 4.1.

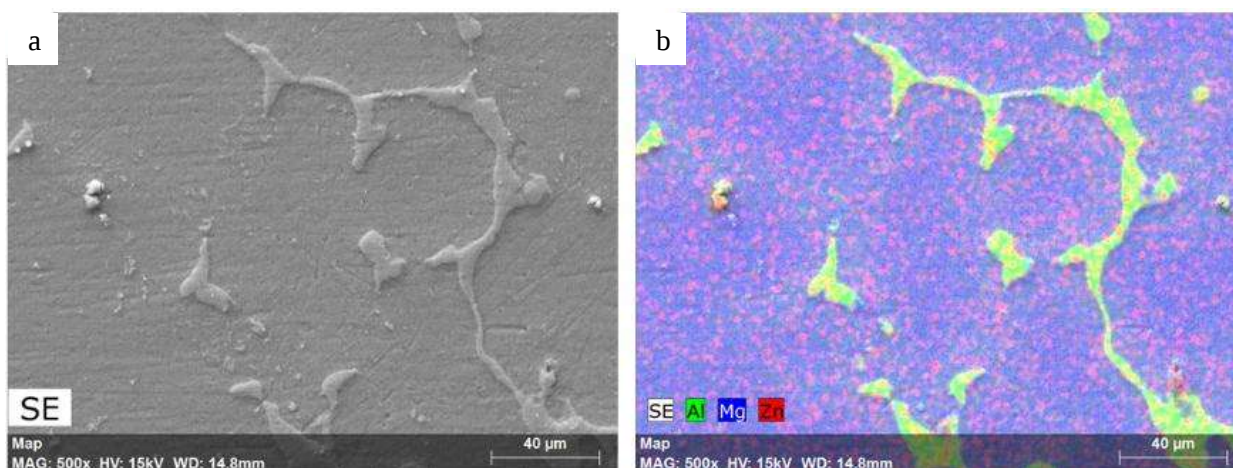


Figura 4. 1 a) Micrografía de la aleación AZ91E y b) mapeo químico elemental EDS.

En el análisis puntual por EDS se dificultó la detección de Zn por a la baja concentración que posee dentro de la aleación, (menos del 1%), figura 4.2.

El análisis por DRX de la figura 4.3 muestra claramente la presencia del magnesio y el compuesto $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ indicando que el aluminio que se aprecia no solo es aluminio puro, sino un inter-metálico.

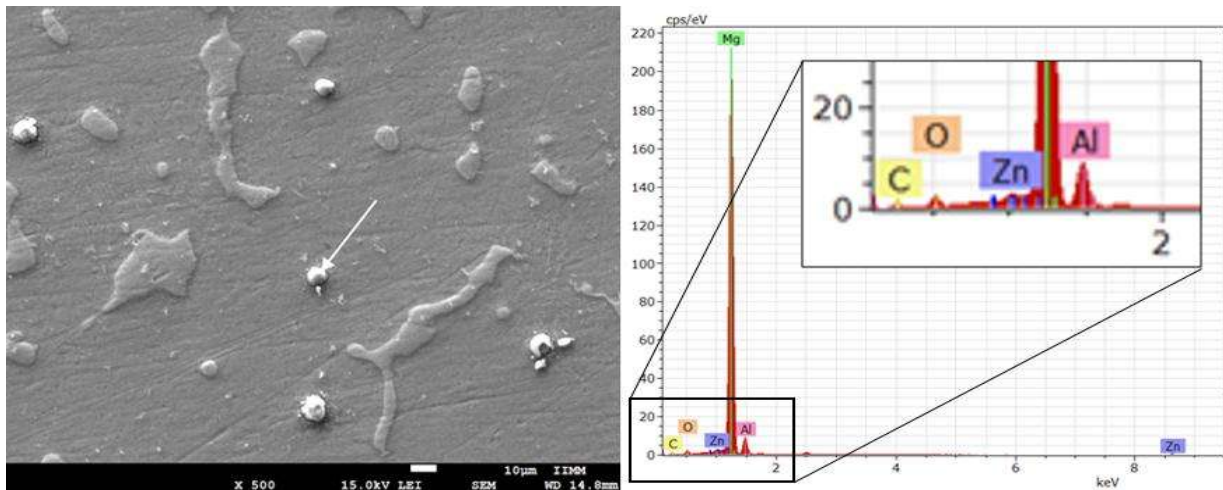


Figura 4. 2 Análisis puntual del segregado globular con presencia de Zn.

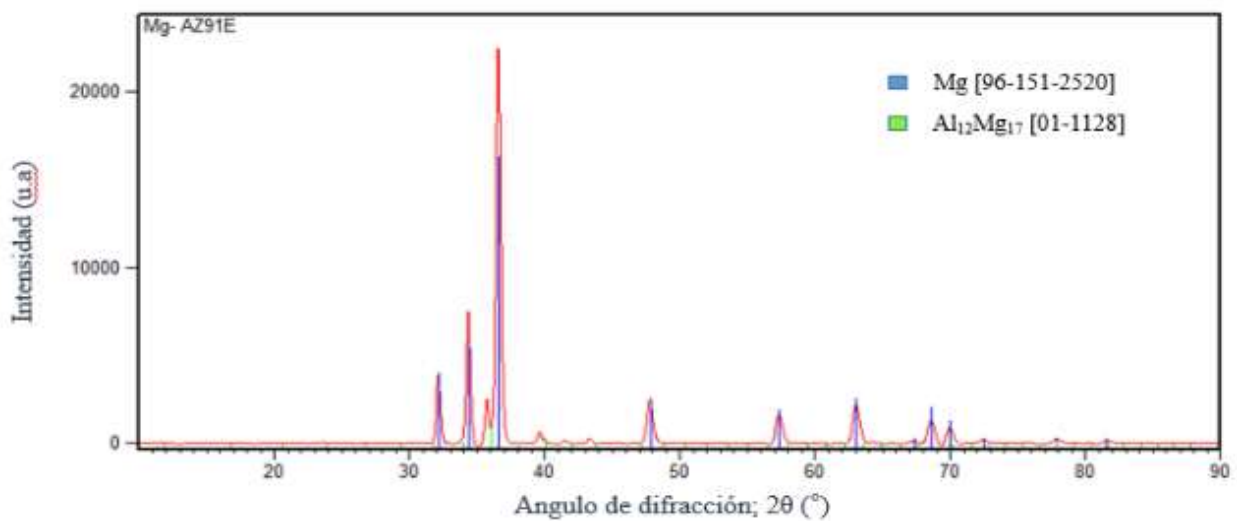


Figura 4. 3 Patrón de difracción de rayos X a la aleación AZ91E.

4.1.2 Refuerzo de nitruro de aluminio

Para identificar la morfología de los polvos de AlN empleado como refuerzo en la fabricación del compuesto Mg-AZ91E/AlN se analizaron por microscopia electrónica de barrido. La figura 4.4 muestra detalles acerca de la morfología de los polvos de AlN utilizados, como la presencia de partículas de forma granular, irregulares sin una geometría definida y con cierta porosidad en la superficie, esto puede deberse al proceso de obtención de las partículas gruesas de AlN, para ello

es común la síntesis de preformas sinterizadas a partir de polvos finos de AlN, los cuales posteriormente son triturados y tamizados hasta obtener la granulometría deseada.

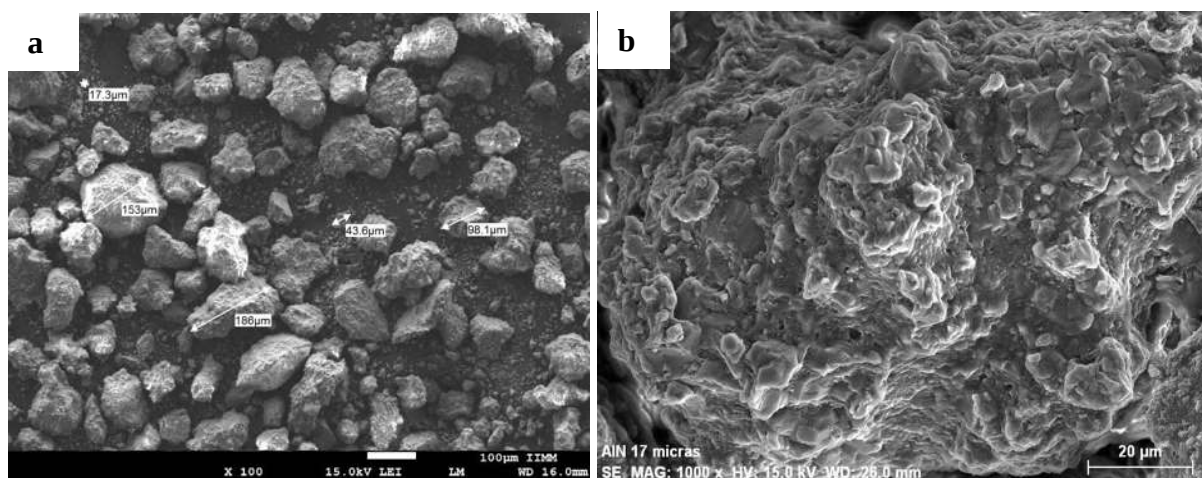


Figura 4. 4 Micrografía de polvos de AlN utilizados con a) 100X y b) 1000X.

En general, es poca la formación de aglomerados y nula la presencia de partículas elongadas, su superficie es de textura rugosa, lo cual aumenta el área de contacto metal/cerámico aunado a un buen mojado incrementando la adhesión entre las fases; sin embargo, si el mojado no es adecuado, puede dar origen a la formación de cavidades.

Las fases presentes en los polvos iniciales se determinaron mediante difracción de rayos-x, los patrones de difracción correspondientes se muestran en la figura 4.5.

De acuerdo a la indexación realizada, se corroboró que las reflexiones principales coinciden en ángulos e intensidades con la tarjeta CD 1010514 para la fase AlN, con la estructura hexagonal tipo wurtzita.

Como se mencionó anteriormente, uno de los factores más importantes en la fabricación de los CMM es la forma, tamaño y distribución del refuerzo. Investigadores reportan que el tamaño de refuerzo es un factor importante en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos [14]. En la figura 4.6 se muestra la distribución promedio de partícula.

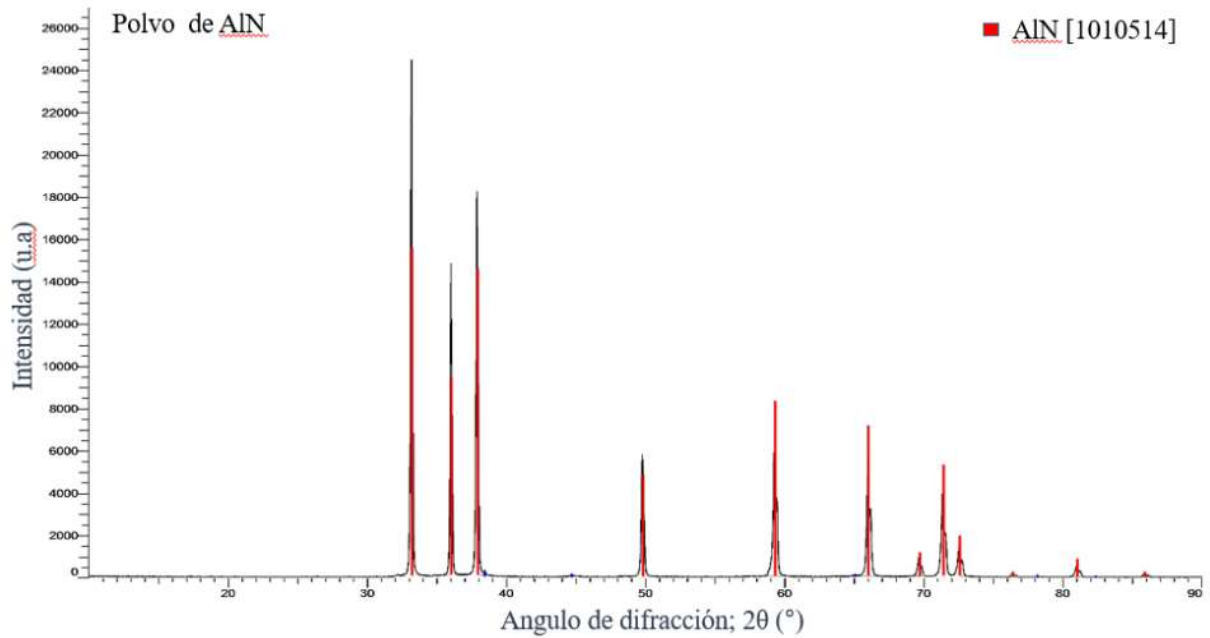


Figura 4. 5 Patrón de DRX del AlN en polvo a usar para fabricar los CMM.

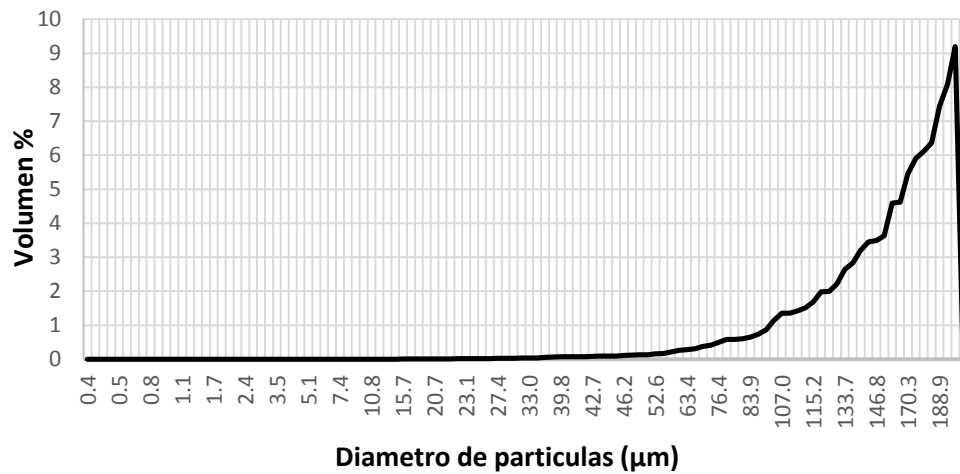


Figura 4. 6 Distribución del tamaño de partícula del refuerzo AlN.

La medición del tamaño de partícula se realizó en seco, ya que la medición en húmedo no fue posible por la rápida sedimentación de las partículas, los resultados obtenidos no son congruentes con lo observado en el MEB. Se presenta la información como % acumulado para ver de alguna manera la distribución en general.

4.2 Caracterización física y mecánica

A continuación se presentan y analizan los resultados desprendidos de la caracterización de los materiales compuestos.

4.2.1 Densidad

Para determinar los valores de densidad así como de porosidad para los 3 compuestos, se realizaron mediciones en dos probetas para cada uno de los 3 porcentajes de refuerzo en volumen, los resultados se muestran a continuación:

Tabla 4. 1 Densidad en g/cm³ y porosidad fraccional de los CMM fabricados.

% de refuerzo	Densidad por regla de las mezclas	Densidad Real	Porosidad (fracción)
10% vol	1.949	1.906	0.022
15% vol	2.019	1.951	0.033
20% vol	2.088	2.033	0.026

Los valores obtenidos son muy cercanos a los predichos de acuerdo a la regla de las mezclas, así mismo la porosidad detectada es pequeña y en concordancia con la reportada por Hashim [14] al fabricar CMM Al/SiC por fundición con agitación y similares a los de Bedolla y colaboradores [23] al fabricar CMM AZ91E/AlN 50% volumen por infiltración no asistida.

4.2.2 Coeficiente de expansión térmica.

A continuación se muestran los resultados del CET, realizando 3 mediciones a cada porcentaje de refuerzo. La tabla 4.2, compara los resultados ya promediados con valores obtenidos usando la regla de las mezclas y los modelos de Turner y Kerner, siendo estos últimos muy cercanos a los obtenidos en las mediciones. Estos resultados son congruentes a los reportados por otros investigadores con materiales compuestos de matriz metálica [44].

Tabla 4. 2 Coeficientes de expansión térmica en el intervalo 25-200°C

Refuerzo %	CET (adimensional)			
	Turner	Mezclas	Kerner	Real
0.00%	2.70E-05	2.70E-05	2.70E-05	2.70E-05
10.00%	1.71E-05	2.48E-05	2.21E-05	2.30E-05
15.00%	1.46E-05	2.37E-05	2.01E-05	2.13E-05
20.00%	1.28E-05	2.27E-05	1.84E-05	1.93E-05

4.2.3 Dureza

Se realizó la medición de dureza Vickers con una carga de 49.03 N (5kg), realizando las 7 mediciones a cada CMM, los resultados se muestran en la tabla 4.3.

Schroder y colaboradores [33], reportan durezas de hasta 140 Vickers para su compuesto de matriz AZ91 (reportan la dureza de la matriz de 92 Vickers) y un 15% en volumen de AlN como refuerzo, esto es 50 vickers más duro que la matriz, lo cual es proporcional a los valores de dureza obtenidos en la presente investigación.

Tabla 4. 3 Valores de dureza para los compuestos fabricados por fundición con agitación

Material	Dureza Vickers							Promedio
	Bajo	P 1	P2	P2	P4	P5	Alto	
AZ91E	61.2	69.2	67.0	67.6	63.4	66.2	75.9	66.6
MMC 10%	91.6	97.9	97.1	97.0	98.7	93.2	104.3	96.7
MMC 15%	107.8	113.6	114.9	109.4	113.0	124.4	125.4	115.0
MMC 20%	123.3	141.2	136.6	125.8	142.8	133.9	161.7	136.0

En estas pruebas de dureza no se observa variación significativa en los valores obtenidos en las diferentes secciones de la muestra, lo que indica de manera clara que el refuerzo cerámico está distribuido de manera homogénea y con una buena unión interfásial.

4.2.4 Módulo de elasticidad

En la gráfica de la figura 4.7 se aprecian los valores del módulo de Young obtenidos para los compuestos fabricados, donde se aprecian las frecuencias obtenidas de manera flexural, GS1, y torzal, GS2, valores necesarios para el cálculo, así mismo son necesarias las cotas de las probetas y su masa, factores requeridos para calcular la densidad que junto a los valores de frecuencia obtenidos, el software usa para calcular los módulos de elasticidad y de Poisson.

Bedolla y colaboradores [23], reportan valores del módulo de elasticidad correspondiente con el modelo de Hashin-Strikman e inferiores a los obtenidos a través del modelo de Halpin-Tsai, los cuales son similares a los obtenidos por Hasim [17].

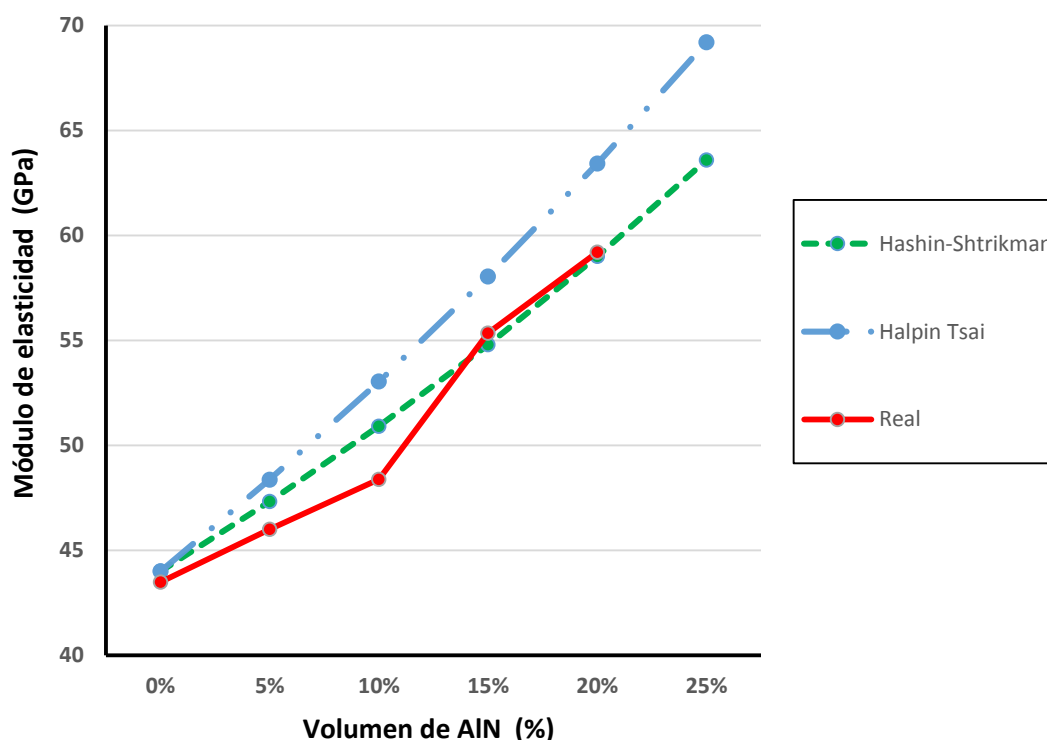


Figura 4. 7 Valores modelados y reales del módulo de Young de los CMM fabricados.

4.3 Caracterización microestructural de los CMM fabricados.

4.3.1 Microscopia óptica y electrónica.

Los compuestos terminados fueron primeramente observados al microscopio óptico y posteriormente con el microscopio electrónico de barrido. En la figura 4.8 se puede observar una distribución homogénea del refuerzo en los CMM con los diferentes % de refuerzo fabricados, son imágenes capturadas usando el microscopio óptico y una magnificación de 50X.

Se puede observar que las partículas de refuerzo están homogéneamente distribuidas sobre toda la matriz, siendo claro que la concentración de partículas es diferente en cada muestra y congruente con la cantidad de refuerzo adicionado para cada muestra.

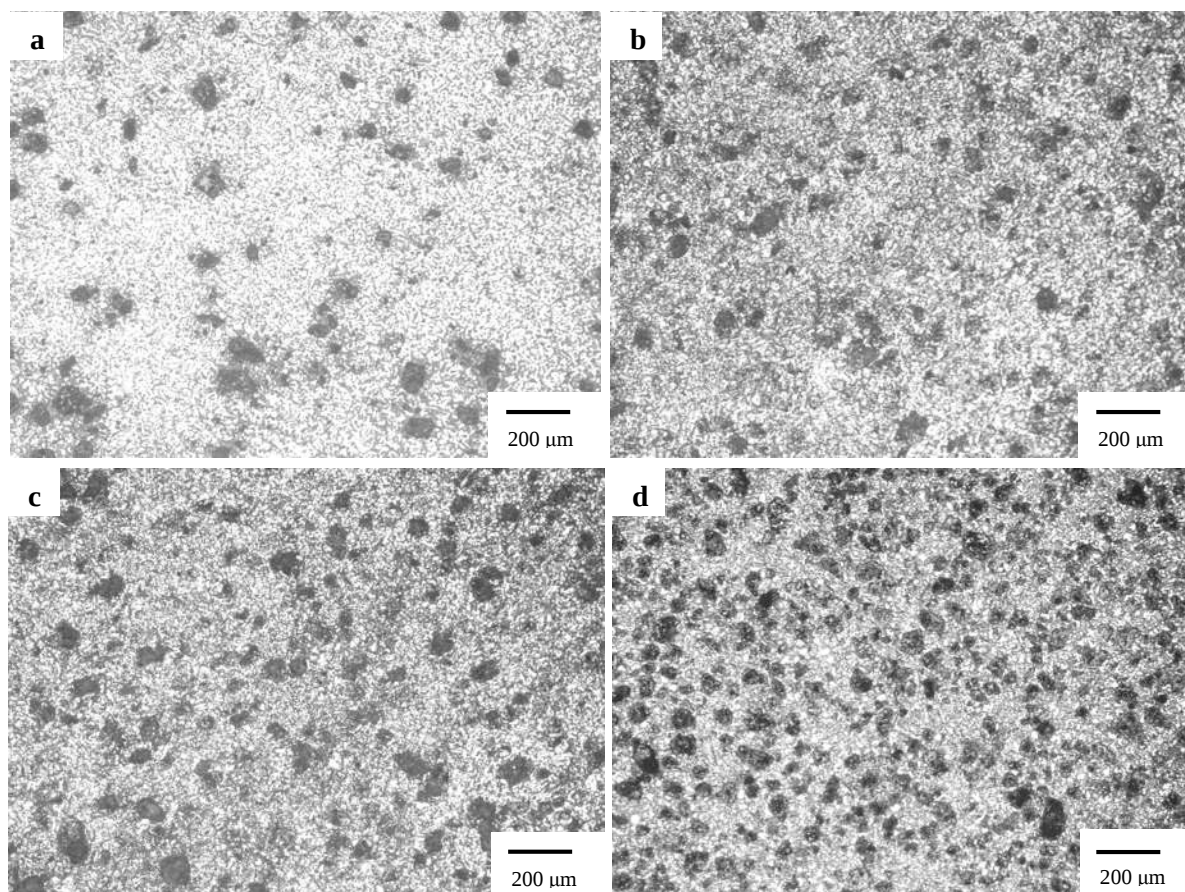


Figura 4.8 Distribución de las partículas de refuerzo en CMM con diferente % de refuerzo, a) 5, b) 10, c) 15, d) 20, a una magnificación de 50X.

En la figura 4.9 se realiza la medición de dos partículas para corroborar el tamaño de estas usado en la fabricación de los compuestos, entre 40 y 150 μm .

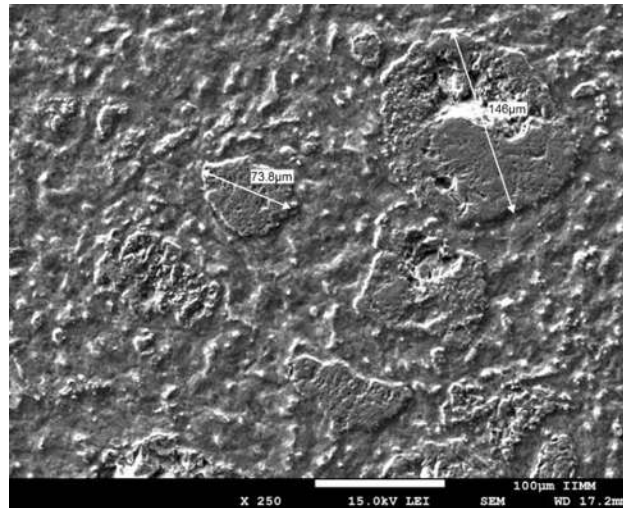


Figura 4.9 Medición del tamaño de partícula.

En la figura 4.10 a) se muestra la micrografía a 1000X de una partícula de refuerzo AlN que presenta buena unión con la matriz AZ91E que la rodea, en la imagen 4.10 b) se observa la misma imagen con la técnica de electrones retrodispersados, donde los contrastes disímiles de los diferentes elementos que la conforman permiten corroborar que se trata de una sola partícula y no se logra detectar interfase.

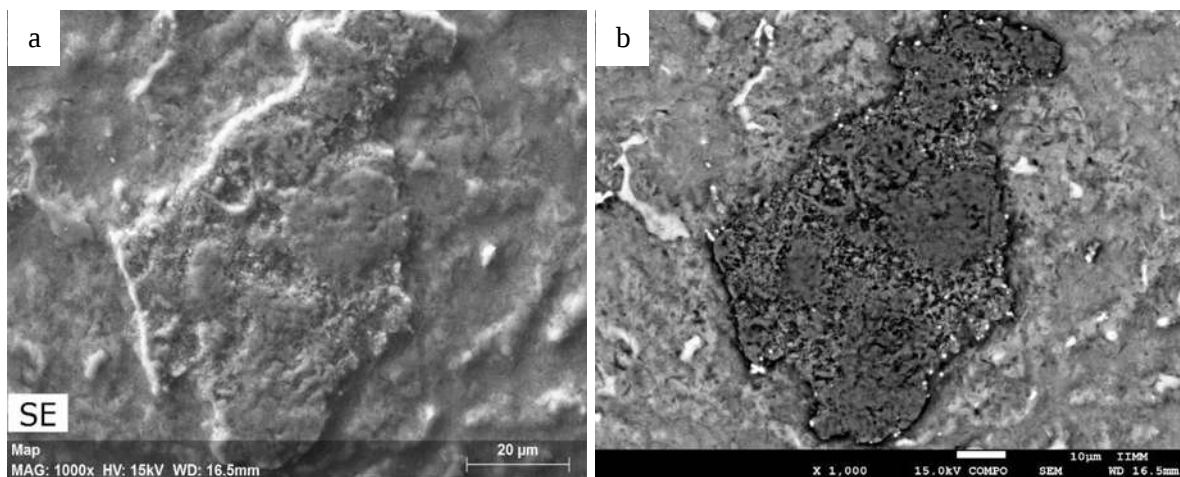


Figura 4.10 Micrografías del CMM 10% vol. a 1000X, a) utilizando electrones secundarios y b) en modo electrones retro-dispersados.

Esta técnica permite realizar un mapeo con el espectrómetro de dispersión de energía (EDS) para confirmar la distribución de los elementos presentes, dichas imágenes se muestran en las figuras 4.11 y 4.12.

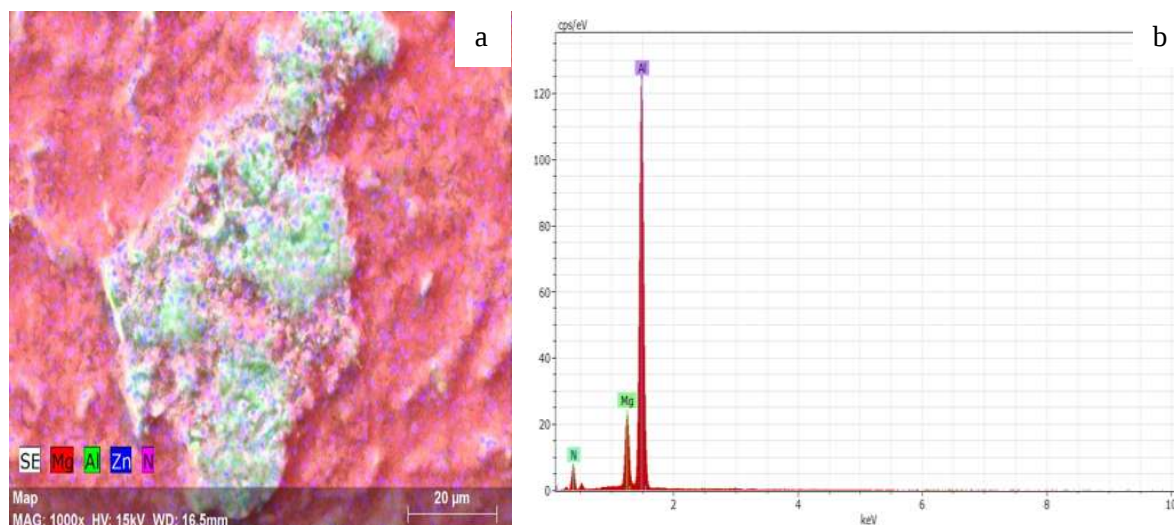


Figura 4. 11 a) Mapeo EDS de partícula de refuerzo y matriz, b) conteo elemental a 1000X.

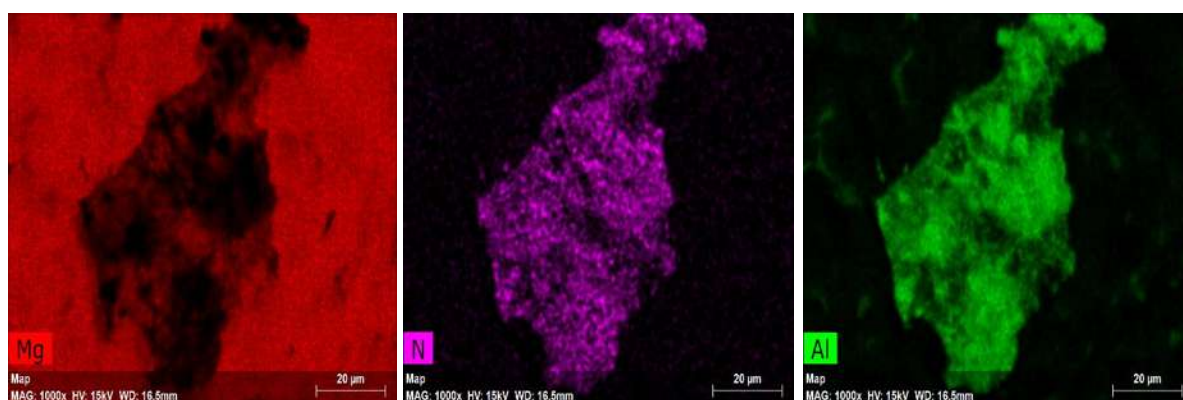


Figura 4. 12 Mapeo elemental de partícula de AlN y matriz a 1000X.

El EDS confirma la presencia de Mg y Al en el área correspondiente a la matriz con pequeñas cantidades de Zn; N y Al principalmente en la partícula de refuerzo.

4.3.2 Difracción de rayos X (DRX).

Para conocer las fases presentes en los compuestos fabricados se realizaron análisis de difracción de rayos X. La figura 4.13, muestra el difractograma resultante del compuesto con 5% de refuerzo en volumen, en donde se aprecian las fases correspondientes al refuerzo de AlN [tarjeta 03-065-3409], el intermetálico $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ [01-073-1148] y la presencia de una nueva fase $\text{Al}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}$ [03-065-9834] que sustituye a la anterior de Mg [96-151-2620], esto pudo deberse al rápido enfriamiento del compuesto durante su fabricación.

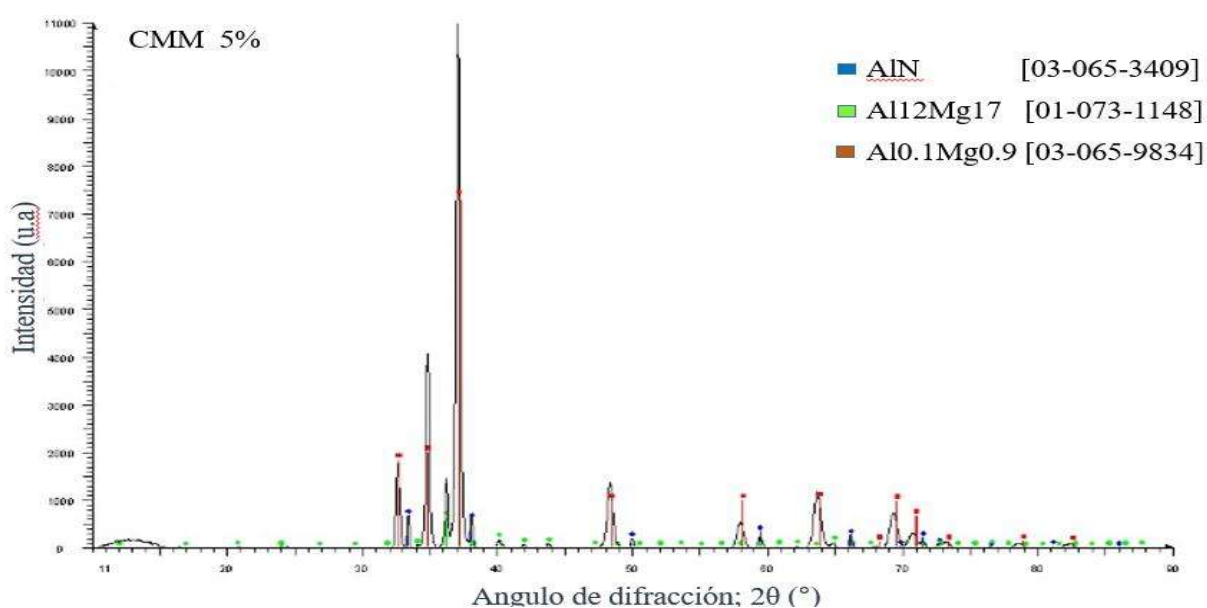


Figura 4. 13 Patrón de difracción de rayos X del compuesto con 5% de refuerzo.

En la figura 4.14, se muestra el difractograma obtenido del compuesto con 10% de refuerzo en volumen, en donde se aprecian las fases correspondientes al refuerzo de AlN [tarjeta 03-065-0831], el intermetálico $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ [01-73-1148] y la presencia de una nueva fase $\text{Al}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}$ [03-065-9834] que sustituye a la anterior de Mg [96-151-2620], esto pudo deberse al rápido enfriamiento del compuesto durante su fabricación.

El difractograma del CMM con 15% de refuerzo, se ilustra en la figura 4.15, donde se detectan las mismas fases que en el compuesto anterior, AlN [tarjeta 03-075-1620], el intermetálico $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ [01-73-1148] y la fase $\text{Al}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}$ [01-071-5832].

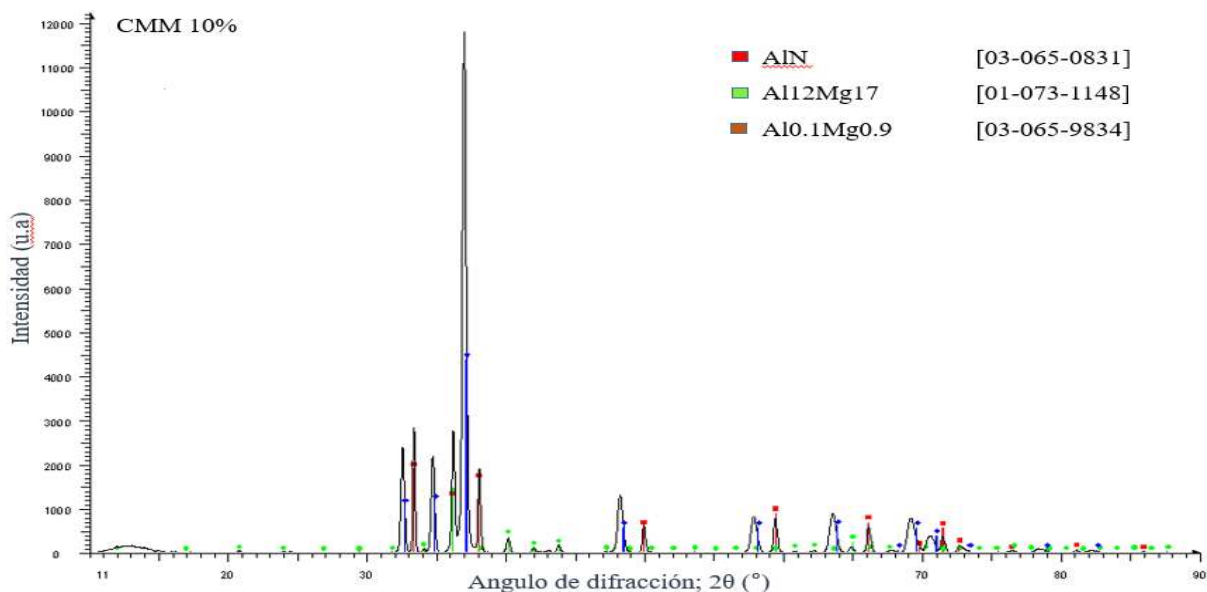


Figura 4. 14 Patrón de difracción de rayos X del compuesto con 10% de refuerzo.

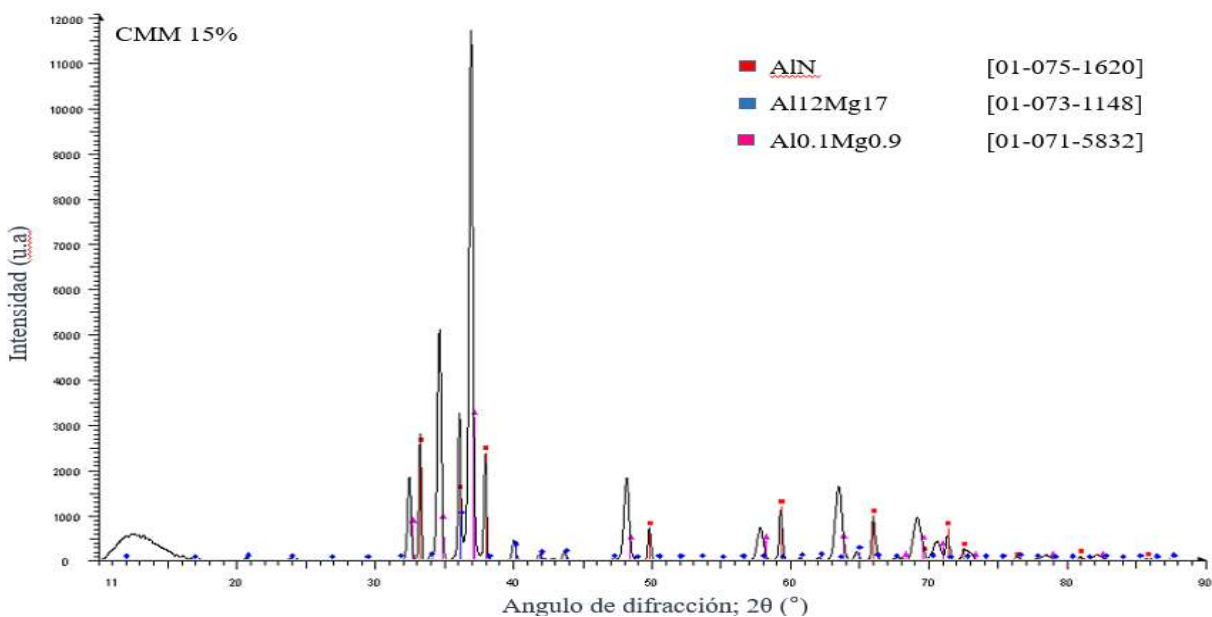


Figura 4. 15 Patrón de difracción de rayos X del compuesto con 15% de refuerzo.

Finalmente en la figura 4.16 se muestra el difractograma del material compuesto con 20% en volumen de nitruro de aluminio como refuerzo, en donde se confirman las mismas fases presentes en los otros compuestos fabricados, AlN [tarjeta 03-065-3409], el intermetálico $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ [01-073-1148] y la nueva fase $\text{Al}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}$ [03-071-9628].

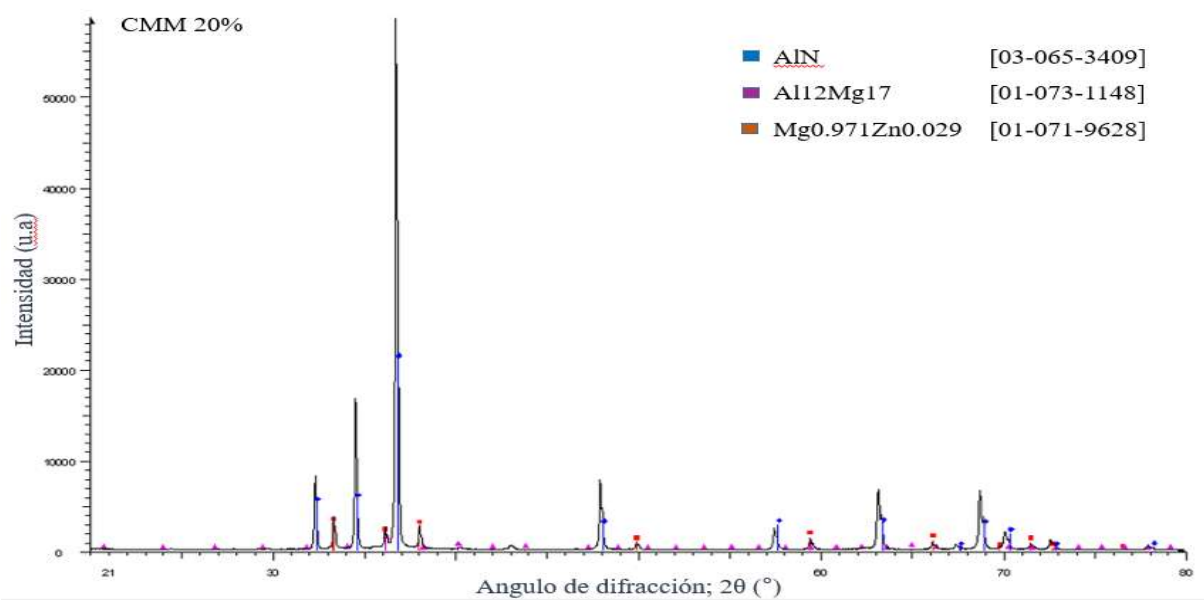


Figura 4. 16 Patrón de difracción de rayos X del compuesto con 20% de refuerzo.

4.4 Caracterización tribológica

Tres ensayos se realizaron sobre un mismo tipo de probeta y con las mismas condiciones para validar la repetitividad del ensayo, pequeñas variaciones (principalmente iniciales) pueden deberse a diferencias en los precipitados superficiales de los materiales ensayados, algo muy común en pruebas tribológicas de este tipo [41]. En los casos donde no se tenían dos o más ensayos con resultados (curvas del coeficiente de fricción) congruentes, se realizaron ensayos adicionales para obtener la repetitividad buscada, cuando esto ocurrió se determinó la causa de las variaciones en los resultados, debiéndose siempre a errores de ejecución del ensayo (mala sujeción de probetas, mala sujeción de la contraparte y errónea programación de parámetros) así pues, una vez realizados los ajustes necesarios, los ensayos observaron un comportamiento homogéneo que permitió validar la reproducibilidad de todos los ensayos realizados. Debido a la superficie preparada (pulida) de los materiales ensayados, al inicio del ensayo se presenta un coeficiente de fricción (COF) bajo, una vez "rota" dicha superficie comienza el incremento del COF.

4.4.1 Coeficiente de fricción.

En la figura 4.17 se comparan los coeficientes de fricción de los cuatro materiales, ensayados bajo una carga de 2N, se observa que la aleación, más suave, alcanza rápidamente un COF alto y estable, con valores promedios menores a 0.5; por otro lado, el compuesto con el 10% de refuerzo tarda más de 100 segundos en degradar la superficie preparada y empezar a incrementar su COF, este se estabiliza hasta pasados 1000 segundos con un máximo cercano a 1.0; así mismo el CMM con un 15% rompe su superficie preparada un poco después e incrementa su coeficiente de fricción hasta 1.0, su curva es muy irregular, mostrando solo una estabilidad parcial a partir de los 500 segundos; finalmente el material reforzado con un 20% en volumen de AlN muestra COF bajos durante toda la duración del ensayo, con valores inferiores a 0.2, lo que indica que la carga de 2N no fue suficiente para penetrar la dura superficie preparada del compuesto.

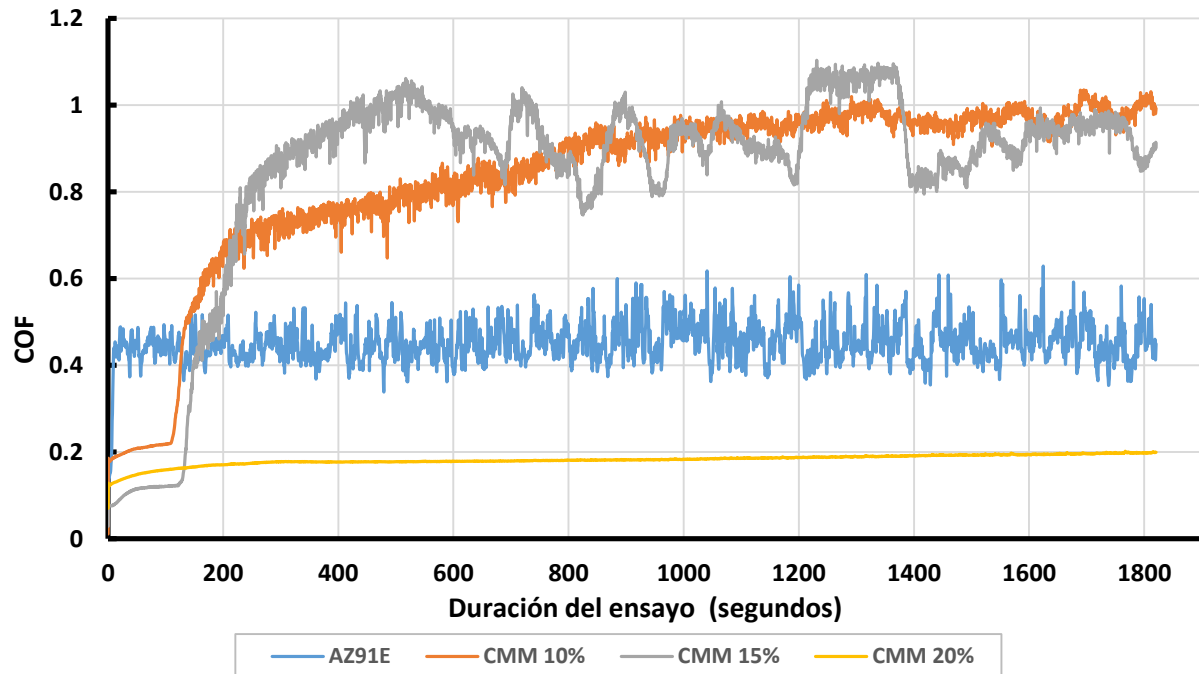


Figura 4. 17 Coeficientes de fricción bajo una carga de 2N y una contra de alúmina.

En la figura 4.18 se muestran los COF con las mismas condiciones pero contra de acero 52100.

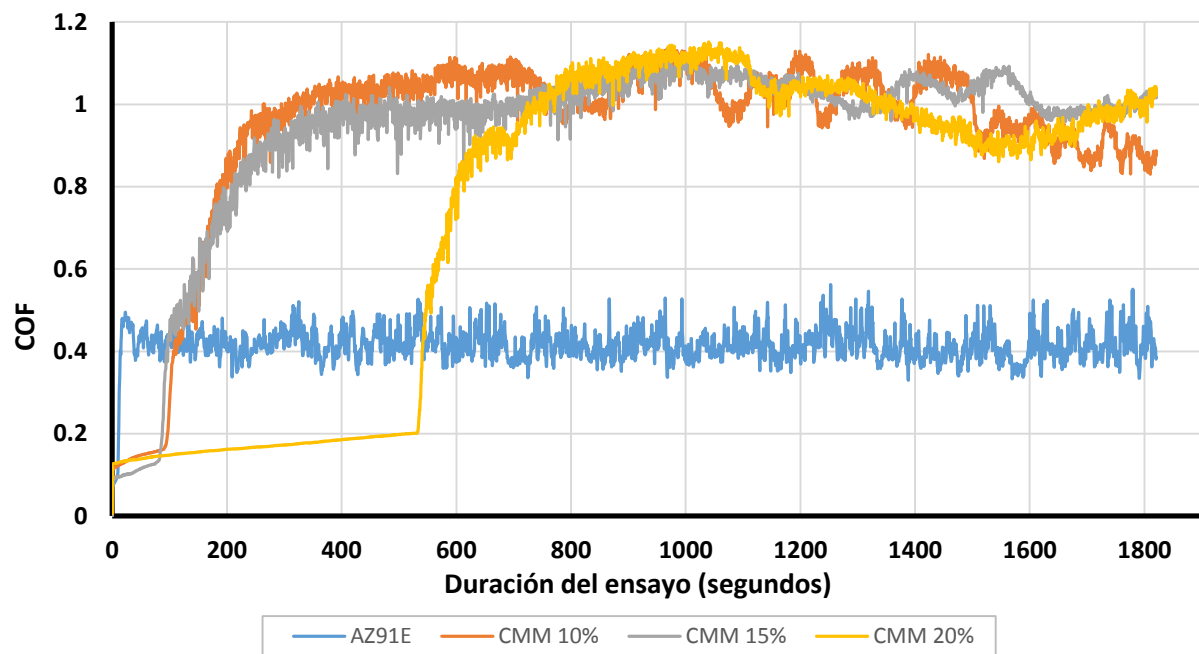


Figura 4. 18 Coeficientes de fricción bajo una carga de 2N y una contra de acero.

El coeficiente de fricción en la aleación AZ91E es muy similar a la gráfica anterior, algo similar ocurre con las curvas de los compuestos reforzados en un 10 y 15%, con la diferencia de que alcanzan su estabilidad antes que en el ensayo anterior y que su COF máximo es superior a 1.0. El compuesto reforzado en un 20% con la contra de acero sí rompe su acabado superficial y su COF comienza a incrementarse a partir de los 550 segundos de iniciado el ensayo, estabilizándose hasta cerca del final de la prueba.

Bajo una carga de 5N y una contra de alúmina, los materiales se comportan más establemente, la curva de la aleación base es similar a las anteriores con las diferencias de que se estabiliza hasta transcurridos 1600 segundos y su COF promedio máximo supera el 0.6; la curva del CMM con 10% de refuerzo se estabiliza a un coeficiente de fricción máximo de 0.65 trascurridos 1200 segundos; por otro lado el compuesto reforzado en un 15% hasta los 1600 s. y un máximo de 0.9; finalmente el compuesto más reforzado rompe su superficie preparada, hasta pasados 1700 segundos sin apreciarse estabilización en su curva. Todo lo cual se muestra en la figura 4.19.

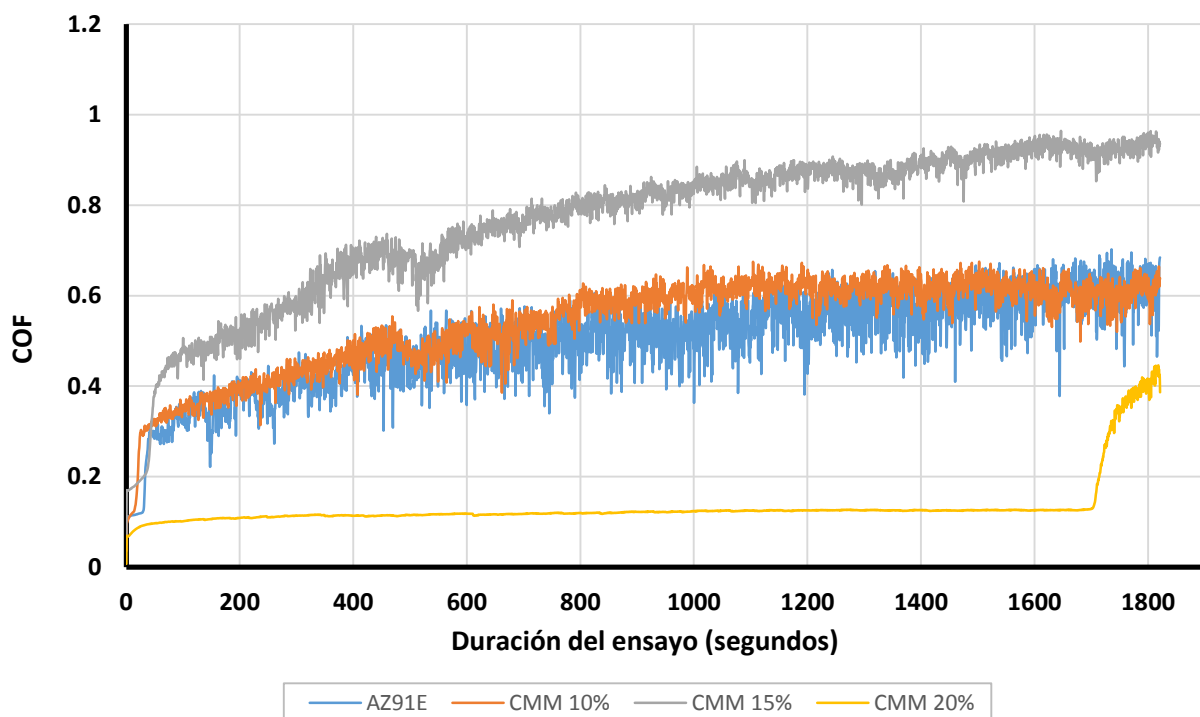


Figura 4. 19 Coeficientes de fricción bajo una carga de 5N y una contra de alúmina.

Utilizando los mismos 5N de carga y una contraparte de acero 52100, la curva del coeficiente de fricción de la aleación base es similar a las anteriores bajo 2N de carga; la curva del CMM con 10% de refuerzo se estabiliza a 1200 segundos y un COF máximo de 0.75; el compuesto reforzado con 15% hasta los 1500 segundos a un máximo de 0.8; y en este ensayo el material reforzado al 20%, rompe su superficie pasados solo 150 segundos estabilizándose a los 1000 segundos del ensayo y con un coeficiente de fricción promedio máximo menor a 0.8. Resultados mostrados en la gráfica de la figura 4.20.

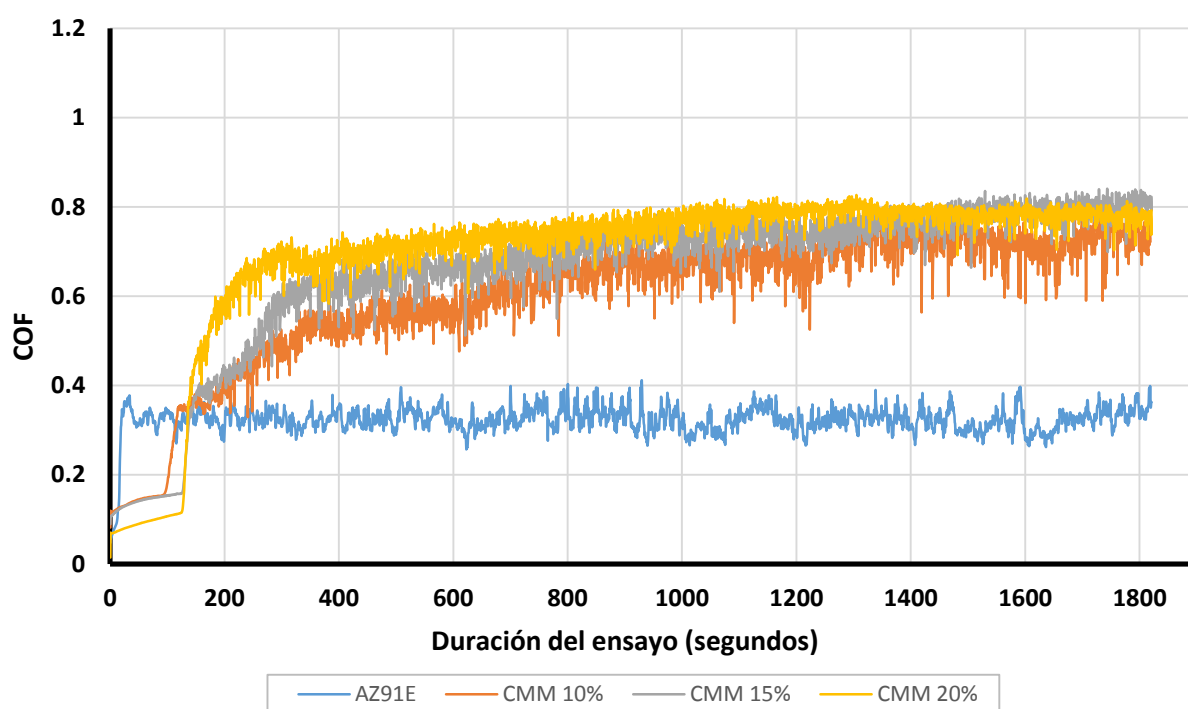


Figura 4. 20 Coeficientes de fricción bajo una carga de 5N y una contra de acero.

La figura 4.21 muestra los valores del coeficiente de fricción utilizando 10N de carga contra una esfera de alúmina, bajo las cuales la curva del COF en la aleación base es similar a la mayoría de las curvas de esta aleación.

De manera similar la curva del material compuesto con 10% de refuerzo se estabiliza transcurridos 1200 segundos con un coeficiente de fricción máximo de 0.65, como en curvas anteriores; por otro

lado el CMM reforzado con 15% se estabiliza hasta los 1600 segundos y un COF promedio máximo de 0.8; en este ensayo el compuesto más reforzado rompe su superficie pasados solo 50 segundos incrementando su COF hasta su nivel de estabilización pasados 1200 segundos.

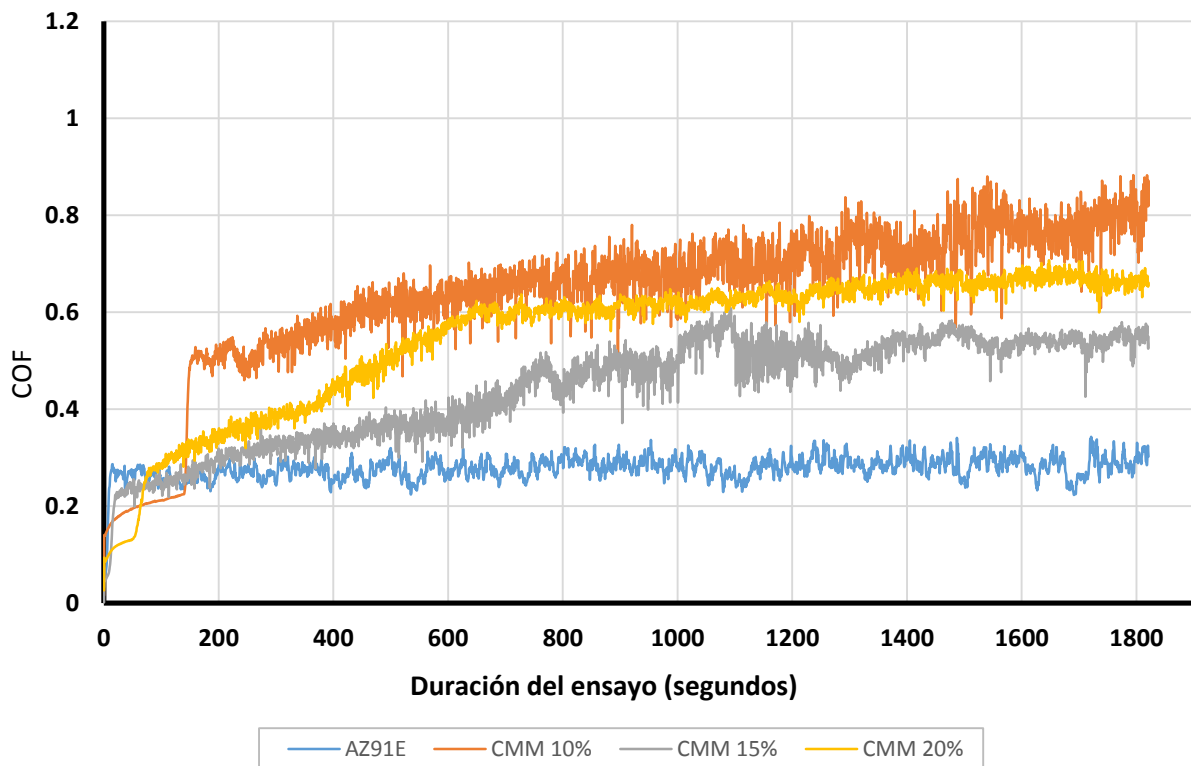


Figura 4. 21 Coeficientes de fricción bajo una carga de 10N y una contra de alúmina.

La última gráfica mostrada en la figura 4.22, muestra los valores del coeficiente de fricción utilizando la misma carga de 10N y una contraparte esférica del acero comercial 52100, en dicha imagen las curvas de los diferentes materiales parecen más cercanas entre sí, en donde la aleación base AZ91E exhibe una curva prácticamente idéntica a la del ensayo anterior; el CMM con 10% de refuerzo parece estabilizarse transcurridos 600 segundos con un COF máximo de 0.3; el compuesto reforzado con 15% se estabiliza a un valor promedio máximo de 0.45 hasta transcurridos 1400 segundos del ensayo de desgaste; sin embargo el compuesto más reforzado rompe su superficie preparada hasta lija 1500 muy rápido y no queda claro si se estabiliza o no su curva, mostrando un coeficiente de fricción máximo superior al 0.6.

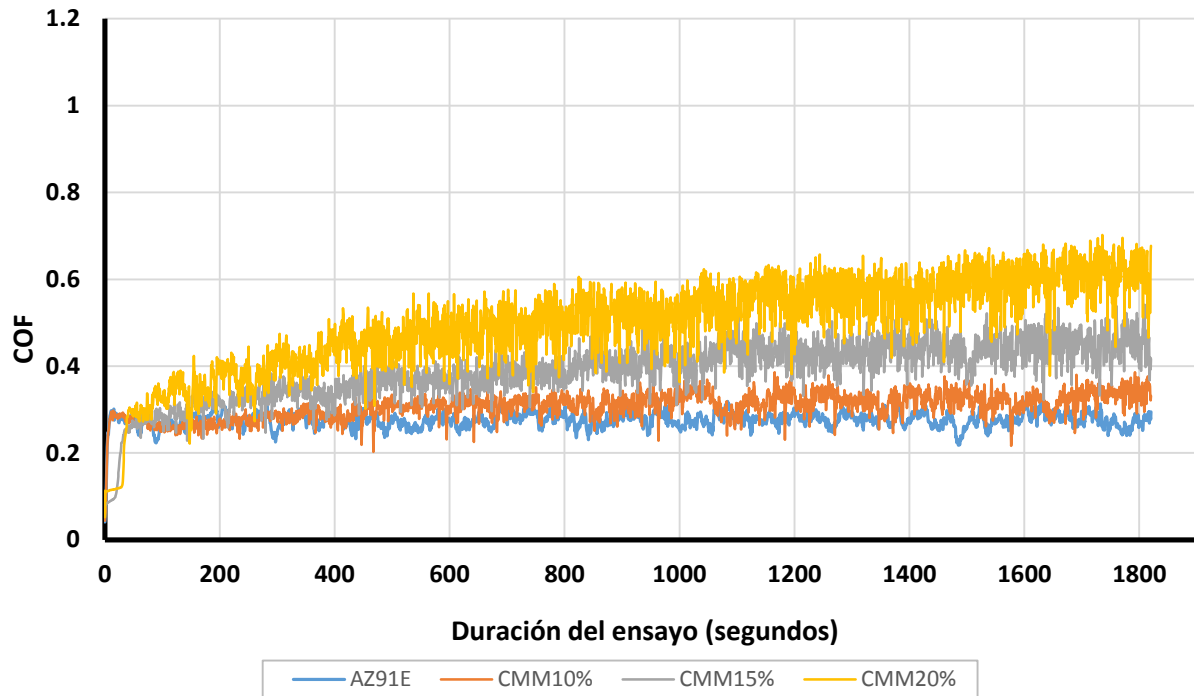


Figura 4. 22 Coeficientes de fricción bajo una carga de 10N y una contra de acero.

Al comparar los COF de los diferentes materiales en relación a la carga aplicada (figura 4.23), es claro que el COF disminuye a mayor carga aplicada en la mayoría de los ensayos realizados.

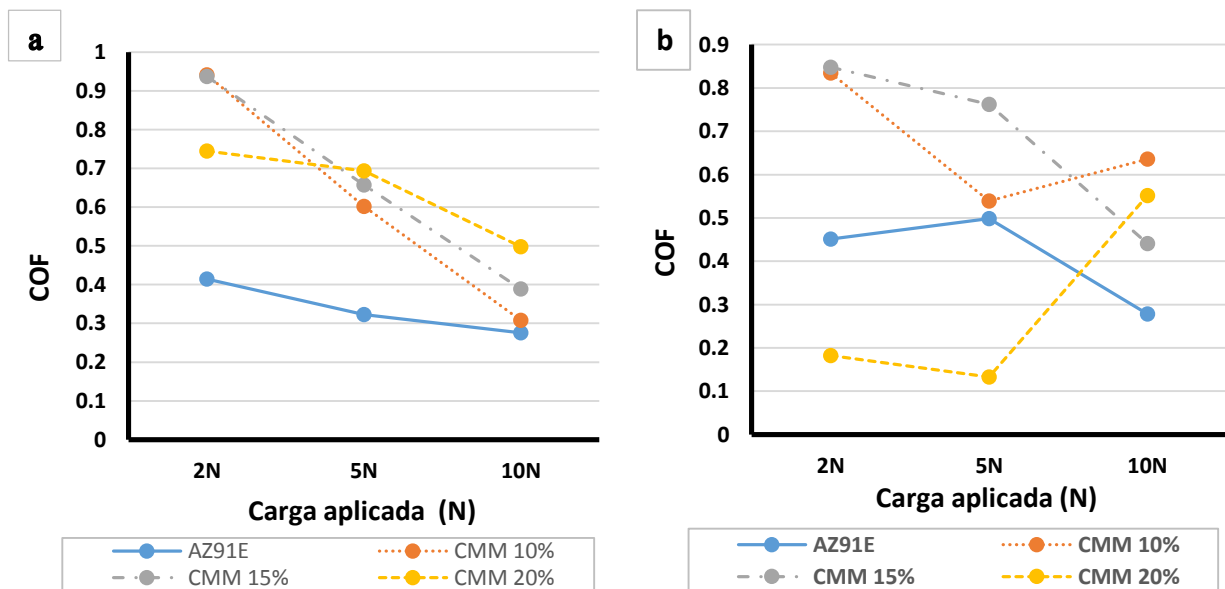


Figura 4. 23 Coeficientes de fricción a 2N, 5N y 10N con contrapartes de: a) acero y b) alúmina.

Dado que el COF se obtiene al dividir la fuerza necesaria para desplazar dos objetos en contacto (fuerza longitudinal) entre la fuerza aplicada en sentido normal al desplazamiento (fuerza transversal), para mantener los valores del COF la fuerza longitudinal deberá incrementar en la misma medida que la fuerza transversal (carga aplicada). J. Ang y otros [45, 49-51] encontraron que conforme incrementaban la carga normal en los ensayos de desgaste, en materiales compuestos base magnesio, los coeficientes de fricción disminuían sus valores promedio máximos, algo consistente con lo observado en el presente trabajo de investigación.

En los ensayos realizados, el alto coeficiente de fricción a bajas cargas se explica por una mayor área de contacto generada por la alta rugosidad superficial al desaparecer la superficie pulida de las probetas y/o esferas en contacto; a bajas cargas, esta alta rugosidad (elevada área de contacto) se traduce en elevadas fuerzas transversales, necesarias para lograr el deslizamiento de un cuerpo con respecto al otro; pero a cargas más elevadas se generan temperaturas que producen óxidos que actúan como lubricantes reduciendo el coeficiente de fricción. Estas altas temperaturas pueden reblandecen la matriz del material compuesto (la resistencia de la AZ91E baja sensiblemente después de 200°C) reduciendo la fricción; adicionalmente, las cargas mayores deforman en cierta medida la superficie, reduciendo su rugosidad y con ello necesitando menores fuerzas para el deslizamiento de los cuerpos.

La gráfica de la figura 4.23 b) muestra, que para los compuestos con 10 y 20% de refuerzo durante los ensayos realizados con 10N de carga, el COF en lugar de reducir su valor, lo incremento, esto se debió principalmente, que a bajas cargas, los compuestos tardaron mucho tiempo en desgastar sus superficies pulidas debido a la alta dureza del compuesto y la esfera de alúmina, tiempo en el cual su COF fue extremadamente bajo, pero altas cargas aceleran la degradación de esta superficie pulida, incrementando su rugosidad y con ello el coeficiente de fricción.

4.4.2 Caracterización micrográfica de las superficies desgastadas.

Para conocer la morfología de las superficies desgastadas y su microestructura, se llevaron a cabo estudios micro-estructurales utilizando la técnica de microscopia electrónica de barrido y análisis elementales puntales en las huellas de desgaste de las probetas.

Aleación contra alúmina.

La topografía general de la superficie desgastada de la aleación AZ91E contra la esfera de alúmina fue muy similar a diferentes cargas, la ilustración 4.24a muestra la huella generada bajo una carga de 5N y 2Hz en donde se aprecian numerosas marcas, rozamientos y surcos, mayormente paralelos a la dirección de deslizamiento de la esfera sobre la probeta, típicas del mecanismo de desgaste de abrasión. Trabajos previos en compuestos AZ91E/SiC [46, 52], muestran que a velocidades y cargas bajas, la abrasión fue el mecanismo de desgaste dominante. En el presente trabajo a 500X se pueden apreciar algunas áreas con una morfología diferente (figura 4.24 b), análisis cuantitativos y puntuales fueron realizados en estas zonas para conocer su composición elemental y poder determinar los posibles mecanismos que actuaron en la huella de desgaste.

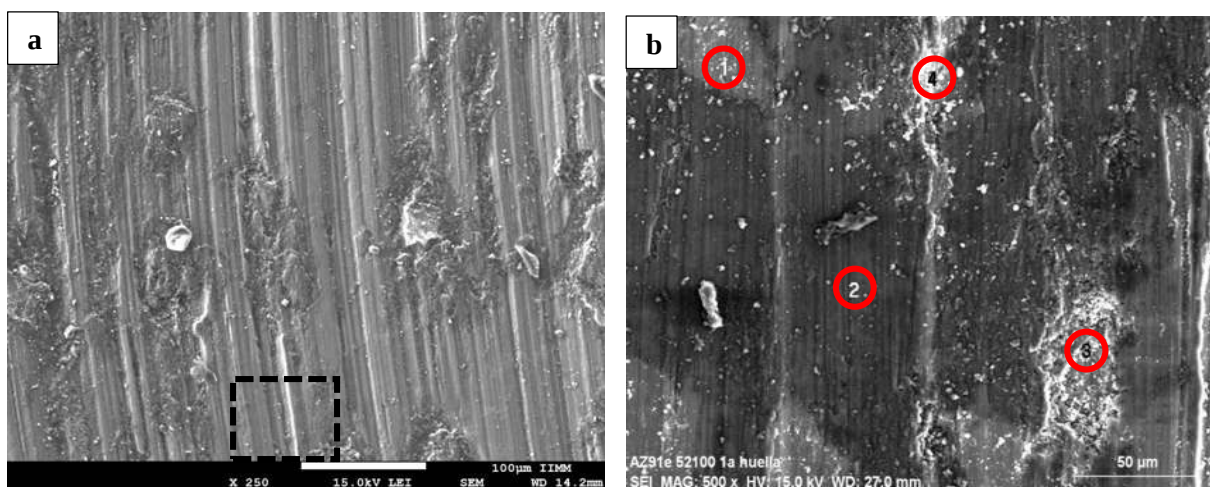


Figura 4. 24 AZ91E vs Alúmina, a) 5N. 1800seg. 250X, b) 5N, 1800seg. 500X.

La tabla 4.4 muestra la composición elemental en % atómicos de las diferentes áreas bajo análisis.

Tabla 4. 4 Elementos presentes en AZ91E vs alúmina, 5N, 1800 segundos.

ELEMENTO	Área 1 [norm. at.%]	Área 2 [norm. at.%]	Área 3 [norm. at.%]	Área 4 [norm. at.%]
MAGNESIO	77.46	73.76	39.12	48.21
ALUMINIO	3.17	4.87	2.89	3.99
CARBONO	9.93	11.71	10.97	10.79
OXÍGENO	9.43	9.65	47.03	37.01

En el área número 1, un rápido cálculo estequiométrico indica la presencia mayoritaria de la aleación base con pequeñas cantidades de óxido de magnesio; siendo el área número dos casi igual a la primera; para el área número 3 y 4 las cantidades de magnesio y oxígeno son similares sugiriendo grandes cantidades de MgO, con pequeñas cantidades de aluminio (presencia de espinela o precipitados de Al) y la presencia de carbono en todas las zonas analizadas son atribuibles a contaminación de la muestra. Como se puede apreciar en las imágenes, las zonas 3 y 4 son minoría en la superficie analizada, con lo que se puede concluir que en estos ensayos, la abrasión fue el mecanismo de desgaste dominante.

Aleación contra acero.

A 100X, se observa que la topografía de la superficie desgastada en las aleaciones AZ91E contra la esfera de acero fue bastante homogénea, las imágenes de la figura 4.25 muestra la probeta desgastada bajo una carga de 5N, donde se aprecian las mismas marcas de rozamientos y surcos que en las otras probetas de la AZ91E, también paralelos a la dirección de deslizamiento de la esfera sobre la probeta, típicas del mecanismo de desgaste por abrasión.

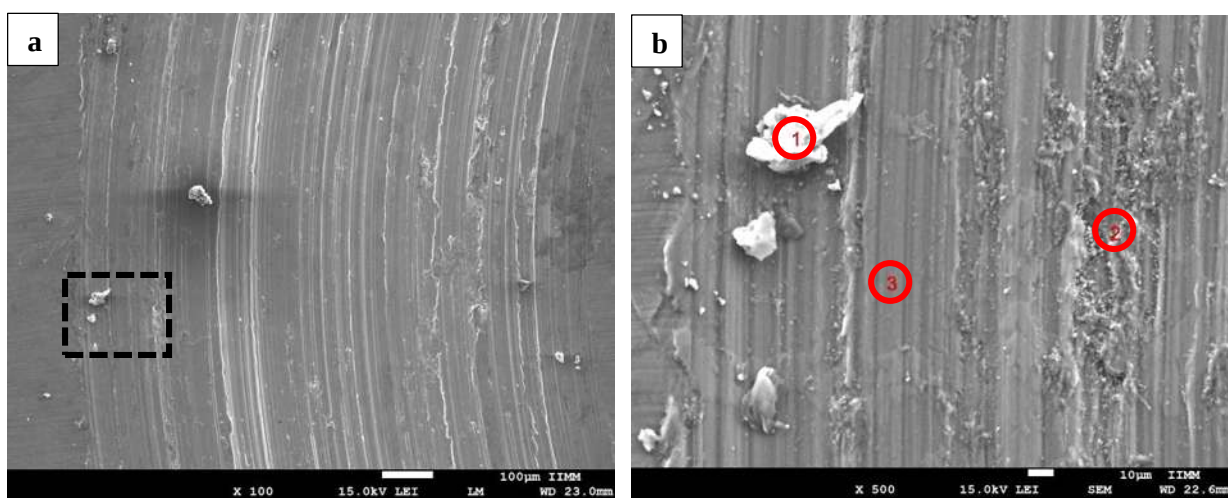


Figura 4. 25 AZ91E vs Acero, A) 5N, 1800s. 100X, b) 5N, 1800s. 500X.

A magnificaciones de 500X se pueden apreciar áreas morfológicamente diferentes (fig. 4.25b), áreas donde se realizaron análisis cuantitativos puntuales para conocer su composición química elemental y poder determinar los posibles mecanismos de desgaste que actuaron en esta.

En el área número 1, las altas concentraciones de carbono, nitrógeno y otros elementos, así como la baja cantidad de aluminio y magnesio, indican que es un elemento ajeno a la probeta y la contra, alguna partícula contaminante; en el área número dos, podemos inferir cantidades similares de AZ91E y de MgO, además de otros elementos en menor cantidad; la zona 3 más limpia a simple vista, revela, que es casi pura AZ91E. La tabla 4.5 muestra la composición elemental en porcentajes atómicos de las diferentes áreas bajo análisis, que soportan las conclusiones previas.

Tabla 4. 5 Elementos presentes en AZ91E vs acero, 5N, 1800 segundos.

ELEMENTO	Área 1 [norm. at.%]	Área 2 [norm. at.%]	Área 3 [norm. at.%]
MAGNESIO	3.24	45.53	76.10
ALUMINIO	1.00	4.66	11.44
CARBONO	60.10	25.53	9.71
NITRÓGENO	9.82	0.00	0.00
OXÍGENO	23.45	22.5	2.35
OTROS	2.40	1.70	0.30

En estos ensayos de desgaste, como en los anteriores, la mayor parte de la superficie está compuesta de la aleación base, lo que revela que el mecanismo de desgaste dominante fue el abrasivo.

Material compuesto con 10% en contenido de refuerzo contra alúmina.

Los compuestos fabricados con 10% de refuerzo, se ven diferentes a la aleación base, la ilustración 4.26a muestra la huella desgastada con magnificaciones de 100X, bajo una carga de 5N por 1800 segundos a una velocidad de 2 Hz, en donde se aprecian marcas y surcos paralelos a la dirección de deslizamiento de la esfera sobre la probeta, similares a los observados en la aleación AZ91E, pero también acumulación aleatoria de material sobre los surcos de desgaste, lo que sugieren otros mecanismos de desgaste adicionales al abrasivo. Trabajos previos en CMM base magnesio, muestran la presencia de mecanismos de desgaste oxidativo (presencia de MgO) en ensayos de desgaste con cargas bajas y velocidades reducidas [46, 47].

A una magnificación mayor (500X) se pueden apreciar áreas con una morfología diferente (figura 4.26b); análisis cuantitativos puntuales fueron realizados en estas zonas para conocer su composición elemental y poder proponer los posibles mecanismos de desgaste actuantes.

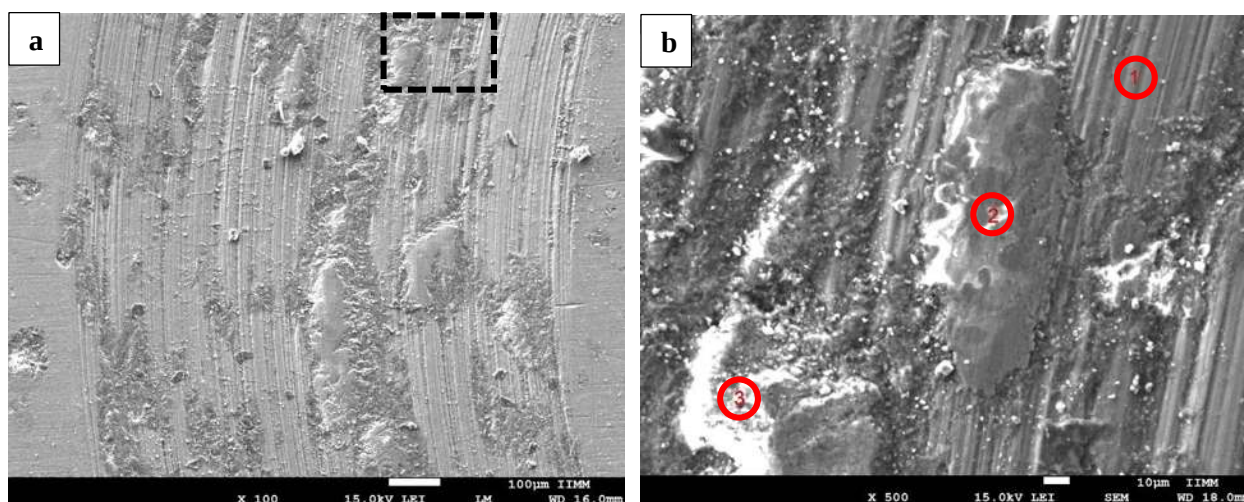


Figura 4. 26 CMM 10% vs Alúmina, a) 5N. 1800s. 100X, b) 5N, 1800s. 500X.

La tabla 4.6 muestra la composición elemental en porcentajes atómicos de estas zonas analizadas. En la zona número 1, las altas concentraciones de magnesio sugiere la presencia de la aleación base con algún porcentaje de óxido de magnesio, mayoritariamente; el área número dos es casi igual al área tres, donde las cantidades de oxígeno, magnesio y aluminio, apuntan a la presencia de Al_2O_3 y MgO , con pequeñas cantidades de elementos contaminantes.

Tabla 4. 6 Elementos presentes en CMM 10% vs alúmina, 5N, 1800 segundos.

ELEMENTO	Área 1 [norm. at. %]	Área 2 [norm. at. %]	Área 3 [norm. at. %]
MAGNESIO	80.92	35.25	39.33
ALUMINIO	3.86	6.14	9.02
OXÍGENO	15.21	57.60	51.63
OTROS	0.02	0.01	0.02

La imagen 4.26a, muestra más de un 30% de la superficie cubierta por óxidos (tabla de análisis elemental) lo que infiere 2 mecanismos de desgaste principales, abrasivo y triboquímico.

Material compuesto con 10% en contenido de refuerzo contra esfera de acero.

A 100X, la topografía de la superficie desgastada en el CMM contra la esfera de acero muestra marcas de rozamientos y surcos en dirección del deslizamiento, tan típicos del desgaste por abrasión, (figura 4.27a). A magnificaciones de 500X las áreas con diferente morfología (figura 4.27b), fueron sujetas a análisis cuantitativos puntuales para conocer su composición química elemental.

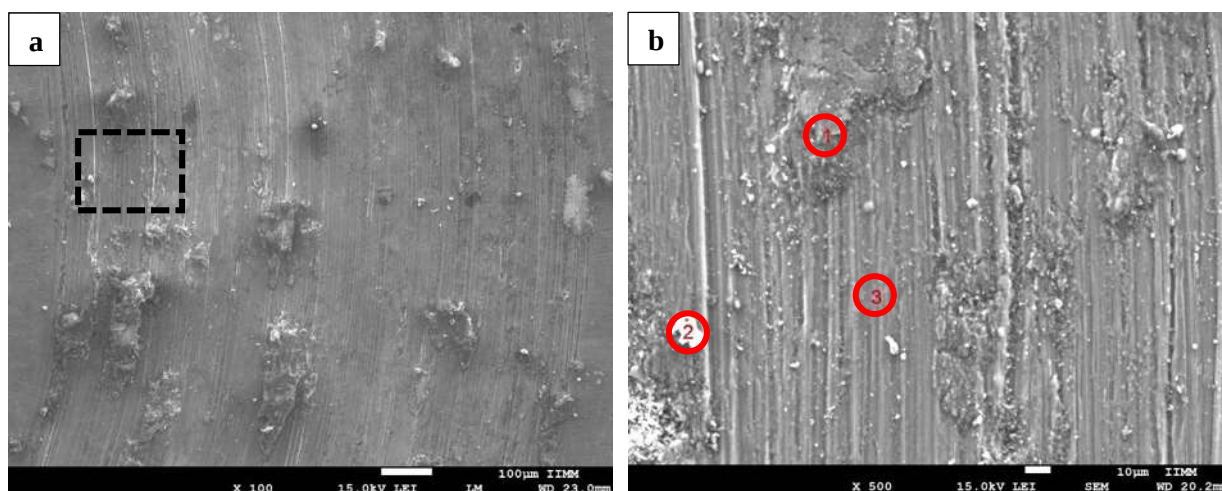


Figura 4. 27 CMM10% vs Acero, a) 5N. 1800s. 100X, b) 5N, 1800s. 500X.

La tabla 4.7 muestra la composición elemental en % atómicos de las diferentes áreas bajo análisis.

Tabla 4. 7 Elementos presentes en CMM 10% vs acero, 5N, 1800 segundos.

ELEMENTO	Área 1 [norm. at. %]	Área 2 [norm. at. %]	Área 3 [norm. at. %]
MAGNESIO	22.25	12.31	44.26
ALUMINIO	5.28	5.85	13.06
CARBONO	24.23	47.46	34.73
OXÍGENO	46.98	30.34	7.20
OTROS	1.25	3.77	0.44

En el área número 1, las concentraciones de oxígeno, magnesio y aluminio, sugieren altas cantidades de MgO y Al₂O₃ junto a otros elementos presentes como contaminación; en el área 2

por la gran cantidad de carbono y oxígeno se puede establecer que se trata de una partícula ajena a los materiales analizados; la zona número 3 con poca presencia de oxígeno, indica que se trata, principalmente, de la aleación AZ91E; debido a la considerable presencia de carbono en las tres áreas se infiere que esta probeta sufrió un cierto grado de contaminación.

Esta huella de desgaste presenta una menor área cubierta por óxidos, en relación al ensayo anterior, pero superior al mostrado por las aleaciones base, en este caso el mecanismo de desgaste principal continúa siendo el abrasivo, con una importante incidencia de mecanismos triboquímicos.

Se puede deducir, hasta este punto, que para los compuestos fabricados en el presente trabajo experimental, el desgaste inicia siendo principalmente abrasivo y va migrando hacia el desgaste oxidativo (triboquímico), algo ya encontrado por Kumar y otros [46].

Material compuesto con 15% en contenido de refuerzo contra alúmina.

En la figura 4.28a se observa la huella de desgaste con rozamientos, surcos y marcas propios del desgaste abrasivo, similares a las otras probetas, con la diferencia de que en esta imagen se aprecian altas cantidades de material aglomerado adherido a la probeta. A 500X esto es más evidente, inclusive el mecanismo de desgaste triboquímico aparece como el dominante. Para confirmarlo se realizaron análisis químicos elementales puntuales en las zonas morfológicamente diferentes de la superficie de la huella de desgaste, mismos que se muestran en la tabla 4.8.

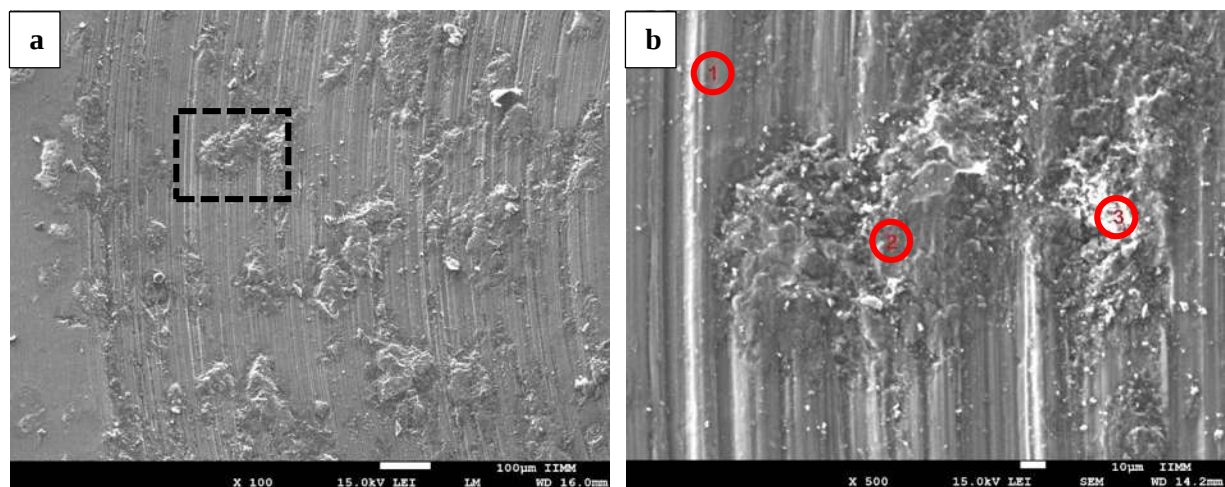


Figura 4. 28 CMM15% vs alúmina, a) 5N. 1800s. 100X, b) 5N, 1800s. 500X.

El área 1, con muy poco oxígeno presente y otros elementos, está constituida principalmente por la aleación base AZ91E; las altas concentraciones de oxígeno y aluminio en el área 2, sugieren una elevada cantidad de Al_2O_3 además de menores cantidades de AZ91E y otros elementos; la zona 3 es similar al área dos con la diferencia de que esta es rica en aluminio, probablemente precipitados y partículas de nitruro de aluminio.

Tabla 4. 8 Elementos presentes en CMM 15% vs alúmina, 5N, 1800 segundos.

ELEMENTO	Área 1 [norm. at.%]	Área 2 [norm. at.%]	Área 3 [norm. at.%]
MAGNESIO	93.71	20.81	3.09
ALUMINIO	4.74	32.61	80.20
NITRÓGENO	0.00	11.72	6.61
OXÍGENO	1.53	34.84	12.09

En la figura 4.28a es claro que más de la mitad de la superficie desgastada está cubierta por lo que se deduce son productos triboquímicos, con lo que se puede concluir que en este ensayo el mecanismo de desgaste triboquímico es el dominante, con una importante participación del mecanismo de desgaste abrasivo.

Material compuesto con 15% en contenido de refuerzo contra acero.

Las imágenes de CMM con 15% de refuerzo muestran surcos ya típicos en esos compuestos, además de "montículos" de material sobre dichos rozamientos (figura 4.29a), a 500X los surcos parecen profundos y los "montículos" prominentes.

La tabla 4.9 con los resultados de los análisis puntuales nos sugiere que el área número 1, rica en oxígeno y magnesio así como nitrógeno y aluminio, tiene óxidos de magnesio y de aluminio, así como concentraciones importantes del refuerzo AlN , el área número 2 por otro lado, solo concentra la aleación base (el aluminio en forma de precipitados dispersos puede o no estar presente en un área tan pequeña) con el carbono como elemento contaminante; finalmente el área 3 sugiere

cantidades similares de aleación base y de óxido de magnesio; confirmando que los mecanismos de desgaste principales fueron abrasión y desgaste triboquímico.

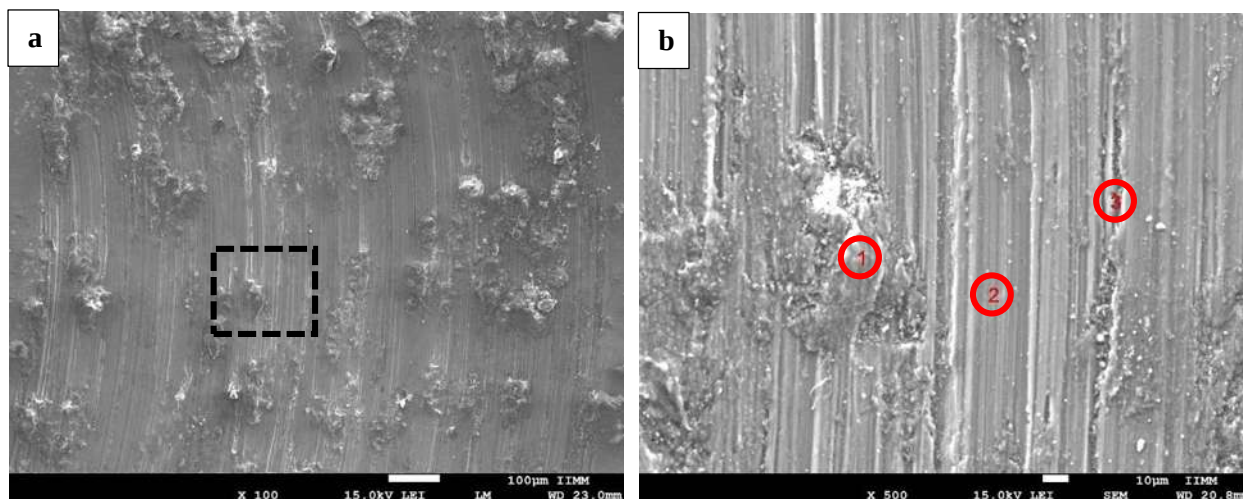


Figura 4. 29 CMM 15% vs acero, a) 5N. 1800s. 100X, b) 5N, 1800s. 500X.

Tabla 4. 9 Elementos presentes en CMM 15% vs acero, 5N, 1800 segundos.

ELEMENTO	Área 1 [norm. at.%]	Área 2 [norm. at.%]	Área 3 [norm. at.%]
MAGNESIO	10.68	75.70	55.04
ALUMINIO	21.17	0.00	0.00
NITRÓGENO	13.82	0.00	0.00
CARBONO	16.02	20.02	22.54
OXÍGENO	38.06	3.17	20.79

Material compuesto con 20% en contenido de refuerzo contra alúmina.

En la imagen de la figura 4.30a, se muestra la probeta desgastada de CMM reforzado al 20% en volumen, bajo 5N de carga por 1800 segundos contra una esfera de alúmina. En estas imágenes se observan los ya típicos rozamientos y surcos en estos compuestos que indican un desgaste abrasivo;

en la figura 4.30b a 500X, aparecen claramente algunas áreas con una morfología diferente, las cuales son sujetas al análisis elemental puntual ya realizado en las otras probetas.

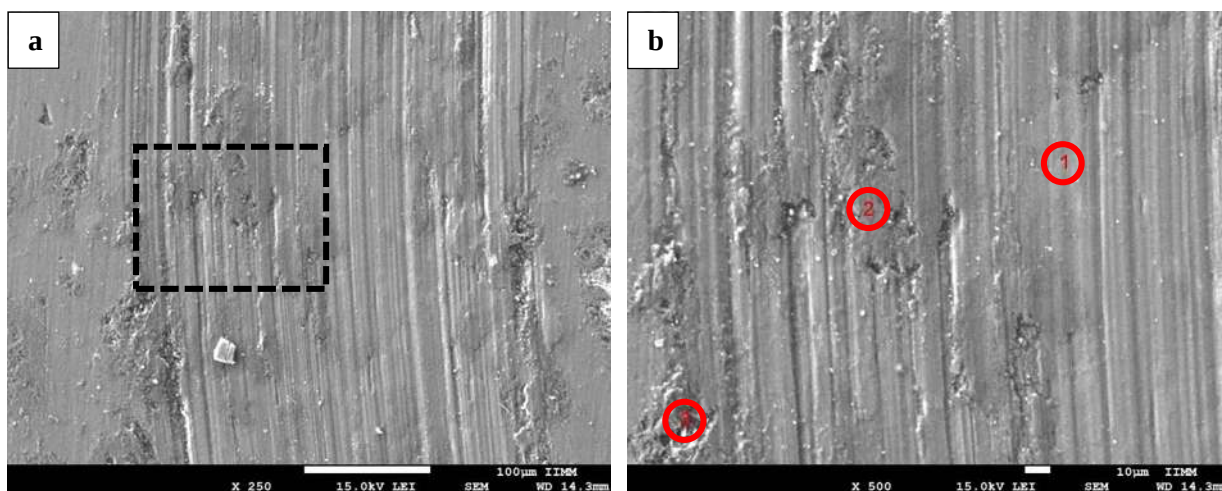


Figura 4. 30 CMM 20% vs alúmina, a) 5N. 1800s. 100X. b) 5N, 1800s. 500X.

El análisis elemental puntual del área número 1 (en tabla numero 4.10), muestra casi un 90% de magnesio con cinco por ciento de aluminio y oxígeno, lo que sugiere que se trata de la aleación base casi limpia con muy poco contenido de algún óxido; el área 2 por otro lado, sugiere la acumulación de material de refuerzo AlN (30% aproximadamente) con pequeñas cantidades de la aleación base (20% aproximadamente) y cerca del 50% de óxidos de magnesio y de aluminio; finalmente la tercer área con grandes cantidades de aluminio, 20% de oxígeno y poco magnesio, indica la presencia de precipitados de aluminio y alúmina principalmente.

Tabla 4. 10 Elementos presentes en CMM 20% vs alúmina, 5N, 1800 segundos.

ELEMENTO	Área 1 [norm. at.%]	Área 2 [norm. at.%]	Área 3 [norm. at.%]
MAGNESIO	89.23	25.72	5.42
ALUMINIO	4.64	31.39	73.69
NITRÓGENO	0.00	16.76	0.00
OXÍGENO	6.12	26.11	20.87

La mayor parte de la huella de desgaste está cubierta por zonas similares al área 1, indicando al mecanismo de desgaste abrasivo como dominante, con un 35% de triboquímico.

Material compuesto con 20% en contenido de refuerzo contra acero.

El CMM con 20%, carga de 5N y 1800 s. se muestra en la figura 4.31a con 100 magnificaciones, las líneas del desgaste abrasivo son visibles, así como posibles productos triboquímicos.

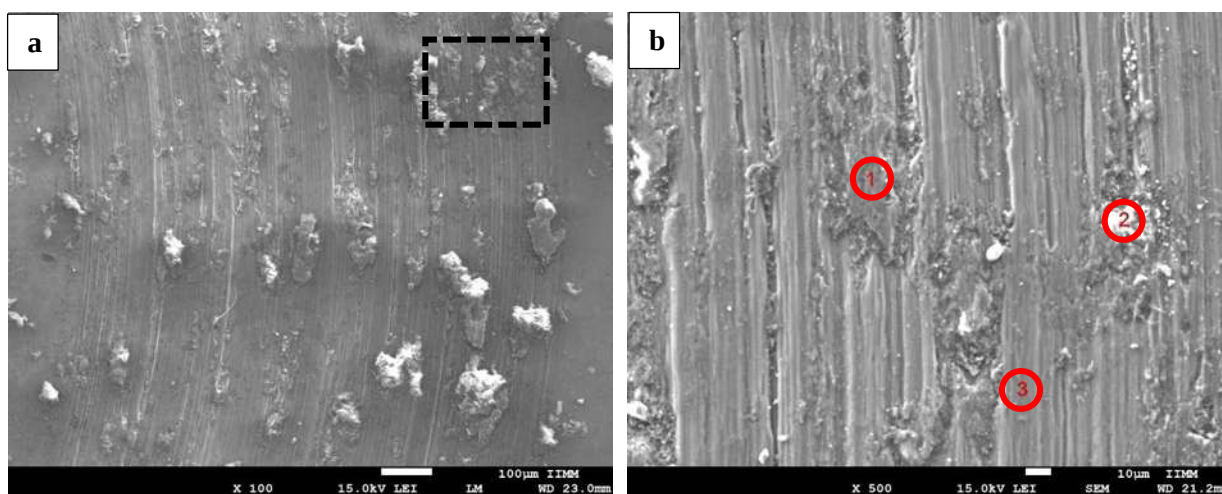


Figura 4. 31 CMM 20% vs acero, a) 5N. 1800s. 100X, b) 5N, 1800s. 500X.

A magnificaciones de 500X las protuberancias se aprecian menos prominentes pero más numerosas sobre la superficie del compuesto, sobre esta imagen se realizaron análisis puntuales para determinar la naturaleza de la superficie desgastada.

La tabla 4.11 muestra los resultados de los análisis elementales realizados, donde el área número 1, revela altas concentraciones de oxígeno y una diversidad de otros elementos, 23% de magnesio, 8% de aluminio, y casi 10% de carbono, además de otros elementos, todo lo cual indica la presencia de MgO y Al₂O₃ sobre este tipo de superficies, el área 2, por otro lado, presenta poco magnesio, pero cantidades más altas de Al y N, sugiriendo acumulaciones del refuerzo AlN, además de óxidos de aluminio y trazas de aleación base; el área 2, sin embargo está compuesta en su mayoría por la aleación base con muy poca presencia de oxígeno o de otros elementos, en las tres áreas la presencia de carbono fue moderada, característico de muestras contaminadas moderadamente.

Tabla 4. 11 Elementos presentes en CMM 20% vs acero, 5N, 1800 segundos.

ELEMENTO	Área 1 [norm. at.%]	Área 2 [norm. at.%]	Área 3 [norm. at.%]
MAGNESIO	23.55	2.02	74.78
ALUMINIO	7.86	28.74	3.48
OXÍGENO	51.10	13.78	2.26
CARBONO	9.89	19.98	19.47
NITRÓGENO	5.87	35.46	0.00

En este ensayo el desgaste triboquímico fue mayor, cubriendo casi la mitad de la superficie desgastada de productos triboquímicos, aunque la otra mitad presenta los surcos y rozamientos típicos del desgaste abrasivo, siendo estos los principales en esta probeta.

En la tabla 4.12 se muestra un resumen con los principales mecanismos de desgaste presentes en los ensayos realizados. Se asignaron "X" en relación a cuanta área de la superficie de las muestras se cubrió por cada mecanismo de desgaste.

Lo primero que se hace notar es la nula presencia de desgaste por fusión (temperatura), las velocidades y cargas de los ensayos no generan las temperaturas suficientes para que se presente este mecanismo de desgaste; no se observó evidencia de adhesión, la cual pudo presentarse en las etapas tempranas de los ensayos, sin embargo Yeo y colaboradores [47], reportaron la presencia de desgaste por adhesión en compuestos base magnesio solo a cargas de 30N y velocidades de 2 y 5 m/s, la velocidad empleada en la presente investigación fue de 2Hz o 0.0314 m/s, lo que puede explicar la ausencia de este mecanismo; en algunas probetas se observaron huecos por desprendimiento de material, pero estos fueron productos tribológicos desprendidos y no hojuelas de la matriz base.

Por otro lado, el desgaste por abrasión estuvo presente en todas las probetas ensayadas, siendo dominante en la probeta de la aleación base AZ91E y los compuestos con menor contenido de refuerzo (materiales con menor dureza) ensayados con cargas bajas (2 o 5N). Y conforme creció la carga aplicada y el contenido de refuerzo de los compuestos en los ensayos realizados, los productos triboquímicos incrementaron su presencia sobre la superficie de los materiales ensayados, de tal manera que en los compuestos con 15 y 20% de contenido de refuerzo sujetos a

cargas de 10N el mecanismo de desgaste dominante fue el triboquímico (oxidativo); la mayor carga del ensayo y el mayor contenido de material cerámico incrementa la temperatura superficial y flash, lo cual facilita la generación de óxidos. Kumar y colaboradores [46], encontraron que a 6 y 8N de carga, la presencia de productos triboquímicos fue mayor que a 2 y 4N de carga en compuestos Mg-SiC. Otros investigadores [49-51] también encontraron la presencia de productos triboquímicos a bajas velocidades y cargas similares a las empleadas en el presente trabajo.

Tabla 4. 12 Mecanismos de desgaste encontrados en los materiales ensayados.

ESFERA	CARGA	MATERIAL	MECANISMOS DE DESGASTE				
			Abrasión	Oxidación	Delaminación	Adhesión	Temperatura
Acero	2N	AZ91E	XXXXXX	X	0	0	0
		CMM 10%	XXXXXX	X	0	0	0
		CMM 15%	XXXXXX	X	0	0	0
		CMM 20%	XXXX	XX	0	0	0
	5N	AZ91E	XXXXXX	X	0	0	0
		CMM 10%	XXXX	XX	0	0	0
		CMM 15%	XXXX	XX	0	0	0
		CMM 20%	XXX	XXX	0	0	0
	10N	AZ91E	XXXXXX	X	0	0	0
		CMM 10%	XXXX	XX	0	0	0
		CMM 15%	XXX	XXX	0	0	0
		CMM 20%	XXX	XXX	0	0	0
Alúmina	2N	AZ91E	XXXXXX	X	0	0	0
		CMM 10%	XXXXXX	X	0	0	0
		CMM 15%	XXXX	XX	0	0	0
		CMM 20%	XXX	XX	0	0	0
	5N	AZ91E	XXXXXX	X	0	0	0
		CMM 10%	XXXX	XX	0	0	0
		CMM 15%	XXX	XXX	0	0	0
		CMM 20%	XXX	XXX	0	0	0
	10N	AZ91E	XXXX	XX	0	0	0
		CMM 10%	XXX	XX	0	0	0
		CMM 15%	XXX	XXX	0	0	0
		CMM 20%	XX	XXXX	0	0	0

Presencia del mecanismo:

0=No presente	X=1-20%	XXX=21-40%	XXX=41-60%	XXXX=61-80%	XXXXX=81-100%
---------------	---------	------------	------------	-------------	---------------

En base a estos resultados y el comportamiento de las curvas del coeficiente de fricción, podemos deducir que en todos los casos, salvo con el CMM 20% refuerzo vs alúmina a 2 y 5N, el mecanismo de desgaste original fue el abrasivo y este fue migrando hacia el oxidativo, con la presencia de ambos hacia el final de los ensayos; el comportamiento del compuesto con 20% de refuerzo fue al contrario, el desgaste oxidativo apareció primero y luego migro hacia el abrasivo, con la presencia de ambos al final.

4.4.3 Perfilometría de las huellas de desgaste.

La información obtenida por el perfilómetro marca Nanovea, fue graficada y tabulada para su análisis. Al revisar los resultados de los ensayos bajo cargas de 2N, se encontró que los volúmenes de desgaste son bajos, además no se aprecian diferencias en la resistencia al desgaste por el tipo de contraparte utilizada, la cantidad de material perdido es correspondiente ya sea con la esfera de acero o la de alúmina. La figura 4.32 muestra el volumen perdido con 2N de carga.

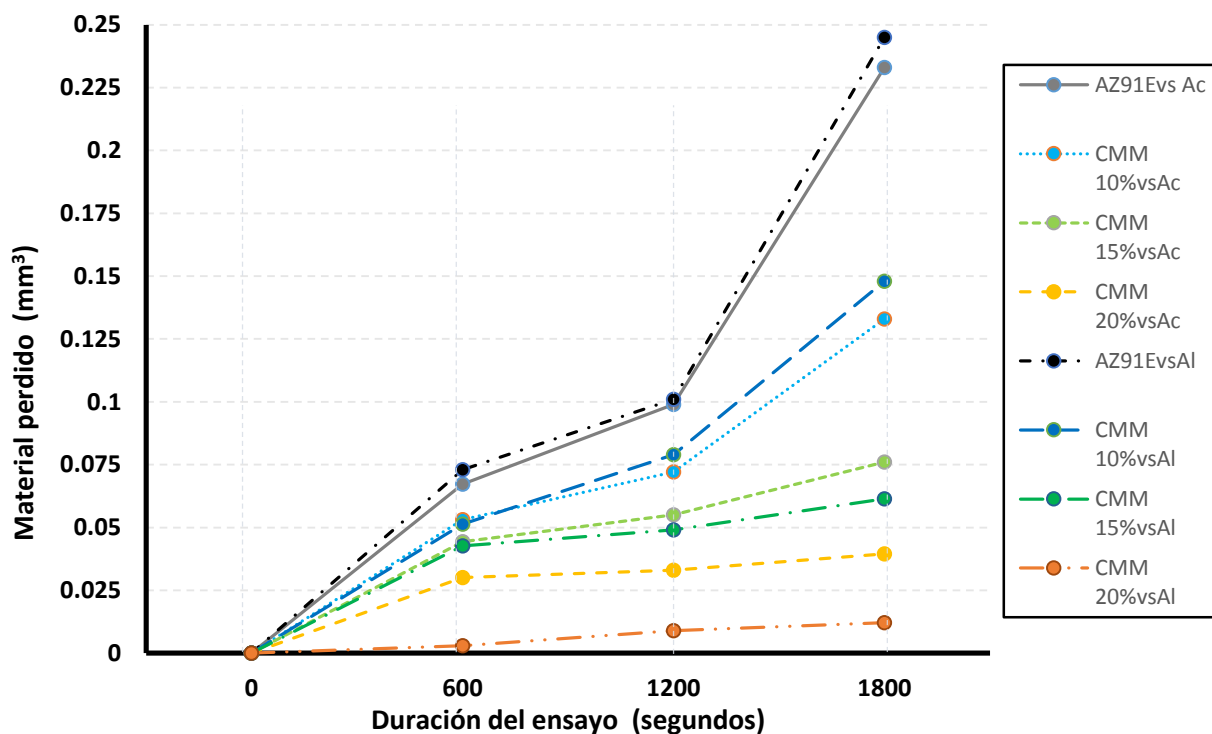


Figura 4. 32 Material perdido de los materiales ensayados bajo una carga de 2N.

Se puede apreciar que la aleación base AZ91E sufrió una mayor pérdida de material a lo largo del ensayo, siendo particularmente alta después de pasados 1200 segundos de este (37m), también es claro que los volúmenes de desgaste son muy similares con ambas contrapartes. Los materiales compuestos fabricados, mostraron una mayor resistencia al desgaste, siendo menor el desgaste en los CMM con mayores contenidos de refuerzo.

La tabla 4.13 muestra que la AZ91E perdió solo 0.073 mm^3 de material transcurridos 600 segundos del ensayo, pero que este valor se triplicó transcurridos 1800 segundos hasta 0.245 mm^3 , en todos los casos el volumen de desgaste se incrementó conforme se hacía más largo el ensayo. De esta manera el compuesto con un 10% en contenido de refuerzo se desgastó un 40% menos que la aleación base AZ91E, el CMM con un 15% de refuerzo se desgastó un 75% menos y el material compuesto con 20% de AlN perdió 95% menos de material que la matriz, los resultados usando ambas contrapartes fueron muy similares.

Tabla 4. 13 Desgaste en volumen de todos los materiales ensayados bajo carga de 2N.

VOLUMEN PERDIDO EN mm^3, CON CONTRA DE ALÚMINA			
	600 s.	1200 s.	1800 s.
AZ91E	0.073	0.101	0.245
CMM 10%	0.051	0.079	0.148
CMM 15%	0.042	0.049	0.061
CMM 20%	0.003	0.009	0.012
VOLUMEN PERDIDO EN mm^3, CON CONTRA DE ACERO			
	600 s.	1200 s.	1800 s.
AZ91E	0.067	0.098	0.233
CMM 10%	0.053	0.072	0.133
CMM 15%	0.044	0.055	0.076
CMM 20%	0.030	0.033	0.039

Al revisar el comportamiento de los materiales compuestos fabricados con un 15% en volumen de AlN como material de refuerzo, bajo una carga de 5N en la gráfica de la figura 4.33, se aprecia que la aleación sufre el mayor desgaste, seguido de los CMM con 10 y 15% de refuerzo, y los compuestos reforzados un 20% resistieron mejor el desgaste. En este ensayo casi todos los

materiales aceleraron su desgaste después de transcurridos 1200 segundos, a excepción del CMM 20% contra la esfera de alúmina. En este ensayo el tiempo y la relativamente baja carga, no fue suficiente para generar una tasa alta de desgaste, la alta dureza de ambos materiales hace difícil el desgaste inicial de la probeta y de la esfera, una vez iniciado el desgaste a una magnitud considerable, ya ha transcurrido más de la mitad de la prueba y aparecido los primeros óxidos que lubricarán la probeta y mantendrán bajo el desgaste por lo que resta de la prueba, ya que la carga no es suficiente para remover estos subproductos de reacción con suficiente rapidez para acelerar el desgaste de los materiales involucrados.

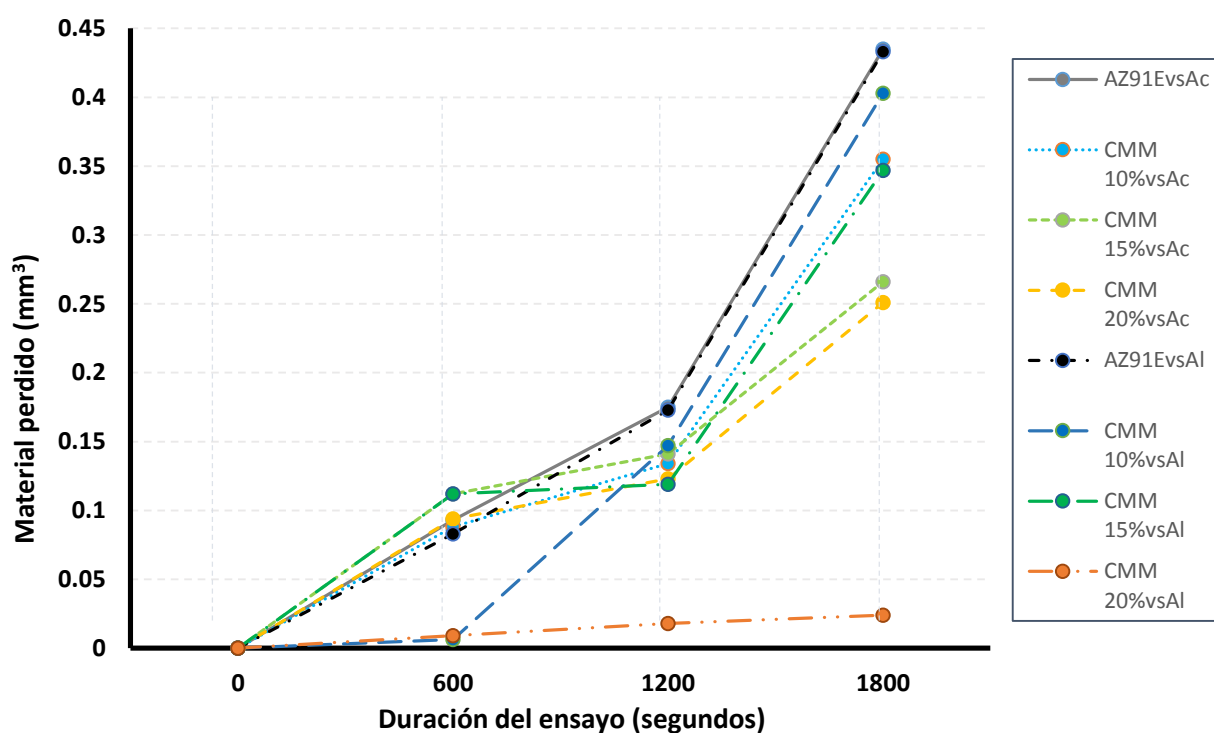


Figura 4. 33 Material perdido de los materiales ensayados bajo una carga de 5N.

En la tabla 4.14 se muestran los volúmenes de desgaste para una carga de 5N. En la tabla se aprecia que a 600 segundos de iniciado el ensayo los volúmenes de desgaste en todos los materiales son muy similares, lo cual cambia una vez transcurridos 1200 segundos, y al final del ensayo las diferencias ya son claras. Se aprecia una diferencia en el volumen perdido entre los diferentes materiales, así el CMM con 10% de refuerzo perdió aproximadamente entre el 93 y el 82 % de lo

que perdió la AZ91E (contra de alúmina y acero respectivamente), estos valores, similares entre sí, muestran una mejora de aproximadamente el 10% en la resistencia al desgaste.

Al analizar el compuesto con 15% de refuerzo, éste perdió entre 81 y 61% (alúmina, acero) comparado con la aleación base, el compuesto redujo su desgaste un 30 % en promedio, siendo más resistente al desgaste cuando la contra es de acero, finalmente el CMM 20% de refuerzo perdió entre 5 y 55% (contra de alúmina y de acero), a estas cargas los materiales muy duros se desgastan poco, es debido a esto que materiales duros como la alúmina y el CMM con 20% de refuerzo sufren poco desgaste, por el otro lado la esfera de acero con una dureza menor, se degrada más y esta degradación afecta negativamente la superficie del compuesto estudiado.

Tabla 4. 14 Desgaste en volumen de los materiales ensayados bajo carga de 5N.

VOLUMEN PERDIDO EN mm³, CON CONTRA DE ALÚMINA			
	600 s.	1200 s.	1800 s.
AZ91E	0.083	0.170	0.430
CMM 10%	0.006	0.150	0.400
CMM 15%	0.112	0.120	0.350
CMM 20%	0.009	0.020	0.020
VOLUMEN PERDIDO EN mm³, CON CONTRA DE ACERO			
	600 s.	1200 s.	1800 s.
AZ91E	0.093	0.180	0.440
CMM 10%	0.088	0.130	0.360
CMM 15%	0.112	0.140	0.270
CMM 20%	0.094	0.120	0.250

En la figura 4.34 se aprecia que bajo una carga de 10 N, el desgaste se presenta con mayor intensidad en todos los materiales ensayados, todos los materiales sufren un desgaste que va decreciendo conforme el material tiene más refuerzo, y bajo esta carga todos los materiales sin excepción aceleran su desgaste sobrepasados los 1200 segundos del ensayo, incluyendo aquellos con 20% de contenido de refuerzo.

En la tabla 4.15, se muestra el detalle de los resultado obtenidos, en donde se puede apreciar que los volúmenes perdidos al final de la prueba fueron muy similares usando ambas contrapartes, salvo en el caso de la AZ91E, la cual perdió más material contra la esfera de acero en todo lo largo del ensayo.

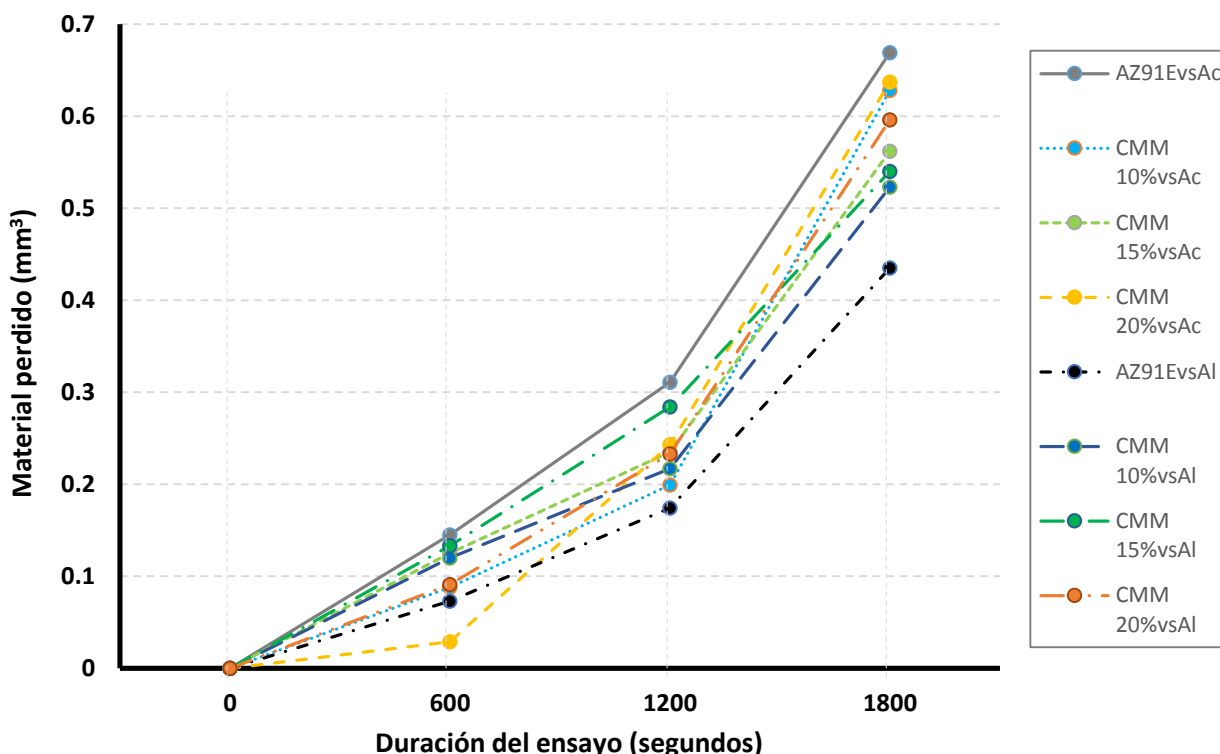


Figura 4. 34 Material perdido de los materiales ensayados bajo una carga de 10N.

Tabla 4. 15 Desgaste en volumen de los materiales ensayados bajo carga de 10N.

VOLUMEN PERDIDO EN mm ³ , CON CONTRA DE ALÚMINA			
	600 s.	1200 s.	1800 s.
AZ91E	0.073	0.170	0.440
CMM 10%	0.120	0.220	0.520
CMM 15%	0.133	0.280	0.540
CMM 20%	0.091	0.230	0.600
VOLUMEN PERDIDO EN mm ³ , CON CONTRA DE ACERO			
	600 s.	1200 s.	1800 s.

AZ91E	0.145	0.310	0.670
CMM 10%	0.088	0.200	0.630
CMM 15%	0.125	0.240	0.560
CMM 20%	0.029	0.240	0.640

Bajo 10N de carga los materiales sufrieron un desgaste irregular, por ejemplo después de 600 segundos con la contra de alúmina, la aleación fue la que había resistido mejor, incluyendo CMM 20% ref., caso contrario con la contra de acero. A 1200 segundos del ensayo, la AZ91E continuó con un desgaste reducido, y los compuestos con una pérdida de volumen similar entre ellos, efecto que continuo una vez terminados los ensayos, usando la esfera de alúmina el efecto cambió, y los compuestos más duros fueron los que más se desgastaron, mientras que bajo la esfera de acero, todos los materiales sufrieron un desgaste similar.

Las gráficas de la figura 4.35, muestran las tasas de desgaste a diferentes cargas, tanto para los ensayos con la esfera de acero como con la esfera de alúmina.

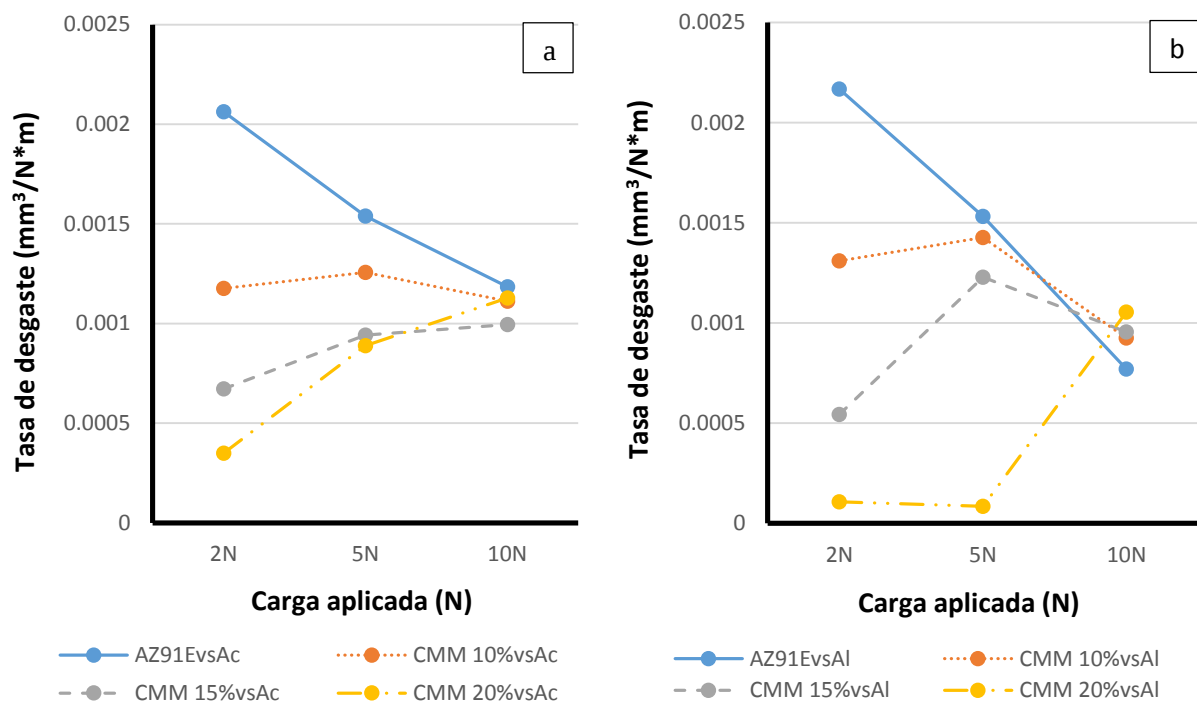


Figura 4.35 Tasas de desgaste de los ensayos realizados con a) contraparte de acero y b) alúmina.

La tasa de desgaste observada por los materiales ensayados fue muy diferente entre ellos bajo una carga de 2N, sin embargo a 5N las diferencias se redujeron para finalmente presentar tasas de desgaste muy similares en los ensayos sujetos a una carga de 10N.

En la figura 4.36, se compara el volumen total perdido por los materiales ensayados bajo las diferentes cargas y contrapartes utilizadas.

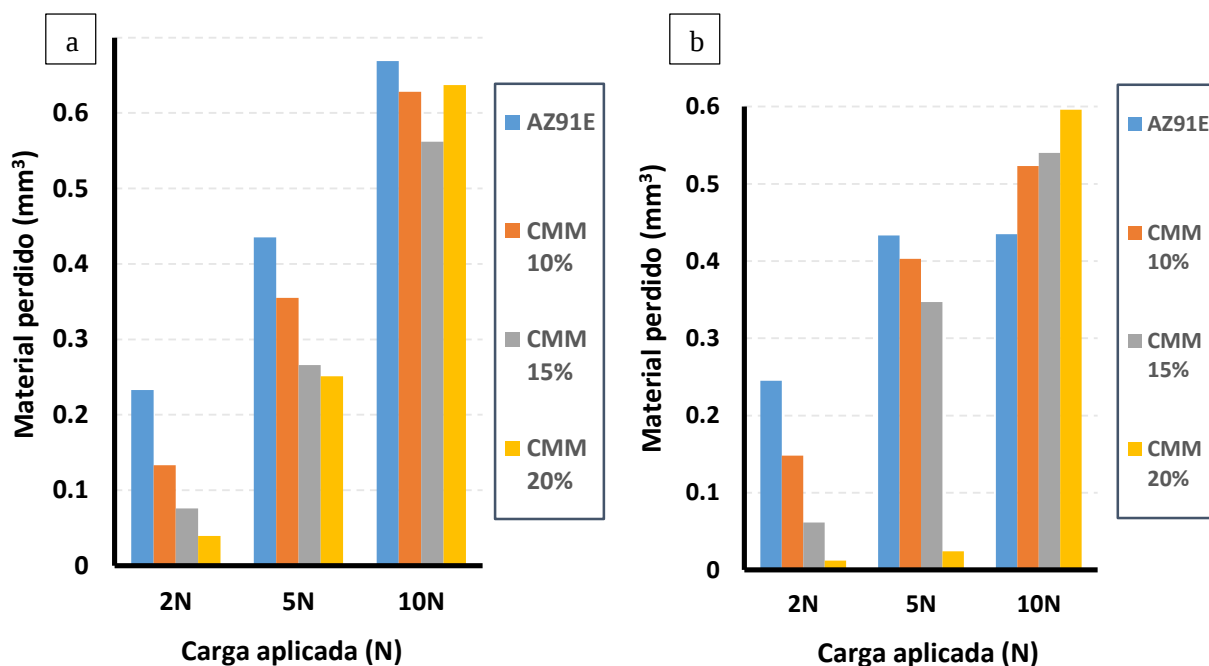


Figura 4. 36 Material perdido en los ensayos realizados con a) contraparte de acero y b) alúmina.

Lo primero que se observa es que a mayores cargas mayor volumen perdido, salvo la aleación base, la cual perdió aproximadamente lo mismo a 5 y a 10N con la contraparte de alúmina. Bajo cargas de 2 y 5N, los materiales compuestos presentaron una resistencia al desgaste superior, lo cual se puede explicar por su mayor dureza y una mayor generación de productos triboquímicos (oxidativos) en estos CMM. Sin embargo a 10 Newton de carga, el comportamiento al desgaste de los materiales fue muy diferente, con la contraparte de acero, el material perdido fue similar entre todos los materiales, y con la contraparte de alúmina el desempeño fue al contrario, donde la mejor resistencia al desgaste la exhibió la aleación base y la peor el compuesto con mayor contenido de refuerzo. Bajo estas cargas, la temperatura superficial es adecuada para una continua generación de óxidos y productos triboquímicos en todos los materiales ensayados, como se pudo apreciar en

las micrografías, estos óxidos funcionan como lubricantes reduciendo el COF y la tasa de desgaste, sin embargo en los materiales compuestos, las partículas de refuerzo relativamente grandes, se fracturan y estos fragmentos con alta dureza aceleran el desgaste de la matriz base fracturando más partículas y con ello reduciendo su resistencia al desgaste.

Chinn Yeo Lim y colaboradores [47], encontraron que a 30N de carga la matriz AZ91 mostro una mejor resistencia la desgaste que el compuesto AZ91E/SiC 8%vol., de manera similar Bedolla y colaboradores [35], reportan una mayor resistencia al desgaste en la aleación base AZ91E que el compuesto AZ91E/TiC 50%vol., bajo esfuerzos de 0.5 y 1.0 MPa. Otros investigadores encontraron comportamientos similares en materiales compuestos reforzados por partículas cerámicas [49-52].

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

En base al trabajo realizado sobre la fabricación y caracterización de materiales compuestos Mg-AZ91E/AlN por el método de fundición con agitación, se puede concluir lo siguiente:

- El dispositivo de acero tubular, al bajo carbono, diseñado y fabricado en el presente trabajo de investigación fue eficaz fabricando materiales compuestos base magnesio por el método de fundición con agitación.
- En este proyecto de investigación se encontró que los agitadores de 2 palas a 60° ubicados a 5 mm del fondo del crisol y girando entre 280-650 rpm, dispersan homogéneamente el refuerzo en el baño.
- La mejor temperatura de fabricación es 750°C en una atmosfera de argón, ya que a esa temperatura y atmósfera se inhibe la generación de productos indeseados, se favorece la mojabilidad y se obtienen una buena unión entre el compuesto y la matriz.
- Se encontró que al depositar el refuerzo y la matriz directamente en el fondo del crisol, se limita la solidificación parcial de la matriz al ingresar el refuerzo, mejorando la distribución del refuerzo y la unión entre este y la matriz, obteniendo CMM con buenas propiedades mecánicas y térmicas.
- Densidades de 1.906, 1.951 y 2.033 (valores en concordancia con la regla de las mezclas) y porosidades menores a 4%, fueron medidos para los compuestos fabricados, ambos valores, apropiados para su uso estructural y electrónico.
- Los coeficientes de expansión térmica exhibidos por los compuestos fabricados con un 20, 15 y 10% de refuerzo fueron menores a la matriz base, en un 29%, 22% y 15% respectivamente, con valores de 1.93×10^{-5} , 2.13×10^{-5} y 2.30×10^{-5} , todos de acuerdo a la predicción realizada con el modelo matemático de Kernel, lo cual confirma sus posibles aplicaciones estructurales y electrónicas.
- La dureza mostrada por los compuestos con 10%, 15% y 20% de refuerzo en volumen fue, respectivamente, 45%, 72% y 104% superior a la matriz base, con un valores promedio máximos de hasta 136.06 Hv.

- Valores del módulo de elasticidad de entre 48 y 59.5 GPa para los compuestos fueron medidos, hasta un 38% superiores a la matriz de AZ91E, en concordancia con el modelo matemático de Hashin Shtrikman.
- La caracterización por MEB, EDS y DRX no reveló existencia de productos de indeseables y si una buena unión entre matriz y refuerzo producto de una buena mojabilidad entre la matriz y el refuerzo, lo que concuerda con las buenas propiedades mecánicas y térmicas. Aun así, no se puede descartar que en la interfase se presenten algunos productos de reacción los que podrían ser detectados por otras técnicas.
- En compuestos AZ91E/AlN, al incrementar la carga del ensayo, el COF reduce su valor; debido al decremento en la rugosidad por la presión y el mayor calor generado durante la fricción, así como a los productos triboquímicos que actúan como lubricantes.
- Se observó que el mecanismo de desgaste inicial es el abrasivo en todos los ensayos, el cual migra hacia el oxidativo (triboquímico) conforme avanza el ensayo, el mecanismo de desgaste por delaminación solo se observó en pocas cantidades, en los compuestos con mayor contenido de refuerzo (mayor dureza) y bajo las cargas más altas.
- El contenido de refuerzo mejoro la resistencia al desgaste en la aleación AZ91E, siendo aquellos compuestos con la mayor cantidad en contenido de refuerzo, los más resistentes, todo esto bajo cargas de hasta 5N, sin embargo a 10N no se aprecia una mejora significativa. Lo que indica que estos materiales son adecuados para aplicaciones con bajas cargas de trabajo.

RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO

Analizar la microestructura de la aleación AZ91E y compararla con la de los materiales compuestos resultantes, para observar en qué medida hubo refinamiento de grano del material compuesto en relación con la matriz original. Observar la interfase utilizando la técnica de microscopia de transmisión para determinar los posibles productos de reacción y poder estimar el grado de inhibición de productos indeseados. Ampliar el análisis de las pruebas de desgaste, correlacionando los mecanismos de desgaste y los coeficientes de fricción con las tasas de desgaste resultantes.

Adicionalmente, son necesarios análisis cuantitativos de los resultados de rayos X para determinar los porcentajes de cambios de fase en los compuestos, además de ensayos de impacto flexión. También es valioso, ampliar las pruebas tribológicas variando las velocidades y distancias de los ensayos, así como incluir análisis con cortes transversales y rayos X de las huellas de desgaste para determinar espesores de productos triboquímicos y fases de estos.

Pruebas de corrosión aportarían información complementaria en cuanto la resistencia del material a la degradación.

CAPÍTULO VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MORDIKE, B.L. AND P. LUKÁČ, *Interfaces in magnesium-based composites*. Surface and Interface Analysis, 2001. 31(7): p. 682-691.
2. G.L.F.BERDEM Y COL, *An investigation of the microstructure and mechanical properties of B4C reinforced PM magnesium matrix composites*. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2012. 51(7-8) p. 456-462.
3. CALLISTER, W.D., *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. 1996: Reverté.
4. CHEN, G., ET AL., *Interfacial microstructure and its effect on thermal conductivity of SiCp/Cu composites*. Materials & Design, 2014. 63: p. 109-114.
5. ASKELAND, D.R. AND P.P. PHULÉ, *Ciencia e ingeniería de los materiales*. 2004: Thomson.
6. DANIEL, I.M., O. ISHAI, AND I. DANIEL, *Engineering mechanics of composite materials*. Oxford university press, 1994. Vol 3.
7. MATTHEWS, F.L. AND R.D. RAWLINGS, *Composite materials: engineering and science*. Elsevier, 1999.
8. KOCJAK, M.J., ET AL., *Fundamentals of metal matrix composites*. Blutterworth-Heinemann, 1993.
9. LEE, K.-M., ET AL., *Thermomechanical properties of AlN–Cu composite materials prepared by solid state processing*. Journal of Alloys and Compounds, 2007. 434-435: p. 375-377.
10. WANG, H., ET AL., *Characterization of a powder metallurgy SiC/Cu–Al composite*. Journal of Materials Processing Technology, 2008. 197(1-3): p. 43-48.
11. BEDIR, F., *Characteristic properties of Al–Cu–SiCp and Al–Cu–B4Cp composites produced by hot pressing method under nitrogen atmosphere*. Materials & Design, 2007. 28(4): p. 1238-1244.
12. KLAR, E., *Metals Handbook Ninth Edition*. American Society of Metallurgy, 1984. Vol 7: p. 419-443.
13. CONTRERAS, A., ET AL., *Kinetic study of the infiltration of aluminium alloys into TiC preforms*. Mater. Manuf. Process, 2000. 15(2): p. 163-182.
14. HASHIM, J., *The production of metal matrix composites using the stir casting technique*. Dublin City University, 1999: p. 364.
15. SALVO, L., ET AL., *Interfacial reactions and age hardening in Al–Mg–Si metal matrix composites reinforced with SiC particles*. Materials Science and Engineering: A, 1994. 177(1): p. 173-183.
16. NAHER, S., D. BRABAZON, AND L. LOONEY, *Simulation of the stir casting process*. Journal of Materials Processing Technology, 2003. 143,144: p. 567-571.
17. HASHIM, J., *The production of metal matrix composites by a modified stir casting method*. Jurnal Teknologi, 2001. 35(A): p. 9-20.
18. LLOYD, D.J., *Special Issue: Metal Matrix CompositesThe solidification microstructure of particulate reinforced aluminium/SiC composites*. Composites Science and Technology, 1989. 35(2): p. 159-179.

19. SAMUEL, A.M., A. GOTMARE, AND F.H. SAMUEL, *Effect of solidification rate and metal feedability on porosity and SiC/Al₂O₃ particle distribution in an Al-Si-Mg (359) alloy*. Composites Science and Technology, 1995. 53(3): p. 301-315.
20. HULL, D. AND T.W. CLYNE, *An Introduction to Composite Materials*. 1996: Cambridge University Press.
21. KAUFMAN, J.G. AND E.L. ROOY, *Aluminum Alloy Castings Properties, Processes, and Applications*. ASM International, American Foundry Society, 2004. First printing: p. 321.
22. CAROTENUTO, G., A. GALLO, AND L. NICOLAIS, *Degradation of SiC particles in aluminium-based composites*. Journal of Materials Science, 1994. 29(19): p. 4967-4974.
23. BEDOLLA, E., J. LEMUS-RUIZ, AND A. CONTRERAS, *Synthesis and characterization of Mg-AZ91/AlN composites*. Materials & Design, 2012. 38: p. 91-98.
24. LEÓN, C., *Metallurgia de Polvos, notas del curso*. IIMM, 2012: p. 110.
25. SAMUEL, A.M., A. GOTMARE, AND F.H. SAMUEL*, *Effect of solidification rate and metal feedability on porosity and SiC/Al₂O₃ particle distribution in an Al-Si-Mg (359) alloy*. Composites Science and Technology, Elsevier, 1994. 53: p. 301-305.
26. XUE, C. AND J.K. YU, *Enhanced thermal transfer and bending strength of SiC/Al composite with controlled interfacial reaction*. Materials & Design, 2014. 53: p. 74-78.
27. ZHANG, Q., X. MA, AND G. WU, *Interfacial microstructure of SiCp/Al composite produced by the pressureless infiltration technique*. Ceramics International, 2013. 39(5): p. 4893-4897.
28. SURAPPA, M.K., *Aluminium matrix composites: Challenges and opportunities*. Sadhana, 2003. 28(1): p. 319-334.
29. KANEDA, H. AND T. CHOH, *Fabrication of particulate reinforced magnesium composites by applying a spontaneous infiltration phenomenon*. Journal of Materials Science, 1997. 32(1): p. 47-56.
30. ZHANG, Y., ET AL., *Friction and wear behavior of as-cast Mg-Zn-Y quasicrystal materials*. Materials Science and Engineering: A, 2008. 472(1-2): p. 59-65.
31. MEHTA, D.S., S.H. MASOOD, AND W.Q. SONG, *Investigation of wear properties of magnesium and aluminum alloys for automotive applications*. Journal of Materials Processing Technology, 2004. 155-156: p. 1526-1531.
32. AUNG, N.N., W. ZHOU, AND L.E.N. LIM, *Wear behaviour of AZ91D alloy at low sliding speeds*. Wear, 2008. 265(5-6): p. 780-786.
33. SCHRODER, J., K.U. KAINER, AND B.L. MORDIKE, *Developments in the Science and Technology of Composite Materials*. Springer, 1989: p. 1095.
34. UYYURU, R.K., M.K. SURAPPA, AND S. BRUSETHAUG, *Tribological behavior of Al-Si-SiCp composites/automobile brake pad system under dry sliding conditions*. Tribology International, 2007. 40(2): p. 365-373.
35. FALCON-FRANCO, L., ET AL., *Wear performance of TiC as reinforcement of a magnesium alloy matrix composite*. Composites Part B: Engineering, 2011. 42(2): p. 275-279.
36. BEDOLLA, A., *Curso de tribologia y desgaste de materiales*. IIMM, 2014: p. 122.
37. LIM, C.Y.H., S.C. LIM, AND M. GUPTA, *Wear behaviour of SiCp-reinforced magnesium matrix composites*. wear, elsevier, 2003. 255: p. 629-637.
38. ESMAILY, M., ET AL., *A new semi-solid casting technique for fabricating SiC-reinforced Mg alloys matrix composites*. Composites Part B: Engineering, 2016. 94: p. 176-189.

39. AVEDESIAN, M.M., H. BAKER, AND A.S.M.I.H. COMMITTEE, *ASM Specialty Handbook: Magnesium and Magnesium Alloys*. 1999: ASM International.
40. LEMUS, J., *Notas de Materiales Compuestos*. IIMM, 2014: p. 88.
41. GOPALAKRISHNAN, S. AND N. MURUGAN, *Production and wear characterisation of AA 6061 matrix titanium carbide particulate reinforced composite by enhanced stir casting method*. *Composites Part B: Engineering*, 2012. 43(2): p. 302-308.
42. M. ESMAILY*, N. MORTAZAVI, J.E. SVENSSON, M. HALVARSSON, M. WESS_EN, L.G. JOHANSSON, A.E.W. Jarfors, A new semi-solid casting technique for fabricating SiC-reinforced Mg alloys matrix composites. *Composites Part B: Elsevier* 2016.
43. A. BEDOLLA JACUINDE, *Notas del curso de Tribología*, UMSNH, 2015
44. O. ZALAPA, *Síntesis y evaluación de propiedades termofísicas de compuestos de matriz de AZ91E reforzados con partículas de SiC*, UMSNH, Tesis de maestría, 2016.
45. J. AN, R.G. LI, Y. LU, C.M. CHEN, Y. XU, X. CHEN, L.M. WANG, Dry sliding wear behavior of magnesium alloy. *Journal of wear*, Elsevier. 2008.
46. B.V. MANOJ KUMAR, BIKRAMJIT BASUA, MURTHY MANOJ GUPTA, The role of tribochemistry on fretting wear of Mg-SiC particulate composites, Elsevier, *composites part A: applied science and manufacturing*, 24 June 2004.
47. C.Y.H. LIM, S.C. LIM, M. GUPTA, Wear behaviour of SiCp-reinforced magnesium matrix composites, *wear*, Elsevier Science, 2003.
48. KOUSHIK SIKDAR, SHASHANK SHEKHAR, KANTESH BALANI, Fretting wear of Mg-Li-Al based alloys, Elsevier, *Wear*, 0043-1648, 2014
49. R.K. UYYURUA, M.K. SURAPPAB, S. BRUSETHAUGC, Tribological behavior of Al-Si- SiCp composites/automobile brake pad system under dry sliding conditions, Elsevier, *Tribology International*, 2006.
50. JIE ZHANG, XIAOBO ZHANG, QINGHUA LIU, SHUJIE YANG, ZHANGZHONG WANG, Effects of Load on Dry Sliding Wear Behavior of Mg-Gd-Zn-Zr Alloys, S1005-0302(16)30220-1, *Journal of Materials Science & Technology*, 2016.
51. KOUSHIK SIKDAR, SHASHANK SHEKHAR, KANTESH BALANI, Fretting wear of Mg-Li-Al based alloys, Elsevier, *Wear*, 2014.
52. M. SHANTHI, C.Y.H. LIM_, L. LU, Effects of grain size on the wear of recycled AZ91 Mg, Elsevier, *Tribology International*, 2006.