



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN  
NICOLÁS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN METALURGIA Y  
CIENCIAS DE LOS MATERIALES

Evaluación de la resistencia mecánica a la tracción de un compuesto  $TiB_2/Al-4\%Cu$  tratado térmicamente a través de la técnica *small punch* de micropunzado en probeta miniatura

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

Ing. Abel Luis Manzano Rodríguez

Director de tesis:  
Dr. Carlos Alberto León Patiño

Morelia, Michoacán, Agosto de 2019

## **AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIAS**

Dedico el presente trabajo a mi padre, Abel Manzano Cárdenas, fallecido el 17 de enero de 2019, su vida fue ejemplo para mí, enseñándome que con trabajo constante y dedicación es posible lograr cualquier meta y superar cualquier adversidad, descansa en paz papá.

Lo dedico también a mi madre, María de Jesús Rodríguez, quien siempre me ha brindado su cariño y apoyo a lo largo de la maestría y de mi vida.

Agradezco a mi cuñado, Rafael González, por el apoyo económico que me brindo en situaciones difíciles.

Agradezco al Dr. Carlos León por permitirme realizar este proyecto en su grupo de trabajo y por apoyarme con los recursos necesarios para llevarlo a cabo, le agradezco enormemente por los conocimientos que aprendí de él y por su paciencia y tiempo para resolver todos mis cuestionamientos.

Agradezco al CONACyT por la beca asignada para la realización de este trabajo y el apoyo adicional para realizar una estancia de investigación en la Universidad Tecnológica de Nagaoka.

Agradezco al IIMM y a la UMSNH por aceptarme como alumno y a todo el personal y profesores del instituto que me impartieron materias durante la maestría, en especial al Dr. Ignacio Mejía cuyas clases me fueron sumamente útiles durante todo el posgrado y estoy seguro que el conocimiento que aprendí de él me ayudara durante toda mi vida profesional.

Agradezco también a todos mis compañeros del grupo de trabajo de materiales compuestos por el valioso conocimiento que compartieron conmigo y por hacer amena mi estancia con ellos durante la realización de este trabajo.

Finalmente agradezco a Sci-Hub, por permitirme acceder a artículos científicos y publicaciones electrónicas de forma gratuita y en cualquier momento y lugar, demostrando que el acceso al conocimiento científico debe ser libre para todos y no se debe capitalizar.

## ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIAS .....	I
ÍNDICE GENERAL .....	II
ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS.....	IV
GLOSARIO DE TÉRMINOS .....	VIII
RESUMEN .....	X
ABSTRACT .....	XI
CAPITULO I. INTRODUCCIÓN.....	1
Justificación.....	3
Objetivos.....	4
<i>Objetivo general</i> .....	4
<i>Objetivos específicos</i> .....	4
Hipótesis .....	5
Metas científicas.....	6
CAPITULO II. REVISIÓN Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE .....	7
2.1 Materiales compuestos .....	7
2.2 Materiales compuestos de matriz metálica (MMC) .....	8
2.3 Matrices de aleación Al-Cu .....	9
2.4 TiB <sub>2</sub> como refuerzo en MMCs .....	10
2.5 Compósitos Al-Cu/TiB <sub>2</sub> .....	11
<i>2.5.1 Infiltración sin presión de MMCs</i> .....	15
2.6 Tratamiento térmico de compósitos TiB <sub>2</sub> /Al-Cu.....	16
2.7 Ensayo <i>small punch</i> (SP) en compósitos con matriz Al-Cu.....	26
2.8 Propiedades termofísicas de compósitos TiB <sub>2</sub> /Al .....	30
<i>2.8.1 Coeficiente de expansión térmica</i> .....	30
<i>2.8.2 Conductividad térmica de Al, Cu, Al-Cu y TiB<sub>2</sub></i> .....	36
2.9 Impacto de la temperatura en la resistividad eléctrica y coeficiente Seebeck.....	42
CAPITULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	49
3.1 Materiales .....	49
<i>3.1.1 Caracterización micro estructural de las materias primas</i> .....	49
3.2 Fabricación del compósito.....	50
<i>3.2.1 Preparación de preformas de TiB<sub>2</sub></i> .....	50
<i>3.2.2 Presinterización de preformas de TiB<sub>2</sub></i> .....	50
<i>3.2.3 Fabricación de la aleación Al-4Cu</i> .....	51
<i>3.2.4 Infiltración del compósito TiB<sub>2</sub>/Al-4Cu</i> .....	51
3.3 Tratamiento térmico .....	52
3.4 Caracterización física y micro estructural del compósito TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu.....	53
3.5 Resistencia a la tracción por micropunzado de muestras pequeñas <i>small punch test</i> .....	53
3.6 Determinación de propiedades térmicas.....	54
<i>3.6.1 Coeficiente de expansión térmica</i> .....	54
<i>3.6.2 Conductividad térmica</i> .....	54

3.7 Determinación de propiedades termoeléctricas.....	55
CAPITULO IV. RESULTADOS .....	57
4.1 Caracterización de materiales precursores .....	57
4.1.1 Difracción de rayos X de los metales base.....	57
4.1.2 Caracterización micro estructural de la aleación matriz Al-4Cu.....	58
4.1.3 Caracterización micro estructural de las partículas TiB <sub>2</sub> .....	62
4.2 Caracterización de las preformas de TiB <sub>2</sub> .....	64
4.3 Caracterización física y micro estructural del compuesto infiltrado TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu.....	66
4.4 Efecto del tratamiento térmico sobre la microestructura del compuesto .....	71
4.5 Efecto del tratamiento térmico sobre las propiedades mecánicas del compuesto.....	81
4.5.1 Impacto del TT-T6 en la dureza y módulos elástico y de corte.....	81
4.5.2 Impacto del TT-T6 en la resistencia a la tracción medida a través de ensayos SPT.....	84
4.5.3 Estudio de la fractura producida por los ensayos SP .....	90
4.6 Impacto del tratamiento térmico sobre las propiedades termoeléctricas del compuesto .....	92
4.6.1 Efecto del TT-T6 sobre la resistividad eléctrica en función de la temperatura .....	92
4.6.2 Efecto del TT-T6 sobre el coeficiente Seebeck en función de la temperatura.....	93
4.7 Impacto del tratamiento térmico sobre las propiedades termofísicas del compuesto .....	96
4.7.1 Efecto del TT-T6 sobre la conductividad térmica de compósitos .....	96
4.7.2 Efecto del TT-T6 sobre el coeficiente de expansión térmica de compósitos .....	99
CAPITULO V. CONCLUSIONES .....	102
5.1 Recomendaciones y trabajo a futuro .....	104
REFERENCIAS .....	105

## ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> Diagrama de fases Al-Cu .....	9
<b>Figura 2.2</b> Proceso de fabricación de compósitos por infiltración espontánea .....	15
<b>Figura 2.3</b> a) Dureza de los compósitos fabricados. b) Tasa de desgaste de los compósitos en función de la carga normal aplicada. ....	17
<b>Figura 2.4</b> Microestructuras as-cast. (a) aleación Al-6Cu-0.2Mg-1Mn pura. Compósitos con contenido de TiB <sub>2</sub> de: (b) 1 %peso, (c) 3 %peso, (d) 5 %peso .....	18
<b>Figura 2.5</b> Microestructuras después del solubilizado. (a) aleación Al-6Cu-0.2Mg-1Mn pura, y compósitos con contenido de TiB <sub>2</sub> de (b) 1 %peso, (c) 3 %peso, (d) 5 %peso.....	18
<b>Figura 2.6</b> Curvas de tiempo de envejecido (h) vs. dureza (HV) a 170°C para diferentes porcentajes de TiB <sub>2</sub> en los compósitos .....	19
<b>Figura 2.7</b> Dureza vs. tiempo de envejecido en compósitos in-situ de TiB <sub>2</sub> base Al-4Cu.....	20
<b>Figura 2.8</b> Dureza de compósitos Al-4Cu/TiB <sub>2</sub> en función del tiempo de envejecido .....	21
<b>Figura 2.9</b> Relación del tamaño de grano del $\alpha$ -Al con el incremento de TiB <sub>2</sub> en compósitos Al-4Cu/TiB <sub>2</sub> .....	22
<b>Figura 2.10</b> Tamaño de las agujas de Si en la matriz con respecto a la concentración de TiB <sub>2</sub> en el compósito .....	24
<b>Figura 2.11</b> Dureza de lo compósitos con el tiempo de envejecido .....	25
<b>Figura 2.12</b> Métodos para determinar la transición elástica-plástica en un ensayo <i>SP</i> .....	27
<b>Figura 2.13</b> Esquema típico de un ensayo <i>SP</i> .....	27
<b>Figura 2.14</b> Curva típica fuerza vs. deflexión para un ensayo <i>SP</i> en un material dúctil. Los números romanos indican las diferentes zonas de la curva.....	29
<b>Figura 2.15</b> Coeficiente de expansión térmica con respecto a la temperatura para compósitos Al/TiB <sub>2</sub> con diferente contenido de TiB <sub>2</sub> . a) 10%. b) 15%. c) 20%. d) 25%. .....	31
<b>Figura 2.16</b> Relación de los parámetros de red de un cristal de TiB <sub>2</sub> con la temperatura .....	32
<b>Figura 2.17</b> Coeficiente de expansión térmica con respecto a la temperatura medido durante el primer ciclo de calentamiento tanto para el Al puro como para los cuatro compósitos Al-TiB <sub>2</sub> .....	33
<b>Figura 2.18</b> Coeficiente de expansión térmica con respecto a la temperatura medido durante el primer ciclo de enfriamiento tanto para el Al puro como para los cuatro compósitos Al-TiB <sub>2</sub> .....	34
<b>Figura 2.19</b> Variación de la conductividad térmica con la temperatura para aleaciones Al-Cu ..	37
<b>Figura 2.20</b> Variaciones de la conductividad térmica con el porcentaje de Cu en aleaciones Al-Cu, medido a diferentes temperaturas.....	37
<b>Figura 2.21</b> Microestructura de las aleaciones recocidas a) Al-3Cu, b) Al-15Cu, c) Al-20Si.....	38
<b>Figura 2.22</b> Variación de la conductividad térmica de: a) Al puro y b) Cu puro, con respecto a la temperatura .....	38
<b>Figura 2.23</b> Conductividad térmica vs. temperatura para muestras de aleaciones con contenidos ricos de Al.....	39
<b>Figura 2.24</b> Conductividad térmica ( <i>k</i> ) de aleaciones Al-Cu. ....	40
<b>Figura 2.25</b> Variación de la conductividad térmica vs. temperatura de polvos sinterizados de TiB <sub>2</sub> de alta pureza.....	41

<b>Figura 2.26</b> Comparación de conductividad térmica vs. temperatura de los dos compósitos fabricados .....	42
<b>Figura 2.27</b> Resistividad eléctrica del TiB <sub>2</sub> en función de la temperatura .....	43
<b>Figura 2.28</b> Coeficiente Seebeck de compósitos cerámico-cerámico en una matriz de B <sub>4</sub> C con 0, 12.5 y 24.5 %volumen de TiB <sub>2</sub> en función de la temperatura.....	44
<b>Figura 2.29</b> a) Variación del coeficiente Seebeck con la temperatura para Al 99.999%. b) Variación del coeficiente Seebeck con la temperatura para Cu 99.999%.....	45
<b>Figura 2.30</b> Representación esquemática de una celda de un compósito reforzado con partículas .....	46
<b>Figura 2.31</b> a) Resistividad eléctrica de compósitos reforzados por fibras de molibdeno Mo <sub>f</sub> /Al y acero inoxidable SS <sub>f</sub> /Al. b) Compósitos SiC/Ag con diferentes porcentajes de refuerzo (puntos experimentales (E), modelo teórico (T)) .....	47
<b>Figura 2.32</b> Variación de la resistividad eléctrica con la temperatura de los compósitos.....	48
<b>Figura 3.1</b> Equipo para realizar el ensayo <i>small punch</i> .....	54
<b>Figura 3.2</b> Esquema de funcionamiento de la técnica LFA .....	55
<b>Figura 3.3</b> Principio de funcionamiento del equipo <i>ULVAC Zem-3</i> .....	56
<b>Figura 4.1</b> Patrón de DRX del aluminio A1100 utilizado para fabricar la aleación matriz .....	57
<b>Figura 4.2</b> Patrón de DRX del cobre electrolítico 99.99% utilizado para fabricar la aleación matriz .....	58
<b>Figura 4.3</b> Patrón DRX de la aleación Al-4Cu.....	59
<b>Figura 4.4</b> Micrografías MEB de la aleación a 500x. a) Detalle de la microestructura de la aleación. b) Identificación de los puntos donde se realizaron análisis de composición EDS.....	60
<b>Figura 4.5</b> Espectro EDS correspondiente al punto 1 de la Figura 4.4b).....	61
<b>Figura 4.6</b> Espectro EDS correspondiente al punto 2 de la Figura 4.4b).....	61
<b>Figura 4.7</b> Mapeo de distribución de elementos, correspondiente a imagen de la aleación Al-4Cu de la Figura 4.4b. a) Mapeo combinado, Al y Cu. b) Mapeo de Al. c) Mapeo de Cu.....	62
<b>Figura 4.8</b> Micrografías MEB del polvo de TiB <sub>2</sub> . a) Imagen con señalización de tamaño de partículas, 1000x. b) Imagen 5000x.....	63
<b>Figura 4.9</b> Distribución de tamaños de partícula vs. % volumen de la muestra de polvo de TiB <sub>2</sub> . .....	63
<b>Figura 4.10</b> Patrón DRX del polvo TiB <sub>2</sub> empleado como refuerzo .....	64
<b>Figura 4.11</b> Curva de compresibilidad para las preformas de TiB <sub>2</sub> .....	65
<b>Figura 4.12</b> Micrografía MEB por electrones secundarios de la preforma sinterizada de TiB <sub>2</sub> ..	65
<b>Figura 4.13</b> Patrón DRX del compósito infiltrado TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu.....	66
<b>Figura 4.14</b> Micrografías MEB del compósito infiltrado TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu. La figura b) muestra ubicaciones donde se realizaron micro análisis químicos por EDS. ....	67
<b>Figura 4.15</b> Patrón EDS de la zona (1) en Figura 4.14b), correspondiente a fase de refuerzo TiB <sub>2</sub> . .....	68
<b>Figura 4.16</b> Patrón EDS de la zona (2) en Figura 4.15b, correspondiente a fase $\theta$ CuAl <sub>2</sub> .....	68
<b>Figura 4.17</b> Patrón EDS de la zona (3) en Figura 4.15b, correspondiente a solución sólida Al-Cu .....	69
<b>Figura 4.18</b> a) Distribución elemental por EDS en compósito TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu, b) distribución del Al, c) distribución del Cu, d) distribución del Ti .....	70
<b>Figura 4.19</b> Comparación entre las propiedades físicas del compósito y la aleación .....	71
<b>Figura 4.20</b> Superposición de patrones de DRX para la muestra solubilizada y los 5 tiempos de envejecido.....	72
<b>Figura 4.21</b> Análisis EDS del compósito solubilizado a) mapeo químico, b) contraste del Cu... ..	73

<b>Figura 4.22</b> Análisis <i>line scan</i> en dos regiones del compuesto TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu solubilizado.....	73
<b>Figura 4.23</b> Microanálisis EDS en un precipitado del compuesto TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu solubilizado.....	74
<b>Figura 4.24</b> Sección isotérmica del diagrama ternario Al-Cu-Zr a 500 °C .....	74
<b>Figura 4.25</b> a) Mapeo elemental en compuesto TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu envejecido 2 h. b) Contraste de Cu .....	75
<b>Figura 4.26</b> Microanálisis EDS característico de precipitados $\theta$ CuAl <sub>2</sub> en el compuesto TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu a 2 h de envejecido.....	75
<b>Figura 4.27</b> Análisis <i>line scan</i> en una región del compuesto TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu envejecido por 4 h....	76
<b>Figura 4.28</b> Mapeo elemental de compuesto TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu envejecido a 4 h. b) Contraste de Cu	77
<b>Figura 4.29</b> Microanálisis cuantitativo EDS de los precipitados $\theta$ CuAl <sub>2</sub> presentes en el compuesto TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu envejecido por 4 h.....	77
<b>Figura 4.30</b> Diagrama ternario Al-Cu-Fe.....	78
<b>Figura 4.31</b> a) Mapeo elemental de compuesto TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu envejecido 6 h. b) Contraste de Cu. ....	78
<b>Figura 4.32</b> Análisis <i>line scan</i> en una región del compuesto TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu envejecido por 6 h....	79
<b>Figura 4.33</b> a) Mapeo elemental de compuesto TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu envejecido a 8 h. b) Contraste de Cu .....	79
<b>Figura 4.34</b> a) Análisis puntuales del compuesto a 8 h de envejecido b) Contraste de Cu.....	80
<b>Figura 4.35</b> a) Análisis <i>line scan</i> en una región del compuesto TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu envejecido por 10 h. b) Espectro EDS y análisis cuantitativo de la fase precipitada.....	80
<b>Figura 4.36</b> Evolución de la dureza del compuesto TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu con el tiempo de envejecido... ..	82
<b>Figura 4.37</b> Evolución del módulo elástico (E) y de corte (G) del compuesto TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu con el tiempo de envejecido .....	84
<b>Figura 4.38</b> Curvas <i>SPT</i> de carga aplicada vs. desplazamiento para las muestras testigo y aleación fundida Al-4Cu. a) Al (99.9%). b) Cu (99.99%). c) Acero 1020. d) Matriz Al-4Cu.....	85
<b>Figura 4.39</b> Curvas <i>SPT</i> de carga aplicada vs. desplazamiento para la aleación y compósitos. a) Matriz Al-4Cu. b) TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu sin tratamiento. c) TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu con solubilizado. d) TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu envejecido 2h. e) TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu envejecido 8h. f) TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu envejecido 10h .....	87
<b>Figura 4.40</b> Evolución de la resistencia máxima a la tracción por <i>SPT</i> .....	89
<b>Figura 4.41</b> a) Disco expulsado en ensayo <i>SPT</i> de la muestra matriz Al-4Cu. b) Detalle de fractura dúctil en una región del área efectiva fracturada.....	90
<b>Figura 4.42</b> a) Disco de fractura de compuesto TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu sin tratamiento térmico; b) detalle de área expuesta de fractura. c) Disco de fractura de compuesto TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu solubilizado; d) detalle de área expuesta de fractura. e) Disco de fractura de compuesto TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu envejecido a 8h; f) detalle de área expuesta de fractura.....	91
<b>Figura 4.43</b> Resistividad eléctrica en función de la temperatura para muestras de aleación matriz Al-4Cu y compósitos TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu sin y con tratamiento térmico .....	92
<b>Figura 4.44</b> Coeficiente Seebeck de la aleación matriz Al-4Cu y los compósitos TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu con y sin tratamiento térmico, en función de la temperatura .....	94
<b>Figura 4.45</b> Factor de mérito ( <i>zT</i> ) con respecto a la temperatura.....	95
<b>Figura 4.46</b> Conductividad térmica de la aleación matriz Al-4Cu y los compósitos TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu con y sin tratamiento térmico, en función de la temperatura.....	97
<b>Figura 4.47</b> Comparación de la conductividad térmica obtenida experimentalmente vs obtenida a partir del modelo de Maxwell.....	98

<b>Figura 4.48</b> Coeficiente de expansión térmica de los compósitos sin y con tratamiento térmico .....	100
<b>Figura 4.49</b> Comparación de las curvas de dilatación de la matriz de aleación, compósitos sin tratamiento y compósitos tratados térmicamente .....	101
<b>Tabla 2.1</b> Principales propiedades físicas del TiB <sub>2</sub> .....	10
<b>Tabla 2.2</b> Propiedades de los compósitos Al-Cu/TiB <sub>2</sub> por González-Fernández.....	13
<b>Tabla 2.3</b> Composición de compósitos infiltrados por cálculos termodinámicos en el equilibrio mediante FactSage desde 1000°C a 25°C .....	14
<b>Tabla 2.4</b> Propiedades mecánicas de los compósitos de TiB <sub>2</sub> base Al-4Cu.....	21
<b>Tabla 2.5</b> Propiedades mecánicas de los compósitos Al-4Cu/TiB <sub>2</sub> .....	23
<b>Tabla 2.6</b> Propiedades mecánicas de los compósitos A356/TiB <sub>2</sub> .....	25
<b>Tabla 2.7</b> Valores experimentales y teóricos del CET (C <sup>-1</sup> ).....	35
<b>Tabla 2.8</b> CET de los compósitos en un rango de 25 a 350°C .....	36
<b>Tabla 3.1</b> Condiciones de tratamiento térmico del compósito TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu.....	52
<b>Tabla 4.1</b> Composición química de la aleación .....	58
<b>Tabla 4.2</b> Propiedades físicas de una aleación Al-4Cu.....	59
<b>Tabla 4.3</b> Cuantificación elemental de fases correspondientes a espectros EDS.....	61
<b>Tabla 4.4</b> Propiedades físicas y mecánicas del compósito TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu y aleación matriz Al-4Cu .....	71
<b>Tabla 4.5</b> Evolución de la dureza (HV) del compósito durante el tratamiento térmico .....	81
<b>Tabla 4.6</b> Evolución del módulo elástico y de corte del compósito con el tratamiento térmico ..	83
<b>Tabla 4.7</b> Calculo de la constante de correlación <i>SPT</i> a ensayo de tracción estándar.....	86
<b>Tabla 4.8</b> Resistencia a la tracción de compósitos TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu determinada por <i>SPT</i> .....	88
<b>Tabla 4.9</b> Resistencia a la fluencia de compósitos TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu determinada por <i>SPT</i> .....	89
<b>Tabla 4.10</b> Coeficientes de expansión térmica en compósitos en el rango 25-350°C.....	99

## GLOSARIO DE TÉRMINOS

MMC	Metal Matrix Composite
$\eta$	Viscosidad
$\sigma_y$	Esfuerzo de Fluencia
El.	Elongación
<i>SPT</i>	Small Punch Test
SP	Small Punch
$\tau_{max}$	Resistencia máxima a la tracción
$\tau_{sy}$	Resistencia de cedencia al corte efectiva
$\tau_{sm}$	Resistencia máxima de corte efectiva
$P_{sy,sm}$	Carga apropiada
$r$	Radio de perforación
$t$	Espesor del espécimen
$\tau$	Resistencia a la tracción
$C$	Constante de correlación
<i>ECAP</i>	<i>Equal Channel Angular Pressing</i>
CET	Coefficiente De Expansión Térmica
$\alpha$	Coefficiente de expansión térmica
$K$	Módulo de compresibilidad
$G$	Módulo de corte
$E$	Módulo elástico

$k$	Conductividad térmica
$\rho$	Resistividad eléctrica
$D_p$	Ancho de cada octavo de la celda del compuesto
$v_p$	Fracción volumétrica de partículas de refuerzo
$R$	Constante de celda
Sol.	Solubilizado
Env.	Envejecido
S/T	Sin Tratamiento
S.D.	Desviación estándar
$zT$	Factor de mérito
$S$	Coefficiente Seebeck

## RESUMEN

Los materiales compósitos base aleaciones de Al poseen propiedades físicas notablemente superiores a su matriz monolítica además de mostrar excelente respuesta al endurecimiento por envejecido, lo que les hace atractivos para gran cantidad de aplicaciones industriales y científicas. La presente investigación comprende la síntesis de un compósito particulado  $\text{TiB}_2/\text{Al-4Cu}$  con 50 %volumen de refuerzo, fabricado por infiltración líquida sin presión externa de preformas porosas presinterizadas. La aleación binaria fue fabricada por fundición en horno de inducción al vacío. La caracterización micro estructural del compósito muestra un material isotrópico, con partículas homogéneamente dispersas y porosidad residual  $<1\%$ . La densidad del compósito es  $3.708 \text{ g/cm}^3$ , 20% mayor que la matriz, mientras que su dureza y módulo elástico lo son en 250% y 175% respectivamente. El compósito se trató térmicamente bajo el estándar T6 para aleaciones comerciales de aluminio, con tiempos de envejecido de 2 a 10h. Se encontró la mejor dispersión y tamaño de precipitados fase  $\theta$  ( $\text{CuAl}_2$ ) e impurezas de Fe, o bien la posible fase ternaria de  $\text{FeCu}_2\text{Al}_7$ , a 8h de envejecido, reduciendo sus propiedades a las 10h por efectos de sobre envejecido. En general, el  $\text{TiB}_2$  mejora notablemente todas las propiedades mecánicas de la aleación, especialmente en las muestras envejecidas, más el efecto del tratamiento es discreto en las propiedades termofísicas y termoeléctricas. De esta forma, la dureza, módulo elástico y resistencia a la tracción, medida indirectamente por la técnica de micropunzado de muestras pequeñas *small punch test (SPT)*, coincidió ser mayor para 8h de envejecido, presentando una fractura preferentemente dúctil-frágil. Respecto a la resistividad eléctrica del compósito, ésta aumenta con la temperatura al incrementar el movimiento de los átomos en el metal, aunado a la contribución de la fase cerámica cuya resistividad incrementa con la temperatura por dispersión de fonones. Contrario a la conducta del metal puro, la conductividad térmica del compósito disminuye con la temperatura por la presencia del refuerzo cerámico, además que el incremento de fase precipitada  $\theta$  a mayor tiempo de envejecido, favorece la disminución de la conductividad. El tratamiento térmico no tiene un efecto significativo en la dilatación térmica de los compósitos, teniendo estos valores de coeficiente de expansión térmica de  $1.30\text{E-}5$  a  $1.38\text{E-}5 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , valores menores en más de 85% a la expansión térmica de la matriz Al-4Cu.

**MATERIALES COMPUESTOS, INFILTRACIÓN SIN PRESIÓN, PROPIEDADES TERMOFÍSICAS, PROPIEDADES TERMOELECTRICAS, MATERIALES LIGEROS.**

## ABSTRACT

Aluminum alloy base composite materials develop physical properties markedly superior to their monolithic matrix, in addition to showing excellent response to heat treatment hardening, which makes them attractive for a wide range of industrial and scientific applications. The present investigation includes the synthesis of a TiB<sub>2</sub>/Al-4Cu particulate composite with 50 vol.% of reinforcement by liquid infiltration without external pressure of pre-sintered ceramic porous preforms. The binary alloy was manufactured by melting in a vacuum induction furnace. The microstructural characterization of the composite shows an isotropic material, with homogeneously dispersed particles and residual porosity of less than 1%. The density of the composite is 3.708 g/cm<sup>3</sup>, only 20% higher than the alloy, while the hardness and elastic modulus are approximately 250% and 175% higher, respectively. Heat treatments based on the T6 standard for commercial aluminum alloys were carried out, with the aging time varying from 2 to 10h. The best dispersion and size of precipitates phase  $\theta$  CuAl<sub>2</sub> and impurities of Fe, or the possible ternary phase FeCu<sub>2</sub>Al<sub>7</sub>, were found in composites aged at 8h, reducing their properties at 10h of treatment due to over-aging effects. In general, the TiB<sub>2</sub> reinforcement significantly improves all the mechanical properties of the alloy, especially that of the heat-treated samples, but the treatment effect is discrete in the thermophysical and thermoelectric properties. In this way, the hardness, elastic modulus and tensile strength, measured indirectly by the small punch test SPT, coincided to be greater for 8h of aging, with a preferably ductile-fragile fracture mode. Regarding the electrical resistivity of the compound, it increases with temperature by increasing the movement of atoms in the metal, coupled with the contribution of the ceramic phase whose resistivity increases with the temperature by dispersion of phonons. Contrary to the behavior of pure Al-4Cu, the thermal conductivity of the composite decreases with the temperature due to the presence of the refractory ceramic phase, in addition that the increase in the precipitated phase at a longer time of aging, favors the decrease in conductivity. The heat treatment does not have a significant effect on the thermal expansion of the composites, showing thermal expansion coefficients from 1.30E-5 to 1.38E-5°C<sup>-1</sup>, values lower by 85% compared to the Al-4Cu matrix.

## CAPITULO I. INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos de matriz metálica (MMCs) se componen de una fase continua metálica llamada matriz, la cual es reforzada por un material distinto a esta, el cual se distribuye de forma homogénea por la matriz formando una fase dispersa y otorgándole propiedades mecánicas y/o funcionales superiores que no se podrían lograr en el material monolítico. Los refuerzos del tipo cerámico son apreciados por su gran dureza y alto punto de fusión, estos se integran a la matriz metálica en forma de partículas, fibras y fibras cortas o whiskers, mediante procesos de fabricación por fundición, infiltración, pulvimetalurgia o prensado isostático en caliente proveyéndole una mayor dureza, resistencia a la tensión, bajo coeficiente de expansión térmica etc.

Los MMC de matriz de aleaciones de aluminio han ganado atención en años recientes debido a su baja densidad y buenas propiedades mecánicas, especialmente aquellas compuestas por los sistemas ternarios Al-Cu-Mg y Zn-Mg-Cu o aquellas de las series 2XXX, 6XXX y 7XXX, las cuales, además, responden bien a tratamientos térmicos de endurecimiento por envejecido. Con respecto a la morfología del refuerzo, se suele elegir partículas sobre fibras, debido a que las propiedades de estas últimas suelen ser anisotrópicas, varían con la dirección en la cual se midan, por lo que un refuerzo bien distribuido de partículas en la matriz, nos asegura la menor variación de las propiedades del compuesto.

El  $TiB_2$ , es un material cerámico de alta dureza, buena estabilidad térmica y relativamente baja densidad, el cual ha sido utilizado en varios trabajos recientes como refuerzo en MMCs de aleaciones de Al, mejorando con esto su resistencia a la tensión, dureza, propiedades termofísicas entre otras. Considerando la investigación previa, este material representa una buena opción a futuro para la fabricación de compuestos de compósitos de matriz de aleaciones de Al, pudiendo llegar a reemplazarlas en amplia variedad de aplicaciones, sobre todo en aquellas donde se requiere de un material estructural y/o funcional que provea una buena resistencia a la tensión y bajo coeficiente de expansión térmica conservando una baja densidad.

En el grupo de trabajo del Laboratorio de Materiales Compuestos del IIMM, se ha realizado un estudio previo que incorpora al  $TiB_2$  como refuerzo en matrices metálicas aleaciones Al-Cu,

investigando su microestructura, propiedades mecánicas y coeficiente de expansión térmica. En el presente trabajo se estudia la elaboración de un compuesto de matriz metálica por infiltración sin presión de la aleación Al-4Cu en partículas de TiB<sub>2</sub>. Se pretende obtener un compuesto TiB<sub>2</sub>/Al-4Cu con alto volumen de fase de refuerzo distribuida homogéneamente, que proporcione baja densidad, mayor dureza y resistencia a la tensión, así como un coeficiente de expansión térmica bajo.

El Capítulo 1 de la Tesis presenta la justificación y alcance del proyecto. En el Capítulo 2 se describe la aplicación del método de infiltración sin presión en la obtención de compósitos metal-cerámico, fenómenos presentes y avances recientes en compósitos de TiB<sub>2</sub> y Al-Cu, así como el estudio de sus propiedades mecánicas, termofísicas y termoeléctricas y el uso y efecto de tratamientos térmicos sobre estos y sus propiedades. Adicionalmente se describe de manera general los principios del ensayo *small punch* y su aplicación en la determinación de propiedades mecánicas de MMCs. El Capítulo 3 describe las técnicas experimentales de síntesis y caracterización micro estructural del compuesto, el tratamiento térmico utilizado y las técnicas para determinar el efecto de este sobre las propiedades mecánicas, termofísicas y termoeléctricas del compuesto. Los Capítulos 4 y 5 de resultados y discusión y conclusiones, resumen los resultados y fenómenos en la obtención y caracterización micro estructural del compuesto TiB<sub>2</sub>/Al-4Cu y el efecto que tiene el tratamiento térmico sobre su microestructura, dureza, resistencia a la tensión, eficiencia termoeléctrica y propiedades termofísicas.

El presente trabajo de Tesis representa una oportunidad de investigación del uso de materiales híbridos con buenas propiedades mecánicas y funcionales, como es el caso del compuesto reforzado discontinuamente TiB<sub>2</sub>/Al-4Cu.

## 1.1 Justificación

Es bien conocido que las aleaciones Al-Cu presentan notables propiedades específicas, como es el caso de las propiedades mecánicas y térmicas, además de responder favorablemente a tratamientos térmicos de solubilizado y envejecido que mejoran notablemente su dureza. El amplio rango de aleaciones Al-Cu que se producen comercialmente, cuyo contenido en peso de cobre varía de 1% a 6% aproximadamente, encuentran aplicación en una amplia gama de industrias, particularmente en la industria aeroespacial, donde sus propiedades térmicas y mecánicas son muy apreciadas.

El trabajo reportado en el sistema Al-Cu-TiB<sub>2</sub> es escaso, mostrando que la adición de partículas reforzantes de TiB<sub>2</sub> a aleaciones binarias Al-Cu incrementa notablemente la dureza de la matriz. Sin embargo, existe poca información de la respuesta del sistema compuesto a la aplicación de tratamientos térmicos de solubilizado y envejecido, siendo éste un campo de interés para efectuar investigación básica que genere información para mejorar e implementar aplicaciones de estos compósitos en áreas que favorezcan el avance tecnológico, incluyendo y más allá, de los usos actuales de compósitos particulados base aluminio en el campo de la exploración espacial y la industria electrónica e informática.

Partiendo de los resultados obtenidos previamente en el Laboratorio de Materiales Compuestos del IIMM por González Fernández [1], quien demuestra la posibilidad de fabricar compósitos de aleación Al-Cu con contenidos entre 2 al 8% peso en Cu, y contenido de refuerzo de 50% volumen de TiB<sub>2</sub> por infiltración líquida sin presión, con una mejora notable de sus propiedades mecánicas y disminución de su expansión térmica con respecto a la matriz sin reforzar; el presente trabajo pretende evaluar la mejora de las propiedades mecánicas por efecto de una serie de tratamientos térmicos basados en el estándar T6 para aleaciones comerciales de aluminio, cuando se trabaja el compuesto TiB<sub>2</sub>/Al-4Cu, además de dilucidar el efecto sobre las propiedades termofísicas y termoeléctricas.

## 1.2 Objetivos

### 1.2.1 *Objetivo general*

Evaluar el efecto del tratamiento térmico en las propiedades mecánicas a la tracción del compuesto TiB<sub>2</sub>/Al-4Cu a través de ensayos *small punch* de micropunzado en probetas miniatura, y la respuesta de sus propiedades termofísicas, termoeléctricas y su relación con la micro estructura.

### 1.2.2 *Objetivos específicos*

- Obtener un material compuesto de matriz Al-4Cu reforzado discontinuamente con 50% volumen de partículas de TiB<sub>2</sub> mediante la técnica de infiltración líquida sin presión externa.
- Efectuar la caracterización física y micro estructural del compuesto.
- Aplicar un tratamiento térmico tipo T6 en el compuesto, consistente de un proceso de solubilizado y envejecido.
- Determinar el efecto del solubilizado y tiempo de envejecido sobre la dureza y módulos elástico y de corte del compuesto, así como sobre sus propiedades termofísicas y termoeléctricas.
- Evaluar la resistencia mecánica a la tracción de los compósitos, con y sin tratamiento térmico, a través de la técnica *small punch* de micropunzado en probetas miniatura.

### **1.3 Hipótesis**

La buena mojabilidad del aluminio y sus aleaciones con el cerámico  $TiB_2$  permitirá obtener compósitos  $TiB_2/Al-4Cu$  con buena adhesión del refuerzo a la matriz. La respuesta favorable del binario Al-Cu al tratamiento térmico, puede dar paso a propiedades mecánicas, termofísicas y termoeléctricas mejoradas por modificación de la estructura cristalina. El tratamiento térmico del compósito  $TiB_2/Al-4Cu$  mejorará su resistencia a la tracción por el reforzamiento in-situ de precipitados  $CuAl_2$ , además de la propia acción reforzante del  $TiB_2$  y su función como nucleador, modificando el tamaño de grano de la fase metálica durante el envejecido, lo que permitirá materiales de mayor dureza y resistencia

#### **1.4 Metas científicas**

Evaluar el efecto de las partículas de refuerzo de  $TiB_2$  y las variables tiempo y temperatura de tratamiento térmico sobre la nucleación y cinética de endurecimiento por precipitación de la matriz Al-4Cu, a través de la medición de la dureza y resistencia a la tracción de los compósitos  $TiB_2$ /Al-4Cu, con la expectativa de incrementar las propiedades al menos en 15% respecto del compuesto sin tratamiento.

Dado que no existe información en la bibliografía, se cuantificará por vez primera el impacto del tratamiento térmico sobre las propiedades termofísicas y termoeléctricas del compuesto.

## CAPITULO II. REVISIÓN Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE

El presente capítulo expone información bibliográfica relativa al uso de aleaciones Al-Cu en compósitos de matriz metálica usando  $TiB_2$  como refuerzo, así como el impacto del tratamiento térmico en las propiedades mecánicas de compósitos metal-cerámico y el uso de la técnica de punzonado de muestras pequeñas *small punch* en la evaluación mecánica de los compósitos.

### 2.1 Materiales compuestos

Los materiales compuestos son materiales que están compuestos de múltiples fases y que son elaborados por la combinación precisa de diferentes materiales para obtener un material de ingeniería con propiedades mejoradas que no son posibles de obtener en lo individual por las materias primas que lo componen. Los compósitos consisten de dos fases principales: una fase continua llamada matriz, y una fase dispersa llamada refuerzo que se integra a la matriz en forma de partículas o fibras. La fase reforzante contribuye mecánicamente con propiedades para aplicaciones estructurales; cuando su finalidad es modificar las propiedades funcionales se le denomina relleno. Tanto la fase matriz como la dispersa pueden ser de naturaleza metálica, cerámica o polimérica. Además de la matriz y el refuerzo, en un compósito siempre existe una fase adicional como interfaz de unión con propiedades y características micro estructurales propias [1].

Los materiales compósitos pueden ser diseñados y/o fabricados a la medida de las propiedades funcionales y/o estructurales que su aplicación demande, para lo cual es posible modificar los componentes en morfología, tamaño, composición química, o distribución espacial, lo que los convierte en materiales ingenieriles altamente comerciales con aplicaciones aeroespaciales, electrónicas, automovilísticas, biomédicas, entre otras. [2].

## 2.2 Materiales compuestos de matriz metálica (MMC)

Los materiales compuestos de matriz metálica son aquellos en los que la fase matriz es un metal puro o aleación metálica, a la cual se adiciona un material normalmente duro en forma de fibras o partículas, que actúa como refuerzo o relleno. Este tipo de compósitos se fabrica por una amplia variedad de procedimientos. Cuando la matriz metálica llega a ser líquida en algún momento del procesamiento, las técnicas se conocen como de estado líquido, entre las cuales destacan las siguientes.

- *Stir casting (fundición con dispersión)*. En la técnica una matriz de metal fundido es contenida en un recipiente con agitación continua al cual se adiciona el material de refuerzo que, por lo regular está en forma de partículas. La agitación constante asegura la distribución adecuada del refuerzo una vez que el material MMC solidifica.
- *Squeeze casting (infiltración por compresión)*. Es una técnica de infiltración de metal líquido donde se aplica presión externa a través de un sistema mecánico que obliga al metal fundido a penetrar una preforma porosa del material de refuerzo. Cuando la presión se ejerce con un gas a presión, la técnica se denomina *pressure casting (infiltración por presión de gas)*.
- *Spray co-deposition (co-depositación por rociado)*. La técnica utiliza un atomizador que rocía o atomiza una mezcla de matriz del metal fundido junto con partículas de material cerámico de refuerzo. La mezcla compuesta se consolida posteriormente como MMC mediante técnicas de prensado en caliente, forja, extrusión, y otras.
- *Infiltración líquida*. Esta técnica consiste en la infiltración de la matriz de metal líquido al interior de una preforma porosa compuesta por partículas o fibras del material de refuerzo. La infiltración sucede en sistemas matriz-refuerzo de buena mojabilidad, únicamente por acción capilar sin necesidad de aplicación de presión.
- *Procesos in-situ*. Procedimiento acompañado de reacción química en donde la fase de refuerzo es producida in-situ dentro de la matriz, normalmente por una reacción de precipitación.



El aluminio líquido, al igual que la mayoría de los metales líquidos, tiene muy baja viscosidad, lo que favorece su uso en procesos de fundición. La dependencia de la viscosidad con la temperatura la establece la ecuación de Smithells (Ec. 2.1):

$$\eta = 0.1492e^{1984.5/T} \quad (2.1)$$

donde  $\eta$  es la viscosidad en MPa·s, y  $T$  es la temperatura en K. La adición de partículas cerámicas o inclusiones eleva muy rápidamente la viscosidad del aluminio fundido, lo que tiene implicaciones importantes en el procesamiento de materiales compósitos en estado líquido [7].

#### 2.4 TiB<sub>2</sub> como refuerzo en MMCs

El TiB<sub>2</sub> es un material cerámico de alta dureza y el más estable de los compuestos titanio-boro. No se forma de manera natural, pero puede ser sintetizado en forma de polvos por la reducción carbotérmica de TiO<sub>2</sub> y B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El TiB<sub>2</sub> policristalino altamente densificado se produce por métodos que incluyen el sinterizado sin presión, compactación en caliente, prensado isostático en caliente, compactación dinámica y sinterizado por microondas. La Tabla 2.1 muestra las propiedades físicas más importantes del TiB<sub>2</sub>. Como la mayoría de los materiales de fuerte comportamiento covalente, el TiB<sub>2</sub> tiene bajas tasas de auto difusión, lo que resulta en un elevado punto de fusión (3325°C), por lo que el proceso de sinterizado sin ayuda de presión requiere de una alta temperatura, no menor a 2000°C. Este proceso puede proveer un alto nivel de densificación, sin embargo, la temperatura requerida y el hecho de que el grano crece con el aumento de la temperatura, lo hace en muchos casos inviable.

**Tabla 2.1** Principales propiedades físicas del TiB<sub>2</sub> [8].

Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Punto de fusión (°C)	Dureza (HV)	Módulo elástico (GPa)	Conductividad térmica (W/mK)	Coefficiente de expansión térmica (°C <sup>-1</sup> )
4.52	2970	3155	510-575	25	$8.1 \times 10^{-6}$

Para mitigar el crecimiento de grano y consecuentemente evitar la formación de esfuerzos residuales, posibles micro fracturas al enfriar y disminuir la temperatura de sinterizado requerida,

así como aumentar el grado de densificación, se emplean aditivos que promueven la formación de fase líquida durante el sinterizado, lo que incluye adiciones de Cr, CrB<sub>2</sub>, C, Ni, NiB y Fe. En tal caso, la solubilidad del TiB<sub>2</sub> con porcentajes de aditivos de 1% a 10% ayuda a promover la sinterización a temperaturas de 1700°C a 1800°C, en tiempos de 1 h aproximadamente. Por otro lado, si se utiliza un proceso con ayuda de presión y temperatura (prensado en caliente), sumado a la ayuda de Ni o Fe líquidos, se puede lograr el sinterizado del TiB<sub>2</sub> con un alto grado de densificación, a una temperatura de 1425°C en un tiempo de 2 h a 8 h [8].

La conducta de sinterización del TiB<sub>2</sub> es importante para el presente trabajo de investigación, pues al ser el compósito TiB<sub>2</sub>/Al-4Cu infiltrado por la aleación líquida en un preformado poroso presinterizado, se requiere conocer de su conducta de densificación, a propósito de generar un preformado poroso a partir de partículas cerámicas que formen un esqueleto fuerte. Existen reportes que indican que en un consolidado de TiB<sub>2</sub> en contacto con aluminio líquido, a pesar de la baja solubilidad del TiB<sub>2</sub> en Al, el metal puede infiltrarse a través de los límites de grano del material, lo que provoca un ablandamiento de la estructura del TiB<sub>2</sub> debido a la excelente mojabilidad del Al en TiB<sub>2</sub> y a que los procesos de difusión en ambos materiales son relativamente rápidos [1].

Se ha encontrado que sustratos densos de TiB<sub>2</sub> sinterizados por prensado en caliente son completamente mojados por aluminio líquido, mostrando un ángulo de contacto de cero entre aluminio líquido y las partículas de TiB<sub>2</sub>, utilizando en ese caso criolita como fundente a 980°C. El buen mojado del sistema metal-cerámico es importante y favorece la fabricación de compósitos de aleaciones-Al/TiB<sub>2</sub> por el proceso de infiltración [9].

## **2.5 Compósitos Al-Cu/TiB<sub>2</sub>**

Los compósitos de matriz de aluminio son de alta demanda en los sectores de las industrias aeroespacial y automotriz, y otros más, debido a la versatilidad de sus aplicaciones, derivado de las destacables características de baja densidad, alta resistencia específica, resistencia a la corrosión y buena maquinabilidad. Las morfologías de refuerzo comúnmente utilizadas son fibras largas y cortas (*whiskers*), además de partículas; se prefiere el uso de refuerzos en forma de partículas debido a que conducen a compósitos con un costo relativamente menor, con propiedades uniformes de naturaleza isotrópica, y la habilidad de comportarse como materiales monolíticos.

De la diversidad de partículas cerámicas posibles para reforzar al aluminio, el  $TiB_2$  tiene excelente compatibilidad con el metal puro y sus aleaciones, dando como resultado compósitos de mayor dureza y resistencia al desgaste mejorada. Experimentos recientes muestran que compósitos fabricados por *stir casting* en una matriz de aluminio con 3% y 4% de Cu, y contenido de 10% y 15% de partículas de refuerzo de  $TiB_2$ , respectivamente, incrementan la dureza con respecto a su matriz en un factor de 2.5 y 2.8. No obstante, la adición de partículas resulta en una pérdida de ductilidad del 68% para el compósito de matriz Al-3Cu reforzado con 10% de  $TiB_2$  [10].

Chi y col. [11] estudiaron la resistencia al desgaste por fricción de compósitos de matriz aluminio-cobre A2024 fabricados por un método de infiltración. Los compósitos  $TiB_2/A2024$  fueron evaluados en su conducta tribológica a la fricción y el desgaste, cuando se exponen de un estado de movimiento a un estado estacionario, encontrando que para el estado estacionario domina un mecanismo de desgaste oxidativo con bajo coeficiente de fricción debido a la formación de una capa de transferencia; por el contrario, en un régimen de movimiento domina un comportamiento abrasivo debido a partículas salientes de  $TiB_2$  y la formación de ondas en la superficie del material. Adicionalmente reportan el comportamiento tribológico del compósito  $TiB_2/A2024$  sometido a fricción y desgaste por deslizamiento en seco, al cual le fueron adicionadas partículas de nitruro de boro hexagonal (h-BN), encontrando que éste podría mejorar el desempeño tribológico a bajas velocidades y cargas de deslizamiento, mejorando también la distribución de las partículas de  $TiB_2$  en la matriz [12].

Rino y col. [13] estudiaron las propiedades mecánicas y térmicas de un compósito A380/ $TiB_2$  fabricado por un proceso *in situ*, demostrando que la matriz A380 (Al:3-4% Cu) reforzada con 5% peso de  $TiB_2$ , mejora su dureza y resistencia a la tracción, disminuyendo su coeficiente de expansión térmica notablemente, si se compara con la matriz en estado puro. Mediante un proceso *squeeze casting* de infiltración por presión, Min y col. [14] reportan un alto grado de densificación para el compósito  $TiB_2/Al$  e importantes mejoras en sus propiedades mecánicas y térmicas respecto a la matriz pura. Al incrementar el contenido de partículas de 35% a 45%, encontraron que la dureza y módulo elástico del compósito incrementan en 61% y 26%, respectivamente.

En un trabajo reciente del Laboratorio de Materiales Compuestos del IIMM-UMSNH, realizado por González [8], se reporta la fabricación por infiltración sin presión de compósitos con 50% volumen de partículas de  $TiB_2$  y matrices Al-Cu con contenido de 2%, 4% y 8% Cu mostrando

que, al incrementar el contenido de cobre en la matriz de aluminio, incrementa notablemente la dureza de los compósitos y ligeramente la densidad; sin embargo, el módulo elástico y porosidad no cambia significativamente con la composición de la matriz, tal como se resume en la Tabla 2.2.

**Tabla 2.2** Propiedades de los compósitos Al-Cu/TiB<sub>2</sub> por González [1].

Compósito	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)	Dureza (HV <sub>100</sub> )	Módulo elástico (GPa)	CET (°C <sup>-1</sup> )
Al/TiB <sub>2</sub>	3.5	3.0	177.6	206	13.4 × 10 <sup>-6</sup>
Al-2%Cu/TiB <sub>2</sub>	3.6	2.4	200.7	215	12.8 × 10 <sup>-6</sup>
Al-4%Cu/TiB <sub>2</sub>	3.7	2.8	225.3	215	13.2 × 10 <sup>-6</sup>
Al-8%Cu/TiB <sub>2</sub>	3.8	2.6	249.8	216	12.8 × 10 <sup>-6</sup>

Así mismo, a través de un estudio termodinámico efectuado con la herramienta de cálculo termodinámico *FactSage 7.1* [15], se reporta la formación del compuesto intermetálico CuAl<sub>2</sub>, el cual precipita durante el proceso de solidificación de la matriz y cuya presencia se confirmó por caracterización mediante análisis de difracción de rayos X, microanálisis químicos EDS y microscopía electrónica de barrido. La Tabla 2.3 resume los productos derivados del proceso de infiltración cuando la matriz es líquida a la temperatura de 1000°C, y los productos formados en la solidificación de los compósitos en el enfriamiento de 1000°C a 25°C.

**Tabla 2.3** Composición de compósitos infiltrados por cálculos termodinámicos en el equilibrio mediante FactSage desde 1000°C a 25°C [1].

Compósito	Compósito infiltrado a 1000°C (g)	Compósito final a 25°C (g)
Al/TiB <sub>2</sub>	1.73 TiB <sub>2</sub> 1.1535 × 10 <sup>-6</sup> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.1239 × 10 <sup>-12</sup> AlB <sub>12</sub> 1.16 Al	1.73 TiB <sub>2</sub> 1.1535 × 10 <sup>-6</sup> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.1239 × 10 <sup>-12</sup> AlB <sub>12</sub> 1.16 Al
Al-2%Cu/TiB <sub>2</sub>	1.73 TiB <sub>2</sub> 1.1535 × 10 <sup>-6</sup> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.1239 × 10 <sup>-12</sup> AlB <sub>12</sub> 1.1774 Al 3.2607 × 10 <sup>-2</sup> Al <sub>9</sub> Cu <sub>11</sub>	1.73 TiB <sub>2</sub> 1.1535 × 10 <sup>-6</sup> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.1239 × 10 <sup>-12</sup> AlB <sub>12</sub> 1.1653 Al 4.4750 × 10 <sup>-2</sup> Al <sub>2</sub> Cu
Al-4%Cu/TiB <sub>2</sub>	1.73 TiB <sub>2</sub> 1.1535 × 10 <sup>-6</sup> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.1239 × 10 <sup>-12</sup> AlB <sub>12</sub> 2.3936 Al 0.1363 Al <sub>9</sub> Cu <sub>11</sub>	1.73 TiB <sub>2</sub> 1.1535 × 10 <sup>-6</sup> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.1239 × 10 <sup>-12</sup> AlB <sub>12</sub> 2.342 Al 0.18711 Al <sub>2</sub> Cu
Al-8%Cu/TiB <sub>2</sub>	1.73 TiB <sub>2</sub> 1.1535 × 10 <sup>-6</sup> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.1239 × 10 <sup>-12</sup> AlB <sub>12</sub> 2.4447 Al 0.29535 Al <sub>9</sub> Cu <sub>11</sub>	1.73 TiB <sub>2</sub> 1.1535 × 10 <sup>-6</sup> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.1239 × 10 <sup>-12</sup> AlB <sub>12</sub> 2.3347 Al 0.40534 Al <sub>2</sub> Cu

De los cálculos termodinámicos se desprende que, al incrementar el contenido de cobre en la aleación matriz, incrementa el contenido del intermetálico CuAl<sub>2</sub> precipitado. El compuesto CuAl<sub>2</sub> es un precipitado esencial en el tratamiento térmico de envejecido, que forma a aproximadamente 170°C, causando un efecto de endurecimiento de la aleación. Un tratamiento térmico adecuado es vital para mejorar las propiedades mecánicas de los compósitos a través de su correcta precipitación y dispersión en la matriz.

### 2.5.1 Infiltración sin presión de MMCs

La infiltración espontánea o infiltración sin presión es un proceso de fabricación en el que la matriz de metal fundido penetra o infiltra sin ayuda de una fuerza externa a través de los vacíos de una preforma porosa de cerámico, siempre que haya buena mojabilidad entre la fase matriz y las partículas de refuerzo [16]. Sus principales ventajas son la de lograr un compuesto con una forma casi similar a la requerida para su aplicación, la posibilidad de producir compósitos con un mayor porcentaje de refuerzo comparada con otros métodos de fabricación y lo relativamente simple del proceso. Sin embargo, sin el control adecuado la técnica puede presentar desventajas, tales como la ocurrencia de segregación entre las fases matriz y refuerzo debido a la naturaleza lenta del proceso, y la formación de óxidos u otros compuestos en la interfaz al reaccionar el metal fundido en la superficie del cerámico. El parámetro crítico que influye mayormente en la eficiencia de la infiltración es el ángulo de contacto, el cual dicta la mojabilidad entre la matriz y el refuerzo, por lo que solo si éste es  $< 90^\circ$  la matriz puede lograr mojar el refuerzo y, por ende, propiciar su infiltración. Otros aspectos que se deben controlar en el proceso de infiltración son la composición química de ambas fases, sus fracciones volumétricas, la morfología del refuerzo, y la temperatura y tiempo de infiltración [16]. La Figura 2.2 ilustra uno de los métodos de fabricación de compósitos por la técnica de infiltración espontánea.

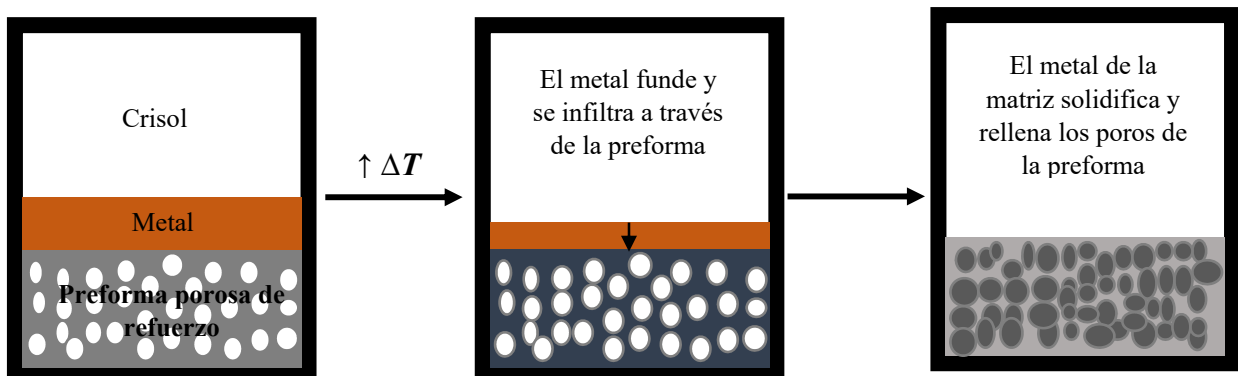


Figura 2.2 Proceso de fabricación de compósitos por infiltración espontánea.

## 2.6 Tratamiento térmico de compósitos TiB<sub>2</sub>/Al-Cu

Un tratamiento térmico es un proceso que involucra operaciones de calentamiento y enfriamiento controlado de un material a fin de modificar sus características micro estructurales y propiedades. En las aleaciones de aluminio se distinguen dos tipos de tratamientos. Las aleaciones endurecibles por tratamientos térmicos de precipitación; y las aleaciones endurecibles mediante deformación. Ambos términos son aplicables a aleaciones fabricadas mediante forja o fundición [17].

Los tratamientos térmicos utilizados en aleaciones endurecibles mediante precipitación consisten en mayor medida en tres pasos:

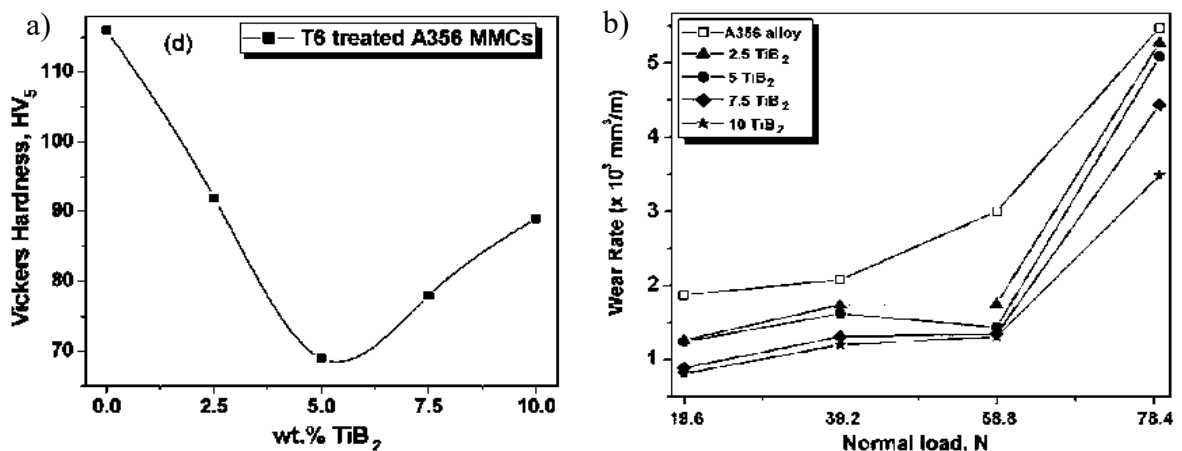
1. Solubilizado. La aleación se lleva hasta una temperatura en la cual las fases presentes puedan disolverse.
2. Templado. La aleación solubilizada se enfría rápidamente a fin de mantener la estructura de la solución sobresaturada.
3. Envejecido o precipitación. La aleación templada sobresaturada es mantenida por tiempos definidos, bien sea a temperatura ambiente (envejecido natural) o a temperaturas más elevadas (envejecido artificial), a fin de permitir difusión atómica fuera de solución en forma de precipitados finos dispersos que endurecen la aleación.

Para aleaciones comerciales de aluminio y cobre serie 2XXX, el uso de tratamientos térmicos es fundamental, destacando el estándar T6 con etapas de solubilizado, temple y envejecido. La etapa de solubilizado se lleva a cabo en un rango de temperatura de 500°C a 530°C durante 8 a 9 h, mientras que el envejecido se practica de 180°C a 310°C por tiempos de 5 a 48 h, dependiendo de la naturaleza de la aleación a tratar [18].

Es bien conocido y ampliamente estudiado el efecto de los tratamientos térmicos en la micro estructura y propiedades de aleaciones binarias y ternarias de aluminio con elementos como Cu, Si y Mg, así como la naturaleza de los precipitados formados [19]. La aplicación de tratamientos térmicos de envejecido artificial en aleaciones de aluminio favorece la formación de precipitados o clústeres de átomos de solutos, que son coherentes con la matriz, junto con la aparición de segundas fases que pueden ser coherentes, semicoherentes o incoherentes con la matriz, cuyo crecimiento siempre está gobernado por un proceso de difusión. Sin embargo, el efecto que pueden

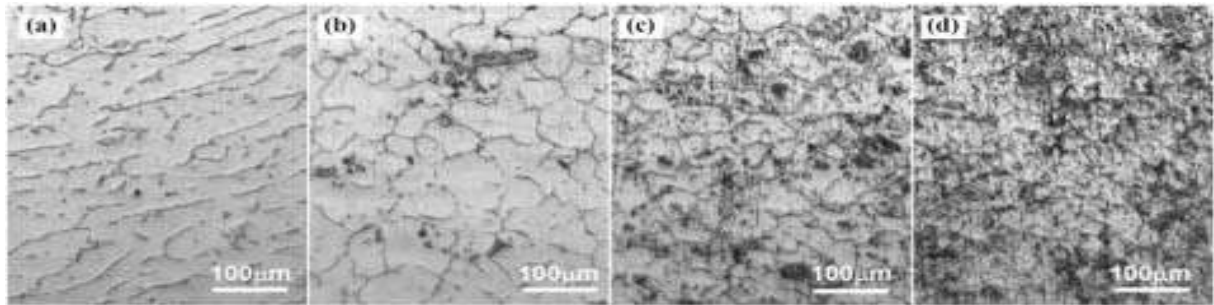
tener dichos tratamientos en MMCs de matriz de aleaciones de aluminio con refuerzos de partículas cerámicas, en especial el  $TiB_2$ , ha sido poco estudiado en años recientes.

Mandal y col. [20] reportan el efecto que produce la adición de partículas de  $TiB_2$  a una aleación de aluminio A356 con un tratamiento térmico tipo T6. Se observó que dicho tratamiento disminuye el crecimiento dendrítico del Al- $\alpha$  y el tamaño de estructuras aciculares de Si en la aleación. Se encontró que la tasa de desgaste del compuesto no es proporcional a la dureza del mismo, sino que depende del porcentaje de refuerzo adicionado, disminuyendo conforme incrementa el refuerzo ya que éste actúa como protector de la fase suave de aleación matriz, tal y como se muestra en la Figura 2.3. Adicionalmente, determinaron que la morfología y tamaño de los residuos producidos por el desgaste están relacionados con la cantidad de refuerzo utilizado, así como por el tratamiento térmico, que provocó que los residuos producidos fueran de menor tamaño.

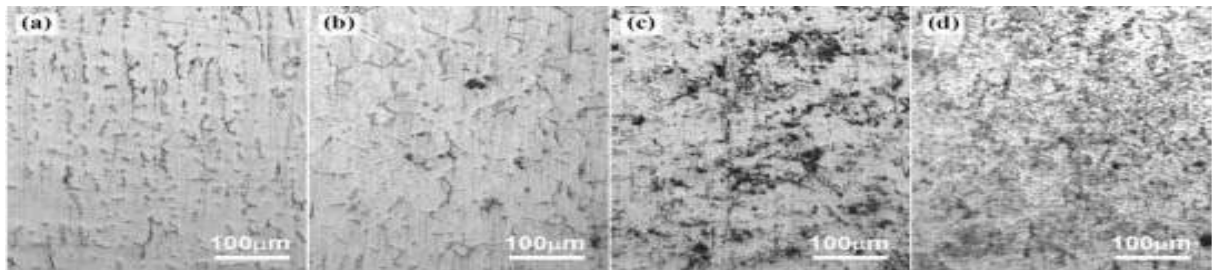


**Figura 2.3** a) Dureza de los compósitos fabricados. b) Tasa de desgaste de los compósitos en función de la carga normal aplicada [20].

Por su parte, Xie y col. [21] reportan la respuesta al tratamiento térmico de solubilizado a  $505^{\circ}C$  por 2 h, temple en agua y envejecido a  $170^{\circ}C$ , para compósitos de matriz Al-6Cu-0.2Mg-1Mn reforzados con 1, 3 y 5% en peso de  $TiB_2$ . Se encontró que después de 4 h de solubilizado la fase  $CuAl_2$  está más dispersa en la matriz, comparada con aquella sin tratamiento de solubilizado. Como se aprecia en los resultados de las Figura 2.4 y 2.5, ocurren pequeños cambios en la distribución del  $TiB_2$ , dado que éste no es afectado por el tratamiento térmico en la matriz a  $505^{\circ}C$ .

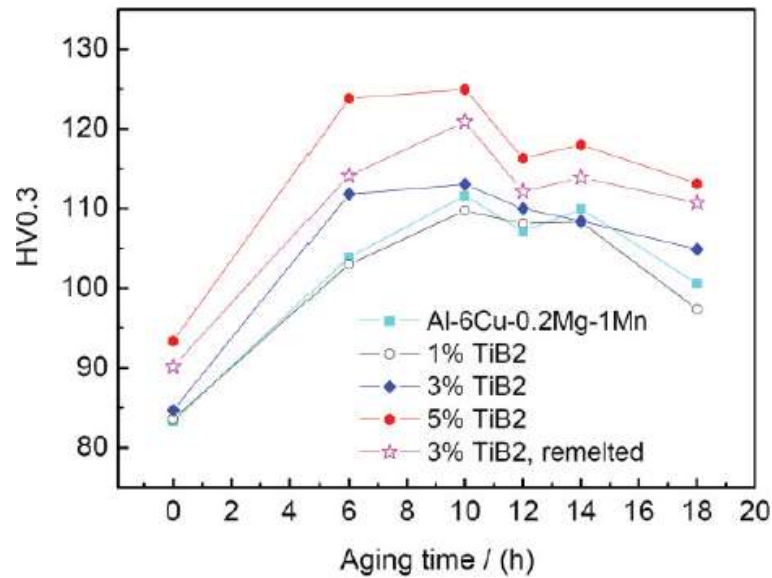


**Figura 2.4** Microestructuras as-cast. (a) aleación Al-6Cu-0.2Mg-1Mn pura. Composites con contenido de TiB<sub>2</sub> de: (b) 1 %peso, (c) 3 %peso, (d) 5 %peso [21].



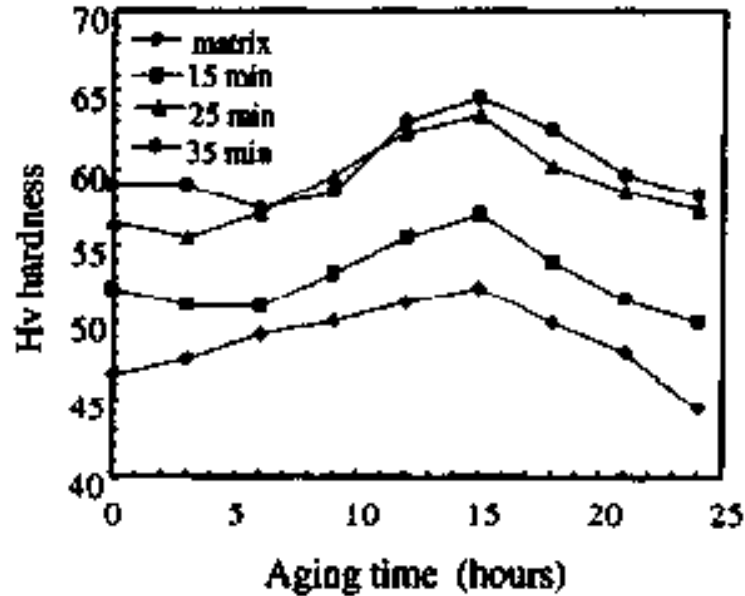
**Figura 2.5** Microestructuras después del solubilizado. (a) aleación Al-6Cu-0.2Mg-1Mn pura, y composites con contenido de TiB<sub>2</sub> de (b) 1 %peso, (c) 3 %peso, (d) 5 %peso [21].

Se reporta que a 1% de refuerzo no se producen cambios notables en la dureza del compuesto respecto a la aleación matriz, a pesar del efecto de refinamiento de grano debido a la gran dispersión de las partículas de refuerzo. Cuando se incrementó el porcentaje de partículas de refuerzo a 3% y 5%, en el tiempo de envejecido de 10 h, la dureza incrementa notablemente como se observa en la gráfica de la Figura 2.6, donde las partículas de TiB<sub>2</sub> actúan no sólo como obstáculo para el crecimiento dendrítico, sino que dispersan más uniformemente los precipitados, provocando un aumento en la resistencia y dureza del compuesto [21].



**Figura 2.6** Curvas de tiempo de envejecido (h) vs. dureza (HV) a 170°C para diferentes porcentajes de TiB<sub>2</sub> en los compósitos [21].

Respecto al efecto que tienen las partículas de TiB<sub>2</sub> en un compósito cuando éste se somete a un tratamiento térmico, se hace notar el trabajo realizado por Lu y col. [22], quienes trabajaron con un compósito de matriz Al-4Cu reforzado con partículas de TiB<sub>2</sub> formadas por una reacción in-situ en tiempos de 15, 25 y 35 minutos. El compósito se sometió a un tratamiento térmico consistente en un proceso de solubilizado por 2 h a 540°C, seguido de temple en agua y un tratamiento de envejecido a 170°C. Los resultados muestran que las partículas de TiB<sub>2</sub> tienen un efecto refinador de grano durante los primeros 10 minutos de la reacción in-situ e incrementando su cantidad dentro de la matriz, lo que impacta en las propiedades mecánicas del compósito. La Figura 2.7 muestra el cambio en la dureza con diferentes tiempos de reacción relacionado a la duración del envejecido, donde se observa que a mayor tiempo de reacción se logra mayor dureza, lo cual es atribuido a que mayores cantidades de partículas de TiB<sub>2</sub> están dispersas en la matriz, lo que deriva en un mayor número de dislocaciones por la diferencia en el coeficiente de expansión térmica de la matriz y el refuerzo.



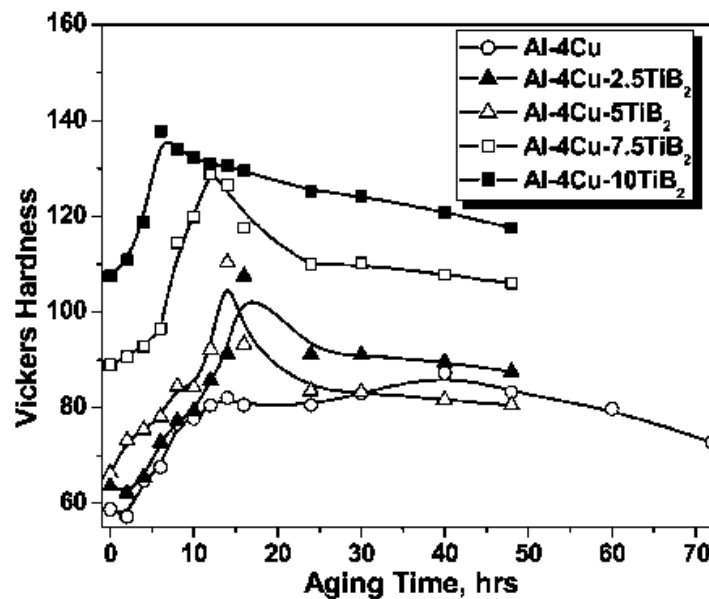
**Figura 2.7** Dureza vs. tiempo de envejecido en compósitos in-situ de  $TiB_2$  base Al-4Cu [22].

Del impacto del  $TiB_2$  en las propiedades mecánicas de la aleación, la Tabla 2.4 muestra que al incrementar el tiempo de reacción y por ende la cantidad de  $TiB_2$  presente en la matriz, tanto la resistencia máxima a la tracción y el punto de fluencia se incrementan. La resistencia a la fluencia aumenta desde que inicia la reacción hasta los 25 minutos, para entonces disminuir a los 35 minutos. Esto se explica por la rápida disminución del tamaño de grano al iniciar la reacción, que se estabiliza después de los 25 minutos, y aunque continúe incrementando la cantidad de  $TiB_2$ , el tamaño de grano tiende a incrementarse ligeramente. Otro factor que podría impactar es la contaminación por fragmentos de grafito provenientes del agitador utilizado, lo que a mayores tiempos de reacción lleva a éste a reaccionar con el Ti para formar partículas finas de TiC que disminuyen la cantidad de grafito presente, lo que lleva a un incremento en la ductilidad a los 35 minutos de reacción.

**Tabla 2.4** Propiedades mecánicas de los compósitos de TiB<sub>2</sub> base Al-4Cu [22].

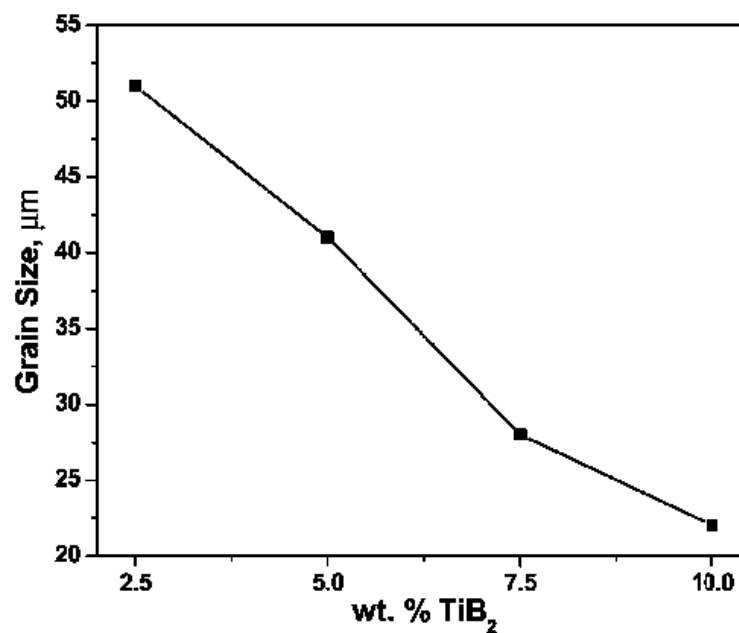
Tiempo de reacción (min)	Fluencia (MPa)	Tracción máxima (MPa)	Ductilidad (%)	Módulo elástico (GPa)	Módulo de corte (GPa)	Coefficiente de Poisson
Matriz	51 ± 7	119 ± 25	17.4 ± 7.7	60 ± 15	23 ± 6	0.34
15 MMC	111 ± 5	243 ± 4	9.6 ± 2.6	71 ± 13	27 ± 5	0.3
25 MMC	179 ± 2	277 ± 13	3.1 ± 1.1	78 ± 9	30 ± 3	0.31
35 MMC	156 ± 9	282 ± 38	7.9 ± 1.4	64 ± 9	24 ± 3	0.33

El estudio realizado por Mandal y col. [23] destaca el efecto que tienen los refuerzos de 2.5, 5, 7.5 y 10 %peso de TiB<sub>2</sub> en un MMC de aleación de Al-4Cu fabricado por reacción in-situ solubilizado a 540°C por 2 h y envejecida a 170°C por diferentes intervalos de tiempo. Se encontró que los principales efectos de la adición de partículas de TiB<sub>2</sub> es el aumento de la dureza máxima que se alcanza durante el tiempo de envejecido, un 62% más que la aleación en el compósito con 10% de TiB<sub>2</sub>, así como la disminución del tiempo requerido para lograr el pico de máxima dureza, un 85% respecto a la aleación, lo cual contrasta con lo descrito por Lu y col. [22]. La Figura 2.8 muestra la evolución de la dureza de los compósitos en función del tiempo de envejecido.



**Figura 2.8** Dureza de compósitos Al-4Cu/TiB<sub>2</sub> en función del tiempo de envejecido [23].

Se sugiere que las partículas de  $\text{TiB}_2$  aceleran la cinética de envejecido de la aleación al actuar como agentes nucleantes de precipitados. Adicionalmente, la gran diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre el  $\text{TiB}_2$  y el Al conduce a un incremento de dislocaciones, las que a su vez actúan como puntos de nucleación de precipitados. La disminución del tamaño de grano con el incremento de  $\text{TiB}_2$  fue significativo, como consecuencia del efecto nucleante de las partículas sobre la fase de Al- $\alpha$ , logrando un tamaño de grano hasta 54% menor en aquellos compósitos con 10 % en peso de  $\text{TiB}_2$  [23]. La Figura 2.9 muestra la dependencia del tamaño de grano con respecto al contenido de  $\text{TiB}_2$ .



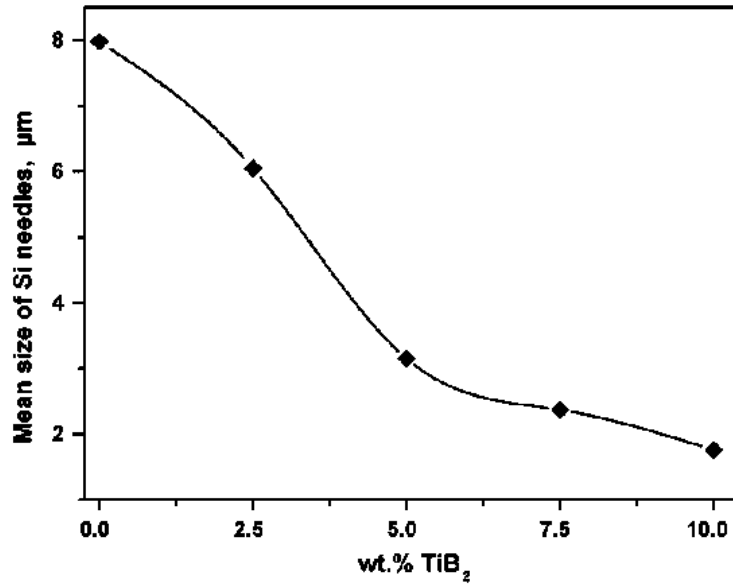
**Figura 2.9** Relación del tamaño de grano del Al- $\alpha$  con el incremento de  $\text{TiB}_2$  en compósitos Al-4Cu/ $\text{TiB}_2$  [23].

En relación a las propiedades mecánicas del compósito, se encontró que el tratamiento de envejecido incrementa notablemente la resistencia máxima a la tracción y el punto de fluencia, manteniendo estable el porcentaje de elongación, lo que se atribuye a la acción refinadora de grano de las partículas de refuerzo y a la presencia de precipitados coherentes y semicoherentes. La Tabla 2.5 resume las propiedades mecánicas de los compósitos.

**Tabla 2.5** Propiedades mecánicas de los compósitos Al-4Cu/TiB<sub>2</sub> [23].

Material	Sin tratamiento				Punto máximo de envejecido			
	0.2% EF (MPa)	Resistencia Max. (MPa)	% El.	Dureza (HV5)	0.2% EF (MPa)	Resistencia Max. (MPa)	% El.	Dureza (HV5)
Al-4Cu	108	117	11	40	216	276	21	87
Al-4Cu-2.5TiB <sub>2</sub>	171	196	23	48	230	284	23	107
Al-4Cu-5TiB <sub>2</sub>	208	232	20	60	252	297	22	110
Al-4Cu-7.5TiB <sub>2</sub>	220	260	18	74	270	334	19	129
Al-4Cu-10TiB <sub>2</sub>	230	290	15	86	280	384	18	138

Mandal y col. [24] reportan también el impacto de la distribución de partículas de TiB<sub>2</sub> en una matriz de aleación A356 (6.641Si, 0486Mg, 0.263Fe, 0.029Cu, 0.023Mn), las cuales están presentes por una técnica de reacción in-situ. Se fabricaron compósitos con composiciones de 2.5, 5, 7.5 y 10 % en peso, los que se sometieron a un tratamiento térmico T6 de solubilizado a 540°C por 8 h, seguido de temple en agua fría y envejecido a 155°C a diferentes tiempos. A medida que se incrementó la cantidad de TiB<sub>2</sub>, se acentuaron las regiones dendríticas de Al, lo que resulta en un decremento del tamaño de las partículas de Si presentes en dichas regiones. El tratamiento de envejecido en sus condiciones de máxima dureza produjo esferoidización de las partículas de Si por un fenómeno de modificación térmica, lo que aunado a la disminución de tamaño por la concentración de TiB<sub>2</sub>, impacta sobre las propiedades mecánicas del compósito. La Figura 2.10 muestra la dependencia de tamaño de las agujas de Si con la concentración de TiB<sub>2</sub> en el compósito.



**Figura 2.10** Tamaño de las agujas de Si en la matriz con respecto a la concentración de TiB<sub>2</sub> en el compuesto [24].

En relación a la cinética de envejecido, los compósitos mostraron un comportamiento contrario al observado en otros estudios [22,23], donde se encontró que el incremento de TiB<sub>2</sub> aumentaba la dureza en el envejecido. En este caso, como se observa en la Figura 2.11, la dureza de los compósitos es siempre menor que la aleación matriz, lo que se explica por la pérdida de dureza generada al disminuir la fase Mg<sub>2</sub>Si, la cual disminuye su precipitación debido al desajuste provocado por las partículas de TiB<sub>2</sub> con la matriz. Es de destacar que al igual que en el estudio previo de Mandal y col. [23], el incremento de TiB<sub>2</sub> disminuye el tiempo requerido para alcanzar el pico de máxima dureza durante el tratamiento de envejecido, fenómeno atribuido a la diferencia del coeficiente de expansión térmica de la matriz y del refuerzo, que da lugar a distorsiones en la interfaz metal-cerámico, resultando en dislocaciones que actúan como puntos de nucleación para la fase Mg<sub>2</sub>Si.

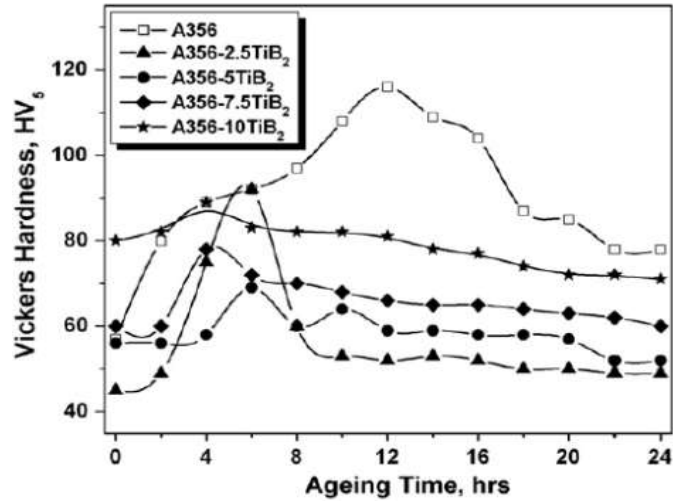


Figura 2.11 Dureza de los compósitos con el tiempo de envejecido [24].

Las propiedades de módulo elástico y resistencia a la tracción reportadas para los compósitos siguen una tendencia ascendente con el contenido de TiB<sub>2</sub> y son mayores con el tratamiento térmico. Las partículas globulares de Si formadas durante el envejecido disminuyen la concentración de esfuerzos internos en la matriz lo que mejora sus propiedades. La Tabla 2.6 muestra las propiedades mecánicas de los compósitos reportados.

Tabla 2.6 Propiedades mecánicas de los compósitos A356/TiB<sub>2</sub> [24].

Material	Sin tratamiento				Punto máximo de envejecido			
	0.2% EF (MPa)	Resistencia Max. (MPa)	% El.	Dureza (HV5)	0.2% EF (MPa)	Resistencia Max. (MPa)	% El.	Dureza (HV5)
A356	110	184	9	69	195	276	13	116
Al-4Cu-2.5TiB <sub>2</sub>	135	206	7	61	241	290	10	92
Al-4Cu-5TiB <sub>2</sub>	151	215	6	66	251	302	9	69
Al-4Cu-7.5TiB <sub>2</sub>	196	231	5	75	256	317	8	78
Al-4Cu-10TiB <sub>2</sub>	200	256	4	85	267	328	6	89

## 2.7 Ensayo *small punch* (SP) en compósitos con matriz Al-Cu

El ensayo *small punch* de micropunzado en muestras miniatura, surgió en la década de 1980 en EUA y Japón con la idea original de evaluar la degradación de componentes de reactores nucleares debido al daño causado por la radiación, y donde el uso de muestras miniaturizadas era esencial para evitar la sobreexposición de los especialistas a la radiación. Su principal objetivo, por tanto, fue determinar las propiedades de tensión y fractura en los aceros utilizados en contenedores a presión en los reactores nucleares. El uso de la técnica se ha trasladado a otras áreas de la ingeniería en la evaluación de propiedades de los materiales de componentes en la industria energética y aeroespacial, y más recientemente con aplicación en materiales compósitos, donde no siempre se dispone de la posibilidad de maquinar probetas para ensayos convencionales de resistencia a la tracción [25].

En el ensayo *small punch* (SP), una punta o bola denominada el *punch*, es empujada a través de una muestra en forma de disco a lo largo de su eje de simetría. El ensayo se efectúa de forma similar a un ensayo de fluencia, donde una fuerza constante es aplicada y el desplazamiento que genera es medido en función del tiempo; o bien, como una prueba de tensión/fractura donde una tasa de desplazamiento constante es aplicada por el punzón y la fuerza es medida en función del tiempo. El espesor de los especímenes usados es en el orden de fracción de milímetro, usualmente entre 0.25 mm y 0.5 mm.

Janča y col. [25] resumen en su trabajo las técnicas usualmente usadas para la determinación del esfuerzo de fluencia y la resistencia máxima a la tracción de los materiales ensayados por SP, establecen que existen principalmente dos métodos para calcular las propiedades mecánicas del material ensayado, uno de ellos es obtenerlos directamente de la curva experimental esfuerzo-deformación o esfuerzo-desplazamiento dada por el ensayo, a partir de un *set point* estándar generalmente a 0.2% de deformación o desplazamiento, este método sin embargo, lleva consigo la incertidumbre propia del equipo utilizado para el ensayo. El otro método involucra un ajuste previo a una curva de un material con propiedades conocidas las cuales se pueden correlacionar con los datos obtenidos en el ensayo SP, la Figura 2.12 muestra los métodos recopilados en la literatura para determinar la transición elástica-plástica en un ensayo SP.

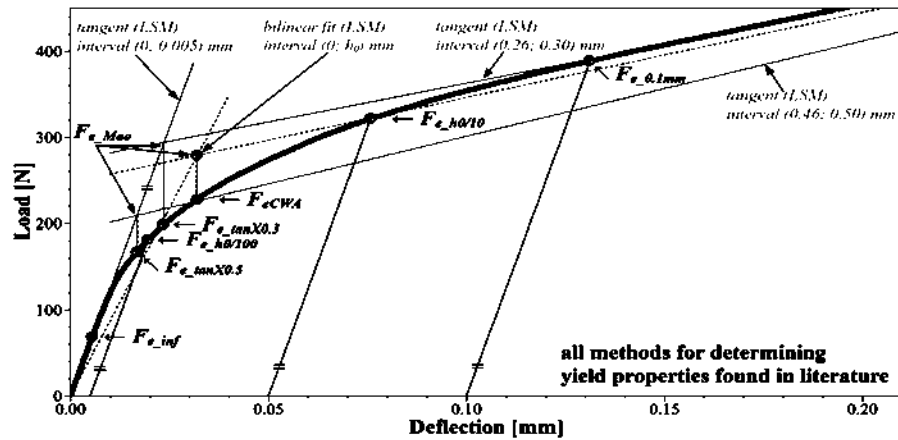


Figura 2.12 Métodos para determinar la transición elástica-plástica en un ensayo SP [25].

La Figura 2.13 presenta un esquema con el arreglo típico empleado en los ensayos SP. En una prueba SP, el punzón es empujado con una tasa de desplazamiento constante a través de la muestra, la cual se sujeta firmemente en un arreglo de dados fijos. El uso de un punzón sólido de una sola pieza es recomendado por el *CEN Workshop Agreement* (CWA) [26]. Una configuración alternativa está basada en el uso de un punzón de punta cóncava o plana reemplazable en cada ensayo, lo que evita problemas causados por el desgaste de la punta, que a su vez puede generar falsas lecturas y disminuir la reproducibilidad entre experimentos. La fuerza necesaria para empujar la muestra con el punzón se grafica como una función del desplazamiento del mismo, o en función de la deflexión de la muestra medida en la superficie opuesta al punto de contacto.

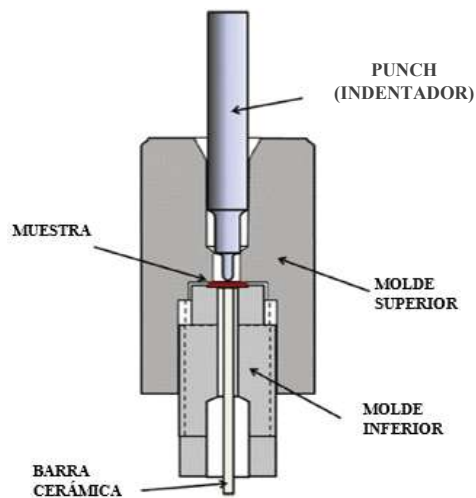


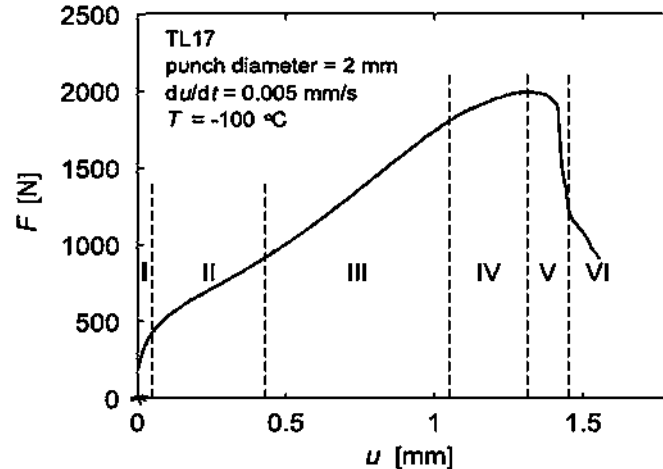
Figura 2.13 Esquema típico de un ensayo SP [27].

La curva obtenida del ensayo de micropunzado es de una forma similar a la obtenida en una prueba a la tracción. Inicialmente, existe una relación lineal entre la carga y el desplazamiento del punzón, durante el cual no se produce una deformación plástica a gran escala. A esto le sigue una desviación de la linealidad o el punto de elasticidad cuando se produce la penetración permanente del punzón en la muestra. La carga a la cedencia se toma en el punto de desviación en lugar de un valor de compensación, como es el caso en una prueba de tracción. La resistencia de cedencia al corte efectiva ( $\tau_{sy}$ ) y la resistencia máxima de corte efectiva ( $\tau_{sm}$ ) pueden evaluarse a partir de los puntos de cedencia y las cargas máximas, respectivamente, mediante la siguiente ecuación [28]:

$$\tau_{sy,sm} = \frac{P_{sy,sm}}{2\pi r t} = C\tau \quad (2.2)$$

Donde  $P_{sy,sm}$  es la carga apropiada (resistencia máxima a la tracción),  $r$  es el radio de perforación y  $t$  es el espesor del espécimen,  $\tau$  es la correspondiente resistencia a la tracción y  $C$  es una constante de correlación [28].

La Figura 2.14 muestra una curva típica para un material dúctil que se somete al ensayo *small punch*. Generalmente, una curva se divide en seis zonas que describen el comportamiento del material bajo carga. La zona I corresponde al inicio de la indentación de la muestra y la deformación elástica que se provoca. En la zona II la deformación elástica se distribuye a través de toda la muestra y se la transición caracteriza del comportamiento elástico al plástico. En la zona III aparece el efecto conocido como estrechamiento de membrana, siendo en esta zona donde se puede determinar el esfuerzo de fluencia característico a partir de una línea paralela a la pendiente de la curva carga – desplazamiento, mientras que en la zona IV el estrechamiento de membrana llega a un punto máximo, siendo la transición de la zona IV a la V el punto en el cual se determina la resistencia máxima a la tracción del material. Finalmente, en la zona V ocurre el suavizado de la fractura y en la zona VI ocurre la fractura final.



**Figura 2.14** Curva típica fuerza vs. deflexión para un ensayo *SP* en un material dúctil. Los números romanos indican las diferentes zonas de la curva [27].

A partir de la década pasada se han realizado estudios de ensayos *SP* para la evaluación de las propiedades mecánicas a la tracción de compósitos metal-cerámico, tal como indica uno de los primeros trabajos reportados en el área por León y col. [29], quien reporta el uso de la técnica *SP* para evaluar las propiedades de tensión de compósitos con gradiente Al/Ni-SiC con contenido de refuerzo de 45.7% y 42.8% volumen, fabricados por infiltración líquida a vacío. En el ensayo *SP* se aplicó una velocidad de desplazamiento de 0.5 mm/min sobre discos de muestra de 0.32 +/- 0.03 mm de grosor, utilizando un punzón de 3 mm de diámetro y monitoreo continuo de la carga aplicada y desplazamiento. León y col. hacen evidentes las ventajas de emplear la técnica de *small punch* sobre el ensayo de tracción estándar, al ser mucho más sencillo maquinar las muestras miniatura usadas en el ensayo *SP*, además validan la vía matemática para determinar la equivalencia entre el ensayo estándar de tracción y el *SP*. Se demostró además que el ensayo *SP* presenta buena repetitividad para los compósitos ensayados.

Un trabajo posterior por Dobeš y col. [30] sobre el uso de la técnica *SP* en compósitos base aluminio reforzados con partículas de  $Al_4C_3$  y  $Al_2O_3$  fabricados por una técnica convencional de metalurgia de polvos, evalúa el comportamiento de fluencia lenta en los compósitos. Al comparar los datos obtenidos del ensayo *SP* con los de un ensayo de *creep* uniaxial convencional, comprobaron que la fuerza aplicada en el ensayo *SP* es proporcional al esfuerzo aplicado en el ensayo convencional. Los mismos autores reportan en un trabajo posterior el uso de la técnica *SP* para evaluar las

propiedades mecánicas de un compuesto de aluminio con 4% en peso de  $Al_4C_3$  procesado mediante prensado angular en canal (*equal channel angular pressing, ECAP*) en múltiples pasos, y fabricado por aleado mecánico y sinterización [31]. Muestras problema de  $0.50 \pm 0.005$  mm de espesor fueron sometidas a una velocidad de deflexión de 0.005 mm/s a temperaturas de 20 a 350 °C. Los datos obtenidos del ensayo *SP*, como son la fuerza de transición de comportamiento elástico a plástico, la carga máxima y la deflexión a máxima carga, corresponden a los obtenidos por ensayo convencional en máquina universal. Así pues, los estudios *SP* en compósitos metal-cerámico, independientemente de la técnica de fabricación y tratamiento secundario aplicados, describen cualitativamente la misma dependencia en la resistencia que la información generada por ensayos de tensión convencional.

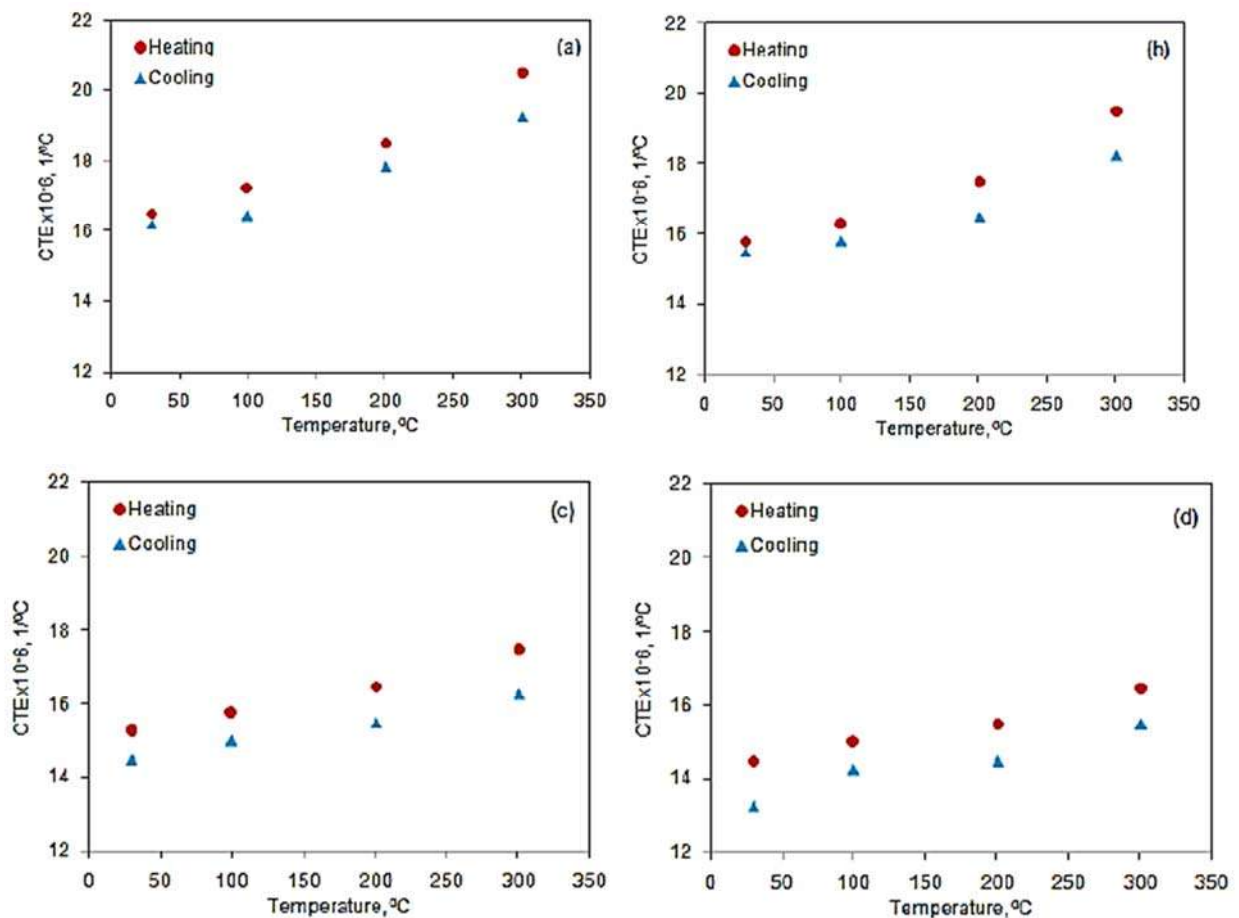
## **2.8 Propiedades termofísicas de compósitos $TiB_2/Al$**

### ***2.8.1 Coeficiente de expansión térmica***

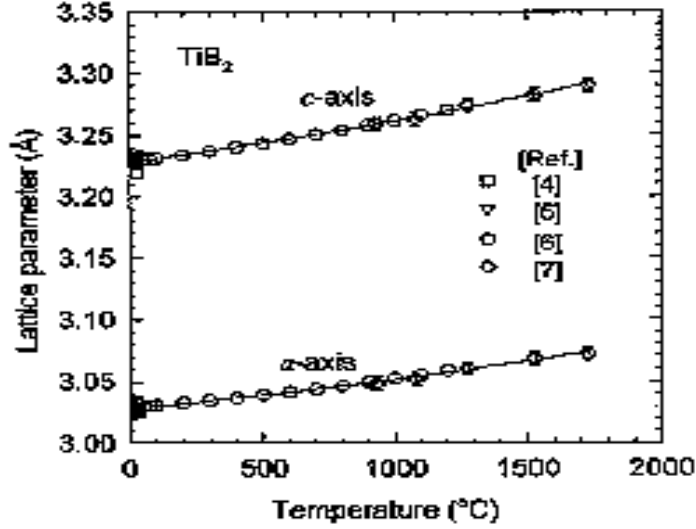
El coeficiente de expansión térmica (CET) es una propiedad de los materiales sólidos que indica su grado de expansión con respecto al calentamiento aplicado. Esta propiedad es diferente en cada material, y si la forma de éstos es uniforme, su expansión térmica debería ser lineal al cambio de temperatura [32]. En el caso de los materiales compósitos, al estar constituidos por dos o más materiales, la mayoría de las veces de diferente naturaleza, dígame por ejemplo un metal y un cerámico, la diferencia entre los valores individuales del CET puede dar lugar a esfuerzos internos cuando el compuesto se somete a cambios de temperatura.

El CET de un compuesto también es función de la morfología del refuerzo y su distribución dentro de la matriz. Si el refuerzo es continuo y está alineado en cierta dirección, el material será de CET anisotrópico, es decir, la expansión térmica variará con la dirección en la que se mida. Por el contrario, si el refuerzo es discontinuo y está distribuido de forma aleatoria dentro de la matriz, como es el caso de las partículas, el CET será isotrópico, por tanto, la expansión no dependerá de la dirección en la cual se mida. Consecuentemente, el uso de partículas como refuerzo ofrece la ventaja de que el CET de los compósitos reforzados discontinuamente es el mismo en todas las direcciones, minimizando así la existencia de estrés interno dentro del material [33].

La literatura registra conductas de expansión para matrices de aluminio con refuerzo de  $\text{TiB}_2$ . Reddy y col. [34] reportan el CET de compósitos con relleno de nano partículas de  $\text{TiB}_2$  fabricados por molienda de alta energía. Encontraron que en compósitos con bajo contenido de  $\text{TiB}_2$  (10% y 15%) el CET varía de forma no lineal con la temperatura, mientras que aquellos con mayor fracción de  $\text{TiB}_2$  (20% y 25%), tienen un comportamiento aproximadamente lineal con la temperatura (Figura 2.15). Es claro que al incrementar el contenido de  $\text{TiB}_2$ , el CET disminuye. Así mismo, existe variación del CET entre los ciclos de calentamiento y enfriamiento. Puesto que el  $\text{TiB}_2$  tiene una estructura hexagonal, su CET puede variar si éste es medido a lo largo de los parámetros  $a$  o  $c$  de su red cristalina, ya que sus parámetros de red poseen una ligera dependencia cuadrática sobre la temperatura la cual influye sobre la dependencia lineal del coeficiente de expansión térmica. La relación entre la relación de  $c/a$  varía desde  $1.066 \pm 0.001$  a  $25^\circ\text{C}$  hasta  $1.070 \pm 0.001$  a  $1500^\circ\text{C}$ , la Figura 2.16 muestra la variación de los parámetros de red con respecto a la temperatura.



**Figura 2.15** Coeficiente de expansión térmica con respecto a la temperatura para compósitos Al/ $\text{TiB}_2$  con diferente contenido de  $\text{TiB}_2$ . a) 10%. b) 15%. c) 20%. d) 25%. [34].



**Figura 2.16** Relación de los parámetros de red de un cristal de  $TiB_2$  con la temperatura [34].

Reddy y col. [34] compararon los resultados experimentales del CET con aquellos evaluados por modelos teóricos. Entre los modelos empleados, el modelo de Turner propone que sólo existe el esfuerzo de compresión dado por módulo *Bulk* o de compresibilidad, el cual es la medida de la proporción de la reducción de volumen de un material respecto a la compresión en ambas fases, modelo representado en la Ec. 2.3.

$$\alpha_c = \frac{\alpha_m V_m K_m + \alpha_r V_r K_r}{V_m K_m + V_r K_r} \quad (2.3)$$

donde  $\alpha$  es el CET,  $V$  es la fracción volumétrica,  $K$  es el módulo de compresibilidad y los subíndices  $c$ ,  $m$  y  $r$  se refieren al compuesto, matriz y refuerzo, respectivamente. Si por otro lado se considera el esfuerzo de compresión y de corte, se puede aplicar el modelo de Schapery, que se expresa como establece la Ec. 2.4.

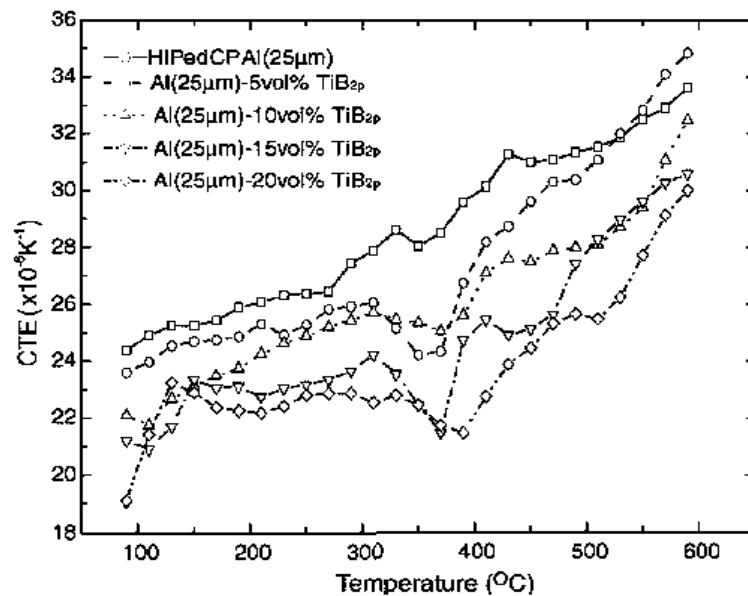
$$\alpha_c = \alpha_r V_r + \alpha_m V_m + \left( \frac{4G_m}{K_c} \right) \frac{(K_c - K_r)(\alpha_c - \alpha_r)V_r}{4G_m + 3K_r} \quad (2.4)$$

donde  $G$  es el módulo de corte y  $K_c$  es el módulo de compresibilidad del compuesto, dado por la Ec. 2.5:

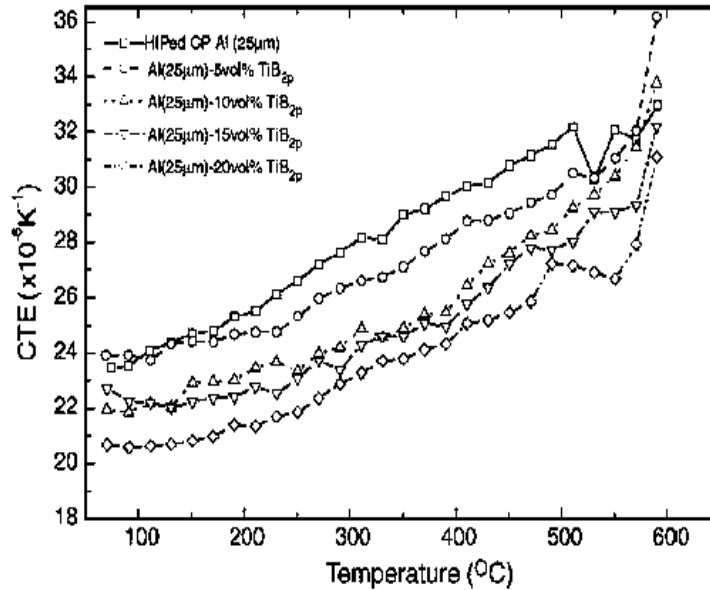
$$K_c = \frac{\frac{V_r K_r}{4G_m + 3K_r} + \frac{V_m K_m}{4G_m + 3K_r}}{\frac{V_r}{4G_m + 3K_r} + \frac{V_m}{4G_m + 3K_r}} \quad (2.5)$$

Del modelado, los autores concluyen que los valores experimentales son mayores que los predichos por el modelo de Turner, pero menores a los predichos por el de Schapery. La mayor diferencia entre valores experimentales y los de los modelos fue para los compósitos con mayor contenido de  $TiB_2$ , debido al esfuerzo residual acumulado durante los ciclos de calentamiento y enfriamiento por el mayor volumen de interfaces [34].

En otro trabajo, Tjong y col. [35] estudiaron el grado de expansión térmica de 85 a 600°C de compósitos de Al puro con 5, 10, 15 y 20% en peso de  $TiB_2$  fabricados por pulvimetalurgia. Las Figuras 2.17 y 2.18 muestran la variación del CET en las etapas de calentamiento y enfriamiento, respectivamente. Como es de esperarse, el CET tiende a disminuir conforme incrementa el contenido de  $TiB_2$ . En compósitos con  $\geq 15\%$  de  $TiB_2$  aparece durante el calentamiento un mínimo a 380°C, el cual corresponde al inicio de la etapa de deformación plástica de la matriz de Al y da lugar a la relajación de los esfuerzos compresivos dentro de ésta.



**Figura 2.17** Coeficiente de expansión térmica con respecto a la temperatura medido durante el primer ciclo de calentamiento tanto para el Al puro como para los cuatro compósitos Al- $TiB_2$  [35].



**Figura 2.18** Coeficiente de expansión térmica con respecto a la temperatura medido durante el primer ciclo de enfriamiento tanto para el Al puro como para los cuatro compósitos Al-TiB<sub>2</sub> [35].

En el rango de 140 a 320°C el CET de los compósitos con 5 y 10 % de TiB<sub>2</sub> muestra un incremento gradual con la temperatura. No obstante, el CET permanece prácticamente sin cambios en los compósitos con un volumen de 15 y 20% de TiB<sub>2</sub>. Esto se debe al esfuerzo de tensión residual producido durante los ciclos de calentamiento y enfriamiento a los que se someten los compósitos durante los procesos de fabricación, ya que la matriz se expande y contrae a una tasa mucho mayor que las partículas de refuerzo. Así mismo esto provoca un desajuste entre la matriz y el refuerzo, lo que también da lugar a la formación de dislocaciones en la interface matriz-refuerzo durante la primera etapa de calentamiento. Al avanzar dicha etapa el esfuerzo de tensión gradualmente llega a cero y las dislocaciones comienzan a aniquilarse entre sí y subsecuentemente un esfuerzo de compresión comienza a dominar la matriz de aluminio.

La competencia entre el esfuerzo de tensión dado por el desajuste en la interface matriz-refuerzo y los esfuerzos de compresión dados en esta etapa provocan que el CET permanezca casi sin cambios en el rango de 140-320°C para los compósitos con un contenido  $\geq 15$  %vol. de TiB<sub>2</sub>. Cuando el esfuerzo compresivo de la matriz se acerca al del límite elástico del Al, éste comienza a disminuir por efecto de la deformación plástica, lo que da lugar a un pico mínimo del CET a 380°C que

corresponde a la temperatura en la cual se alcanza el punto de fluencia de la matriz de aluminio resultado de la relajación del esfuerzo de compresión; por arriba de éste el CET vuelve a incrementarse casi linealmente con la temperatura. Como se aprecia en la Figura 2.15 el pico revelado a 380°C durante el calentamiento, no se presenta en el ciclo de enfriamiento debido a que los esfuerzos compresivos se incrementan gradualmente con el aumento de la temperatura y son rápidamente liberados durante el enfriamiento, propiciando que el esfuerzo de tensión vuelva a ser dominante, por lo que el punto donde se inicia la relajación de la matriz de Al no existe en el enfriamiento.

Rino y col. [13] compararon las propiedades térmicas de compósitos de matriz de aluminio A380 reforzados con 5% peso de partículas de TiB<sub>2</sub>, con compósitos reforzados con 5% peso de ZrB<sub>2</sub>, ambos preparados por un proceso in-situ. El estudio de dilatación se efectuó en el rango de 40°C a 500°C. Se encontró que, a 300°C, aproximadamente, sucede un aumento repentino de expansión, que se asocia a un efecto de recristalización en la matriz; el cambio se presenta igual en los materiales con adición de partículas, y se considera una conducta aproximadamente lineal con la temperatura. Como se aprecia en la Tabla 2.7 el compósito reforzado con ZrB<sub>2</sub> presentó un menor valor de CET que el reforzado con TiB<sub>2</sub>, y por supuesto que la matriz de A380. La aplicación de los modelos teóricos de la regla de las fases, Turner y Kerner, muestra buena aproximación a los valores experimentales, con mayor aproximación del modelo de Turner.

**Tabla 2.7** Valores experimentales y teóricos del CET (C<sup>-1</sup>) [13].

Material	Datos experimentales	Regla de las mezclas	Modelo de Turner	Modelo de Kerner
A380	$4.832 \times 10^{-5}$	$4.832 \times 10^{-5}$	$4.832 \times 10^{-5}$	$4.832 \times 10^{-5}$
TiB <sub>2</sub> /A380	$4.158 \times 10^{-5}$	$4.707 \times 10^{-5}$	$4.441 \times 10^{-5}$	$4.958 \times 10^{-5}$
ZrB <sub>2</sub> /A380	$3.731 \times 10^{-5}$	$4.746 \times 10^{-5}$	$4.500 \times 10^{-5}$	$4.960 \times 10^{-5}$

González [8] determinó el coeficiente de expansión térmica de cuatro compósitos de matriz de Al puro y aleaciones Al-Cu con 2, 4 y 8 % en peso de Cu, reforzados con 50 %volumen de partículas de TiB<sub>2</sub>, los cuales se fabricaron por una técnica de infiltración líquida. La Tabla 2.8 muestra los resultados del CET de los compósitos en un rango de 25 a 350°C. La predicción por el modelo de Kerner muestra una disminución marginal del CET con el aumento de Cu en la matriz. Los datos

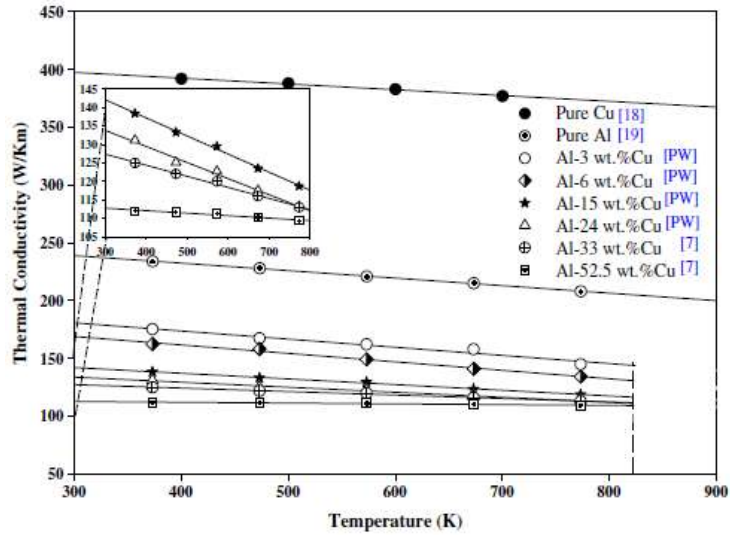
experimentales no presentan de forma clara esta disminución lineal, pero aparentemente disminuyen con la adición de cobre. González explica este comportamiento al asumir que el cambio del CET es insensible en el rango de contenidos de Cu utilizados, y dado el mismo contenido de TiB<sub>2</sub> en todos los materiales, es esta fase de menor CET la que determina en gran medida el CET del compuesto.

**Tabla 2.8** CET de los compósitos en un rango de 25 a 350°C [8].

Compósito	CET Kerner (°C <sup>-1</sup> )	CET Experimental (°C <sup>-1</sup> )
TiB <sub>2</sub> /Al	11.379 × 10 <sup>-6</sup>	13.4 × 10 <sup>-6</sup>
TiB <sub>2</sub> /Al-2%Cu	11.378 × 10 <sup>-6</sup>	12.8 × 10 <sup>-6</sup>
TiB <sub>2</sub> /Al-4%Cu	11.364 × 10 <sup>-6</sup>	13.2 × 10 <sup>-6</sup>
TiB <sub>2</sub> /Al-8%Cu	11.335 × 10 <sup>-6</sup>	12.8 × 10 <sup>-6</sup>

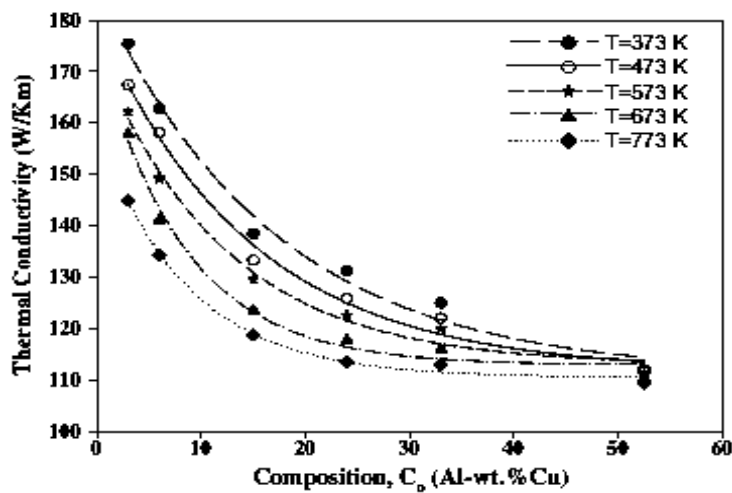
### 2.8.2 Conductividad térmica de Al, Cu, Al-Cu y TiB<sub>2</sub>

La conductividad térmica determina la capacidad de los materiales para transferir calor. Su unidad de medida en el sistema internacional es W/m·K y representa una de las propiedades termofísicas más importantes a evaluar en materiales expuestos a elevada temperatura. Aksöz y col. [36] reportan un estudio de la conductividad térmica en función de la temperatura para Al, Cu y aleaciones Al-Cu con 3, 6, 15 y 24% Cu obtenidas por fusión por inducción, evaluando la conductividad térmica con un equipo de flujo de calor radial. La Figura 2.19 muestra un gráfico con los resultados de conductividad térmica vs. temperatura. Es evidente que la conductividad disminuye de forma lineal con la temperatura en todos los casos. En las aleaciones Al-Cu, la conductividad disminuyó conforme incrementó el contenido de Cu, atribuyendo a la fase θ presente en la solución sólida la conducta descendente. A medida que el contenido de Cu, y por tanto de fase θ presente, supera el porcentaje de Cu propio a la región eutéctica, la conductividad térmica no sufrió mayor variación con la temperatura, como se observa para la aleación con 52.5% Cu.



**Figura 2.19** Variación de la conductividad térmica con la temperatura para aleaciones Al-Cu [36].

Adicionalmente la Figura 2.20 demuestra el comportamiento que tiene la conductividad térmica con respecto al contenido en peso de Cu en las aleaciones. Se aprecia que, efectivamente la conductividad térmica disminuye al aumentar el contenido de Cu hasta llegar a la composición eutéctica, alrededor de 33 % en peso de Cu, composición después de la cual un mayor contenido de Cu no muestra grandes variaciones.



**Figura 2.20** Variaciones de la conductividad térmica con el porcentaje de Cu en aleaciones Al-Cu, medido a diferentes temperaturas [36].

Zhang y col. [37] reportan la conductividad térmica de aleaciones de Al con 1, 3, 5, 15 y 30% Cu. Las aleaciones de fundición fueron sometidas a un recocido por 40 días a 500°C y templadas en agua, y finalmente expuestas a solubilizado por 7 días a 548°C. La microestructura que resulta del tratamiento térmico se muestra en la Figura 2.21. Se aprecia que, al incrementar el contenido de Cu, la fase  $\theta$  ( $\text{CuAl}_2$ ) aumenta considerablemente, y forma partículas esferoidales propias del recocido, similar a lo que ocurre a la aleación con 20% peso Si. La Figura 2.22 muestra la evolución de la conductividad térmica con respecto a la temperatura de los metales puros Al y Cu. Al igual que lo reportan Aksöz y col. [36], ambos metales muestran una disminución cuasi-lineal de la conductividad con el incremento de temperatura.

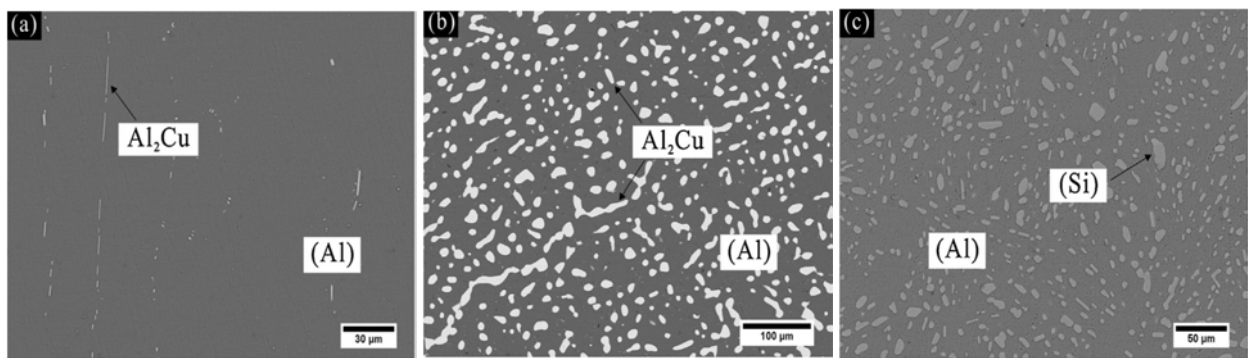


Figura 2.21 Microestructura de las aleaciones recocidas a) Al-3Cu, b) Al-15Cu, c) Al-20Si [37].

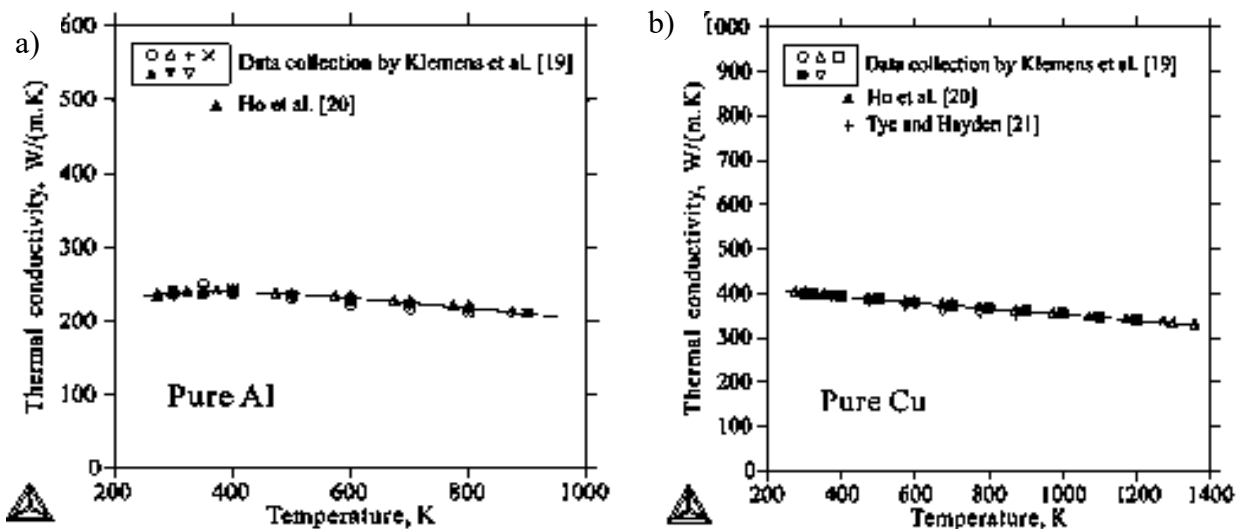
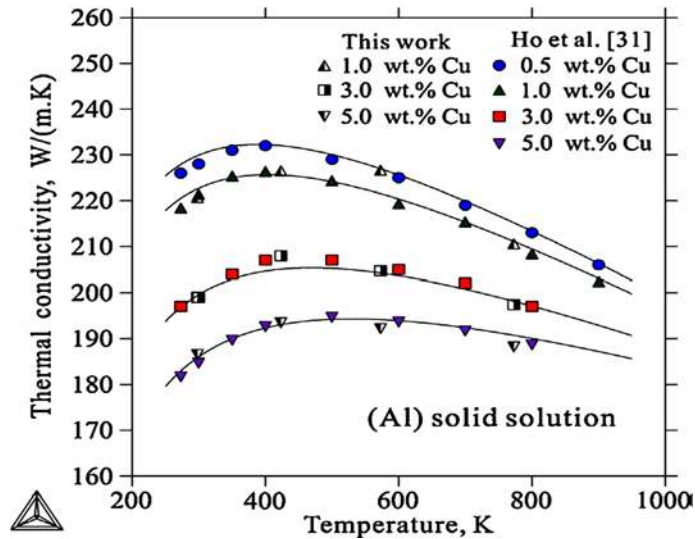


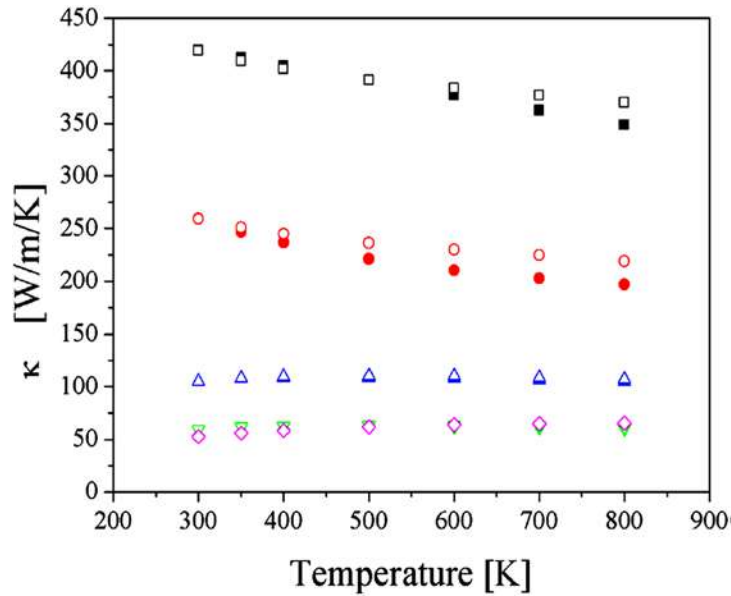
Figura 2.22 Variación de la conductividad térmica de: a) Al puro y b) Cu puro, con respecto a la temperatura [37].

En el caso de las aleaciones Al-Cu, los átomos del elemento soluto y las interfaces de segundas fases formadas, provocan la disminución de la conductividad térmica del sistema a medida que aumenta su volumen en la matriz. La Figura 2.23 presenta resultados experimentales de Zhang y col. [37] y la comparación que hace con otros autores. Se aprecia la disminución de conductividad conforme incrementa la temperatura, pero con un previo y ligero aumento en el rango de 200-500°C. De manera general, el contenido de Cu disminuye la conductividad en todos los casos.



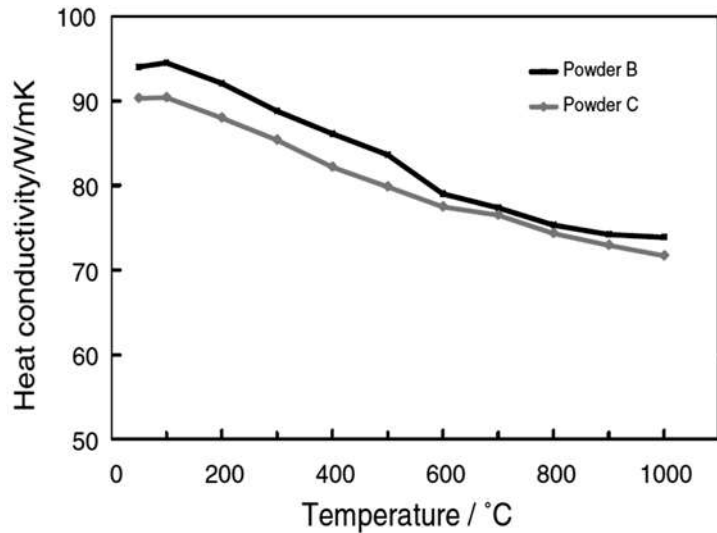
**Figura 2.23** Conductividad térmica vs. temperatura para muestras de aleaciones con contenidos ricos de Al [37].

Choi y col. [38] estimaron la conductividad térmica de muestras de Al y Cu puro, así como de aleaciones y compuestos intermetálicos formados, a través de simulación con la ecuación de transporte de Boltzmann (BTE) y aproximaciones de primer principio. Para llevar a cabo las simulaciones se utilizó un paquete de muestra de alta pureza compuesto por superceldas de Al, Cu, AlCu, Al<sub>2</sub>Cu y Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>. La Figura 2.24 muestra los resultados estimados de conductividad térmica y los obtenidos por ajuste de la medición experimental de resistividad eléctrica. El ajuste entre valores es aceptable para el rango de medición de 300 a 800°K, observándose nuevamente la disminución lineal de la conductividad térmica con la temperatura para los metales Al y Cu puros, pero un incremento marginal y después estabilización para las fases intermetálicas. Además de los valores reportados, la técnica muestra la posibilidad de evaluar la conductividad térmica de los materiales.



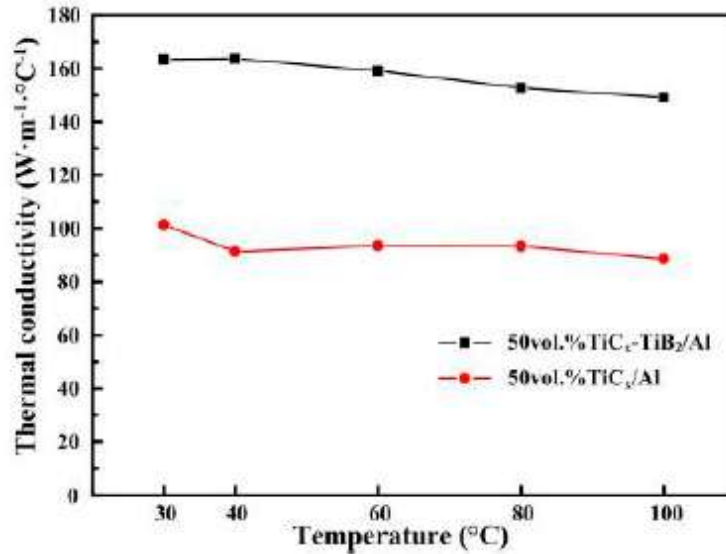
**Figura 2.24** Conductividad térmica ( $\kappa$ ) de aleaciones Al-Cu. Los marcadores rellenos muestran los valores estimados y los vacíos los experimentales de Cu (■, □), Al (●, ○), Al<sub>2</sub>Cu (▲, △), AlCu (▼), Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> (◆) [38].

Con respecto a la conductividad térmica del TiB<sub>2</sub>, Königshofer y col. [39] reportan la conductividad de consolidados por compactación en caliente de polvos de TiB<sub>2</sub> de alta pureza a 1800°C y 45 MPa de presión en atmósfera inerte de argón. La estimación de la conductividad térmica en función de la temperatura se realizó por medición directa de la difusividad térmica y del calor específico por las técnicas de láser flash y calorimetría diferencial de barrido, respetivamente. Los resultados muestran que el TiB<sub>2</sub> tiene alta conductividad térmica en comparación a otros cerámicos, y aproximadamente la cuarta parte de la conductividad del cobre a temperatura ambiente. La Figura 2.25 muestra resultados de conductividad para muestras densificadas a 99.5% (polvo B) y 98.8% (polvo C). Se observa que la ligera diferencia de dosificación entre las muestras hace que el polvo B presente una conductividad térmica un 5% mayor a la del polvo C.



**Figura 2.25** Variación de la conductividad térmica vs. temperatura de polvos sinterizados de  $\text{TiB}_2$  de alta pureza [39].

Respecto al comportamiento que presenta la conductividad térmica de compósitos  $\text{TiB}_2/\text{Al}$  y su potencial aplicación como disipadores de calor, destaca el trabajo publicado por Shu y col. [40] para compósitos de matriz de Al 99% puro; el relleno estudiado fue de 50 %volumen de  $\text{TiC}$ , y para otro compósito 50 %volumen de  $\text{TiC-TiB}_2$ . Los compósitos se fabricaron por síntesis por combustión y posterior prensado en caliente. La Figura 2.26 muestra la comparación de la conductividad térmica de los compósitos  $\text{TiC-TiB}_2/\text{Al}$  y  $\text{TiC}/\text{Al}$  en el rango de 30 a  $100^\circ\text{C}$ . Se observa que la conductividad térmica desciende ligeramente con el aumento de la temperatura, siendo siempre mayor la del compósito  $\text{TiC-TiB}_2/\text{Al}$  a lo largo de todo el rango de temperatura, lo que demuestra que el refuerzo de  $\text{TiB}_2$  produce un incremento de conductividad en el compósito, además que también disminuye ligeramente el CET de éste.



**Figura 2.26** Comparación de conductividad térmica vs. temperatura de los dos compósitos fabricados [40].

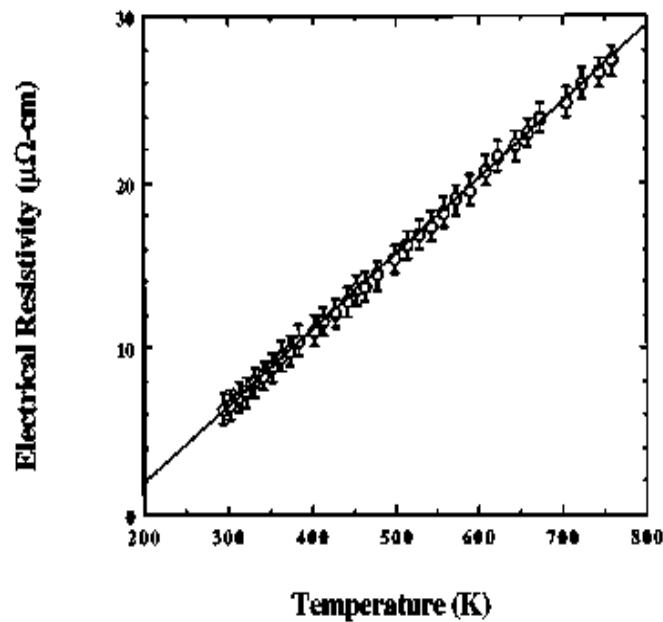
## 2.9 Impacto de la temperatura en la resistividad eléctrica y coeficiente Seebeck

La resistividad eléctrica es la propiedad de los materiales que mide la oposición que tienen al paso de la corriente eléctrica. En el sistema internacional se representa por la letra griega  $\rho$  y su unidad fundamental es  $\Omega \cdot m$ . Los materiales metálicos conductores tienen baja resistividad y muestran un incremento lineal con la temperatura. Por otro lado, el coeficiente Seebeck es la medida del voltaje termoeléctrico que genera un material en respuesta al cambio de temperatura; su unidad en el sistema internacional es V/K. El valor del coeficiente puede ser explicado por el efecto Seebeck, fenómeno termoeléctrico que ocurre cuando las puntas de un material conductor o semiconductor son conectadas a un circuito eléctrico y expuestas a una diferencia de temperatura, provocando con esto el flujo de electrones de la zona más caliente a la más fría; los voltajes producidos son muy pequeños, del orden de unos cuantos  $\mu V/K$ .

La resistividad eléctrica es uno de los parámetros más importantes para el estudio y desarrollo de materiales conductores y semiconductores, así como para materiales termoeléctricos [41]. Existen estudios en MMCs reforzados con partículas cerámicas, donde se muestra cómo los refuerzos dispersos modifican propiedades térmicas como el coeficiente de expansión y la conductividad térmica [13,34,35]. Sin embargo, existe poca información de la respuesta termoeléctrica en

compósitos, menos aún del efecto que pueda tener el tratamiento térmico de los compósitos sobre las propiedades de resistividad eléctrica y coeficiente Seebeck [42].

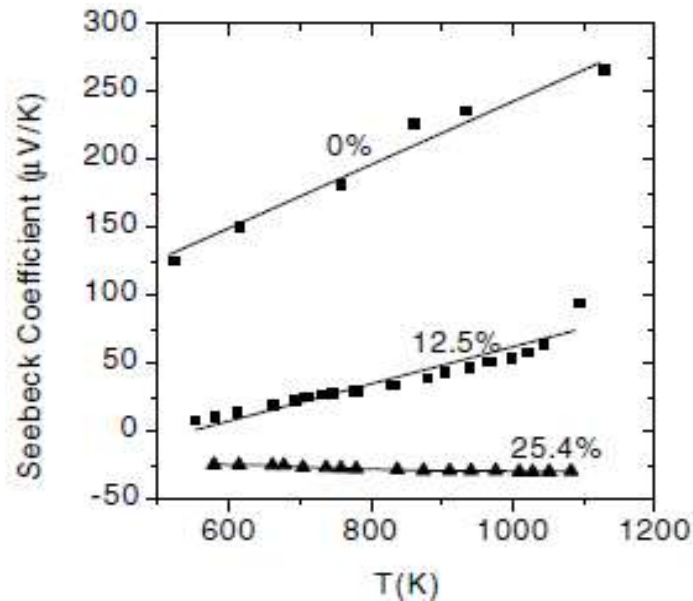
Li y col. [43] determinaron la resistividad eléctrica del  $\text{TiB}_2$  a elevada temperatura. Para tal propósito, emplearon muestras de  $\text{TiB}_2$  policristalino, el cual fue sinterizado a  $1750^\circ\text{C}$  y 2500 psi. Las mediciones de resistividad se realizaron por un ensayo de cuatro puntos en el rango de 295 a  $800^\circ\text{K}$ . La Figura 2.27 muestra el comportamiento de la resistividad eléctrica del  $\text{TiB}_2$ , siendo claro un incremento lineal al aumentar la temperatura, lo que sugiere un mecanismo dominante de dispersión por fonones. A temperatura ambiente el valor de la resistividad es aproximadamente  $6 \mu\Omega\cdot\text{m}$ , con un incremento hasta  $28 \mu\Omega\cdot\text{m}$  a la máxima temperatura de  $500^\circ\text{C}$ .



**Figura 2.27** Resistividad eléctrica del  $\text{TiB}_2$  en función de la temperatura [43].

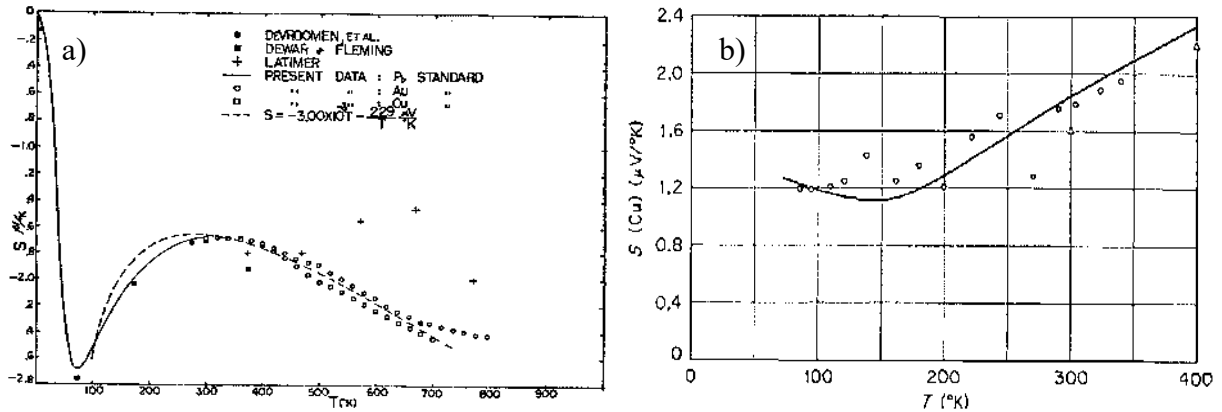
El efecto del  $\text{TiB}_2$  en las propiedades termoeléctricas de compósitos cerámico-cerámico ha sido estudiado por Cai y col. [44] al introducirlo en proporciones de 0, 12.5 y 24.5 %volumen en una matriz de  $\text{B}_4\text{C}$ . Los compósitos se prepararon por prensado en caliente a  $1900^\circ\text{C}$  y 35 MPa de presión por 30 min en atmósfera de argón. El coeficiente de Seebeck se midió hasta la temperatura de  $1200^\circ\text{K}$  bajo vacío, utilizando un arreglo de dos probetas. La Figura 2.28 muestra que el coeficiente Seebeck aumenta de forma lineal con la temperatura en las muestras con 0 y 12.5% de  $\text{TiB}_2$ , mientras que el compósito con el mayor contenido de 24.5%  $\text{TiB}_2$  disminuye ligeramente

hasta valores negativos. Estas conductas infieren que los compósitos con menor contenido de TiB<sub>2</sub> tienen un comportamiento de tipo semiconductor tipo *p*, mientras que a mayor TiB<sub>2</sub> en la matriz, el coeficiente Seebeck presenta el comportamiento propio de un material metálico.



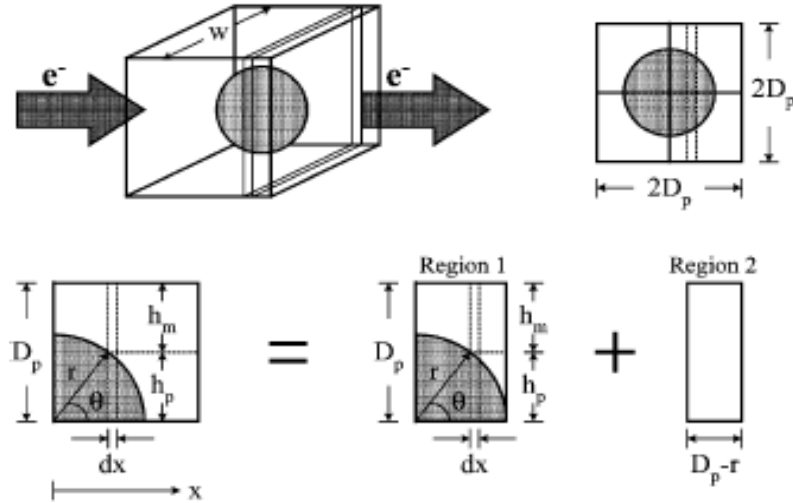
**Figura 2.28** Coeficiente Seebeck de compósitos cerámico-cerámico en una matriz de B<sub>4</sub>C con 0, 12.5 y 24.5 %volumen de TiB<sub>2</sub> en función de la temperatura [44].

Para el caso de aluminio y cobre, Gripshover y col. [45] determinaron la variación del coeficiente Seebeck de Al-99.999% en el rango de temperatura de 4.2 a 700°K, mientras que Moore y col. [46] reportan el comportamiento del coeficiente Seebeck para Cu policristalino 99.999% en el rango de 78 a 400°K (Figura 2.29). Se observa que el coeficiente Seebeck del aluminio es siempre negativo en todo el rango de medición, con una tendencia creciente menos negativa al aumentar la temperatura de -200°C hasta aproximadamente 130°C. Para el caso de cobre puro, el coeficiente Seebeck tiene valores siempre positivos, presentando al igual que el aluminio, un comportamiento de incremento con la temperatura a partir de -120°C, aproximadamente.



**Figura 2.29** a) Variación del coeficiente Seebeck con la temperatura para Al 99.999% [45]. b) Variación del coeficiente Seebeck con la temperatura para Cu 99.999% [46].

Con respecto a la resistividad eléctrica en compósitos de matriz metálica, Chang y col. [47] efectuaron un estudio de modelos teóricos para determinar el comportamiento de la resistividad eléctrica en MMCs reforzados con partículas aislantes, como es el caso de los refuerzos cerámicos, y lo validaron con estudios experimentales en compósitos base aluminio. El modelo desarrollado considera que el compósito se compone solamente de las fases refuerzo y matriz, sin haber reacción interfacial; considera también que el refuerzo está uniformemente distribuido en la matriz y supone una celda unitaria de compósito como un espécimen completo donde un elemento de refuerzo es uniformemente rodeado por el mismo volumen de matriz. La Figura 2.30 muestra esquemáticamente la consideración de una celda de compósito reforzado por partículas y la dirección del flujo de electrones a través de esta, donde  $D_p$  es el diámetro de la partícula de refuerzo,  $w$  es la longitud de la celda  $h_m$  y  $h_r$  son la altura de la matriz y del refuerzo respectivamente,  $r$  es el radio de la partícula de refuerzo y  $\theta$  es el ángulo formado entre la partícula de refuerzo y la matriz en una de las 4 regiones en que se divide la celda.



**Figura 2.30** Representación esquemática de una celda de un compuesto reforzado con partículas [47].

De acuerdo a esta representación, cada celda del compuesto se compone por 8 octavos de celda y cada una a su vez está compuesta de dos regiones. En la región 1 el diferencial entre las resistividades eléctricas del refuerzo y la matriz se define por las Ec. 2.6 y 2.7:

$$dR_p = \rho_p \frac{4dx}{\pi x^2} \quad (2.6)$$

$$dR_m = \rho_m \frac{4dx}{(2D_p)^2 - \pi x^2} \quad (2.7)$$

donde,  $x = r \cos \theta$  y  $dx = -r \sin \theta \cdot d\theta$ .

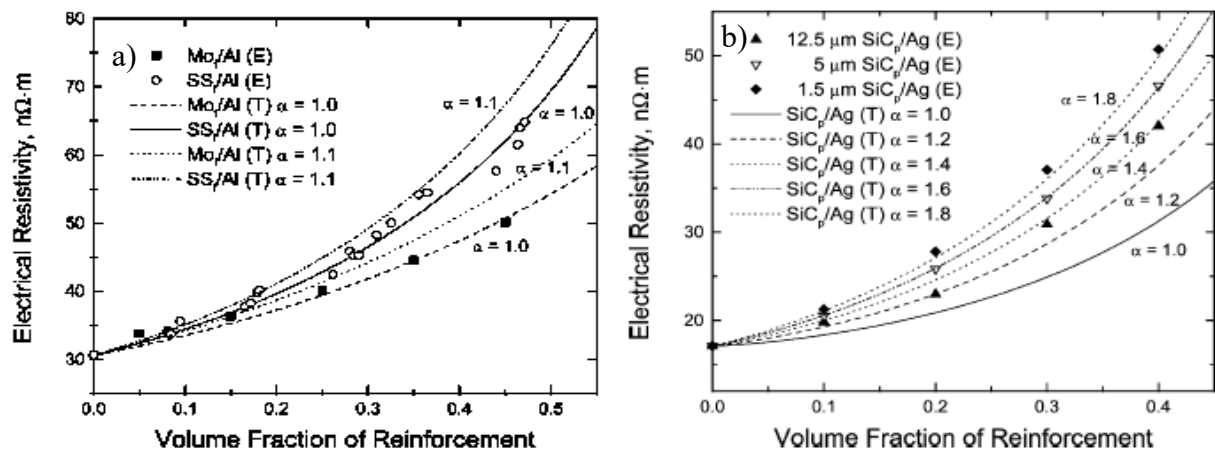
En estas relaciones,  $\rho_m$  y  $\rho_p$ , representan la resistividad eléctrica de la matriz y el refuerzo, respectivamente, y  $D_p$  es el ancho de cada octavo de la celda del compuesto, que varía con la fracción volumétrica del refuerzo. En la región 2 (Figura 2.30) solo existe fase matriz, por tanto,  $\rho_2 = \rho_m$ .

Efectuado el desarrollo matemático hecho por Chang y col. [47] del diferencial de resistividad eléctrica en ambas regiones, y considerando que en un refuerzo de características aislantes  $\rho_c \gg \rho_m$ , la resistividad eléctrica de un compuesto de matriz metálica puede modelarse matemáticamente como indica la Ec. 2.8 [47]:

$$\rho_c^\infty(p) = \rho_m \left\{ 1 - \eta + \frac{4 \tan^{-1} \left[ \frac{\pi \eta^2}{\sqrt{4 - \pi \eta^2}} \right]}{\sqrt{\pi(4 - \pi \eta^2)}} \right\} \quad (2.8)$$

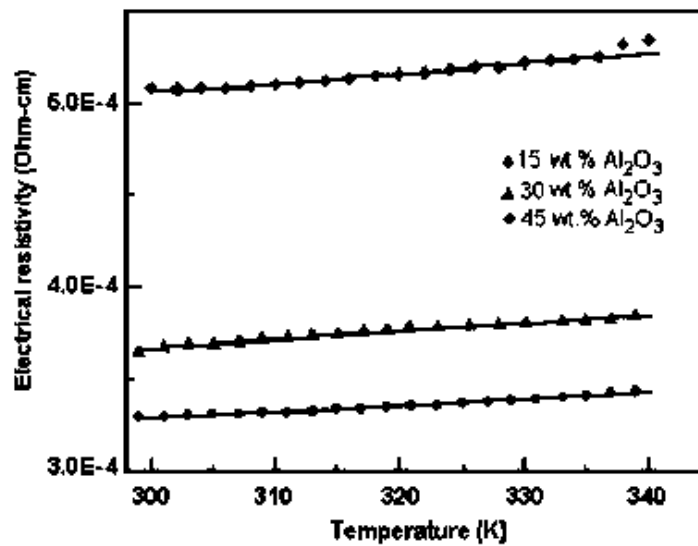
donde,  $\eta = \frac{r}{D_p} = \sqrt[3]{\frac{6v_p}{\pi}}$  y  $v_p$  es la fracción volumétrica de partículas de refuerzo.

Para las mediciones experimentales se fabricaron compósitos de hojas de aluminio AA1100 de 100  $\mu\text{m}$  de espesor reforzadas con fibras continuas de molibdeno ( $\text{Mo}_f$ ) y acero inoxidable ( $\text{SS}_f$ ) con diámetro 150  $\mu\text{m}$ , los cuales fueron unidos por un proceso de difusión a 500°C durante 10 minutos a presión de 100 MPa, obteniendo compósitos con 5 a 45 %volumen de refuerzo. La resistividad eléctrica se evaluó por medio de la técnica de cuatro puntos a una corriente continua de 0.1 A. Como material de validación, reportan también la resistividad eléctrica vs. fracción volumétrica de refuerzo para compósitos SiC/Ag con diferentes porcentajes de refuerzo, y tamaños de partícula cerámica de 1.5, 5 y 12.5  $\mu\text{m}$ . La Figura 2.31 compara los valores experimentales y los modelados de resistividad eléctrica. Se observa una coincidencia aceptable entre valores, con una conducta exponencial creciente de resistividad conforme aumenta el volumen de refuerzo. Es evidente que la resistividad no únicamente aumenta con el volumen de refuerzo, sino que también lo hace al disminuir el tamaño de partícula (Figura 2.31b)).



**Figura 2.31** a) Resistividad eléctrica de compósitos reforzados por fibras de molibdeno  $\text{Mo}_f/\text{Al}$  y acero inoxidable  $\text{SS}_f/\text{Al}$ . b) Compósitos  $\text{SiC}_f/\text{Ag}$  con diferentes porcentajes de refuerzo (puntos experimentales (E), modelo teórico (T)) [47].

En relación al efecto de la temperatura en la resistividad eléctrica de MMCs, Tatar y col. [48] estudiaron el comportamiento de la resistividad en compósitos  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  fabricados vía pulvimetalúrgica por prensado en seco a 250 MPa y sinterizado a  $550^\circ\text{C}$  de mezclas AA-6061 con polvos de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  de 15, 30 y 45  $\mu\text{m}$ , en iguales porcentajes volumétricos de 15, 30 y 45%. Como muestran los resultados de la Figura 2.32, al igual que en los trabajos previamente expuestos, la resistividad incrementa con la temperatura, en este caso de forma ligera y aproximadamente lineal. Destaca también cómo la resistividad es sumamente sensible a la composición del compósito, incrementando la propiedad conforme mayor es la fracción volumétrica del relleno de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



**Figura 2.32** Variación de la resistividad eléctrica con la temperatura de los compósitos [48].

## CAPITULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El presente capítulo describe las etapas experimentales del proyecto. Se ofrecen detalles de las técnicas y parámetros empleados en la fabricación del compuesto TiB<sub>2</sub>/Al-4Cu, caracterización física y micro estructural, aplicación de tratamientos térmicos, caracterización termofísica, termoeléctrica y evaluación de la resistencia a la tracción mediante el ensayo *small punch* por micropunzado de muestras pequeñas.

### 3.1 Materiales

Los metales base para preparar la aleación matriz consistieron en Al-1100 en lingote (Al mínimo: 99.0, Si+Fe: 0.95, Cu: 0.05-0.2, Mn: 0.05, Zn: 0.1, otros: 0.15, %peso) y cobre grado electrolítico en barra con 99.99% de pureza. El material de refuerzo consistió en polvos de TiB<sub>2</sub> marca *Sigma Aldrich*, con peso molecular 69.49 g/mol, densidad 4.52 g/cm<sup>3</sup> y tamaño de partícula <10 μm, conforme a especificaciones del fabricante.

En la caracterización de los polvos de TiB<sub>2</sub>, se midió el tamaño medio y distribución de tamaño de partícula mediante un analizador de tamaño de partícula *Horiba Capa 300*. El área superficial específica de los polvos se midió por la técnica BET empleando un equipo *Horiba SA-9600 Series*.

#### 3.1.1 Caracterización micro estructural de las materias primas

La caracterización micro estructural de las materias primas y la aleación preparada Al-4Cu, se efectuó por dos técnicas. Para definir las fases presentes en los materiales, se efectuaron ensayos por difracción de rayos X con un equipo *Bruker D8 ADVANCE* en el rango angular de 30° a 130°, con intervalo 2-θ de 0.02° y tiempo de adquisición de 0.6 s por paso, bajo radiación monocromática CuKα ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) y aceleración de voltaje de 40 KeV a intensidad de corriente 20 mA.

En la examinación de los materiales, se utilizó un microscopio de barrido de emisión de campo *JEOL JSM-7600F FE-SEM*, con adquisición de imágenes en los modos de electrones secundarios

y retrodispersados, así como la realización de microanálisis químicos puntuales, análisis químicos lineales y distribución elemental por mapeos químicos, a través del espectrómetro de dispersión de energía de rayos X acoplado *Bruker XFlash 6|30*.

## **3.2 Fabricación del compuesto**

### ***3.2.1 Preparación de preformas de TiB<sub>2</sub>***

La primera etapa en la fabricación de los compósitos por infiltración capilar, consistió en la preparación de las preformas porosas a ser infiltradas. Mediante la aplicación de modelos teóricos, se diseñó elaborar un compuesto con 50% volumen de fase de refuerzo, por lo que el reto inicial fue preparar preformas porosas con 50% volumen de porosidad abierta. Para tal propósito, se efectuaron ensayos de compresibilidad de los polvos de TiB<sub>2</sub> en una prensa *Carver 3925*, al compactar pastillas cilíndricas en un dado de acero con diámetro de 14 mm. Se efectuaron pruebas de compactación en el rango de 0.5 a 7 ton, en el intento de construir la curva carga vs. densificación, y así definir la presión requerida para obtener compactos de TiB<sub>2</sub> con 50% de porosidad.

### ***3.2.2 Presinterización de preformas de TiB<sub>2</sub>***

Una vez determinada la presión a aplicar en la obtención de preformas con 50% de porosidad, a partir de la curva de compresibilidad construida, se prepararon barras en verde de forma rectangular con dimensiones 25 mm × 10 mm × 10 mm por compactación axial en frío de 5.65 g de polvos secos de TiB<sub>2</sub> usando un dado de acero y una prensa *Carver 3925* de 25 ton de capacidad. La densidad y porosidad de las preformas verdes se determinó con precisión midiendo el peso y dimensiones de las barras.

Para el proceso de infiltración es necesario que la red porosa de los preformados sea suficientemente resistente, de tal manera que permita el paso del metal líquido a infiltrar sin que el compacto sufra fractura por la presión ejercida por el líquido viscoso. Por tanto, se requiere de una etapa de sinterización parcial que origine la unión entre contactos de partículas cerámicas para proveer de canales porosos resistentes, pero que a la vez se mantenga la porosidad abierta en la

preforma. La presinterización de las barras en verde se realizó en la cámara sellada de un tubo cerámico dentro de un horno horizontal *Lindberg/Blue M* bajo atmósfera controlada de argón de alta pureza (99.99%) a efecto de reducir la posibilidad de oxidación del cerámico. La temperatura empleada fue de 1250°C con tiempo de permanencia de 65 minutos y enfriamiento por convección dentro del horno. La densidad y porosidad de las preformas presinterizadas se determinó a partir de la medición del peso y dimensiones de las barras. El proceso de presinterizado asegura que no se presenten fracturas en el preformado durante el proceso de infiltración al lograr una fuerte unión de las partículas de TiB<sub>2</sub>.

### ***3.2.3 Fabricación de la aleación Al-4Cu***

Para el proyecto se determinó emplear como matriz del compuesto la aleación Al-4Cu, que representa una composición 96 % en peso Al, 4 % en peso Cu. Cantidades estequiométricas de los metales Al y Cu se colocaron en un crisol de zirconia en la preparación de aproximadamente 4 kg de aleación. El crisol con muestra se colocó en el interior de un horno de inducción magnética *CONSARC Inductotherm VIP-I* con atmósfera controlada de argón de alta pureza (99.99%) y se elevó la temperatura a 1050°C durante 40 minutos. Posteriormente, la aleación se dejó enfriar por convección natural hasta temperatura ambiente.

La composición química precisa de la aleación Al-4Cu se determinó por análisis de chispa en un espectrómetro de emisión óptica *Q4 TASMAR Bruker con un patrón estándar de Al-1100*, además de efectuar estudios complementarios por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

### ***3.2.4 Infiltración del compuesto TiB<sub>2</sub>/Al-4Cu***

En el proceso de infiltración del compuesto, barras presinterizadas de TiB<sub>2</sub> fueron colocadas en un crisol de grafito junto con 4 g de aleación Al-4Cu para asegurar la infiltración completa de los compósitos con 50% volumen de contenido del refuerzo. La buena mojabilidad de la aleación Al-4Cu en el cerámico TiB<sub>2</sub> permite la infiltración capilar del preformado poroso sin aplicación de presión externa, remplazando la interface sólido-vapor por una interface sólido-líquido. El crisol

con muestras se colocó en el interior de la cámara cerámica de un horno de tubo horizontal *Lindberg/Blue M* bajo atmósfera dinámica de argón de alta pureza (99.99%) y fue calentado a temperatura de 1000°C con tiempo de permanencia de 30 minutos para lograr la infiltración de la aleación fundida en la barra de TiB<sub>2</sub>. Una vez formado el compuesto, se dejó enfriar por convección natural dentro del horno de atmósfera controlada hasta temperatura ambiente.

### 3.3 Tratamiento térmico

Se aplicó un tratamiento térmico T6 a los compósitos TiB<sub>2</sub>/Al-4Cu, conforme a las especificaciones del estándar ASM-2772 [49] para tratamiento de aleaciones base aluminio. El procedimiento consistió en un tratamiento de solubilizado, seguido de temple hasta temperatura ambiente y, finalmente, un proceso de envejecido artificial con un posterior temple en agua hasta temperatura ambiente finalizando el tratamiento. La temperatura y tiempo de solubilizado se fijó en 550°C y 4.5 horas, respectivamente, mientras que el envejecido se practicó a 200°C hasta un máximo de 10 horas. La Tabla 3.1 resume el historial térmico para las diferentes muestras tratadas.

**Tabla 3.1** Condiciones de tratamiento térmico del compuesto TiB<sub>2</sub>/Al-4Cu.

Muestra	Solubilizado		Envejecido	
	<i>t</i> (h)	<i>T</i> (°C)	<i>T</i> (°C)	<i>t</i> (h)
1	4.5	550	200	2
2				4
3				6
4				8
5				10

Durante el tratamiento se empleó una atmósfera inerte de argón de alta pureza (99.99%) con el fin de disminuir la posibilidad de oxidación de las muestras tratadas. Se trataron las muestras necesarias de compuesto y aleación matriz para evaluar el efecto del tratamiento sobre sus propiedades de dureza, módulo elástico y resistencia máxima a la atracción, así como en las propiedades termofísicas de expansión y conductividad térmica, y sobre las propiedades termoeléctricas de resistividad eléctrica y coeficiente Seebeck.

### **3.4 Caracterización física y micro estructural del compuesto TiB<sub>2</sub>/Al-4Cu**

Muestras del compuesto infiltrado TiB<sub>2</sub>/Al-4Cu con y sin tratamiento térmico fueron analizadas por difracción de rayos X (*Bruker D8 ADVANCE*) para determinar las principales fases presentes e investigar posibles segundas fases formadas o precipitados durante el proceso de fabricación y tratamiento. Complementariamente, los compósitos fueron examinados por microscopía electrónica de barrido (*JEOL JSM-7600F FE-SEM*) para determinar sus características micro estructurales de distribución y composición de fases y características interfaciales, haciendo uso de imágenes en modo de electrones secundarios y retrodispersados, así como análisis de composición química mediante análisis puntuales y lineales EDS y mapeos químicos de distribución elemental.

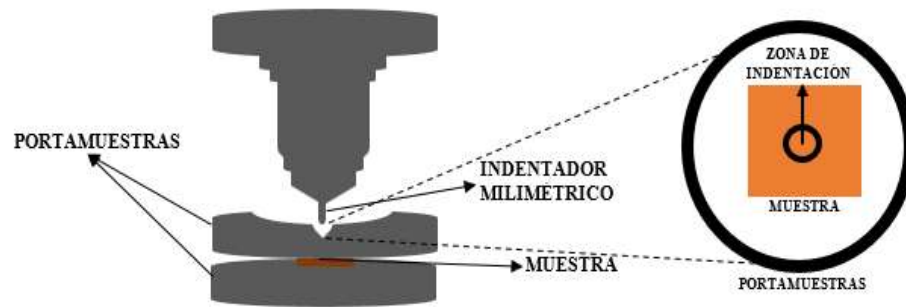
La densidad verdadera del compuesto se determinó utilizando la técnica de desplazamiento de gas (ASTM C20-00) [50] a través de un picnómetro de helio (*Micromeritics AccuPyc 1330*). Conociendo la densidad teórica del compuesto TiB<sub>2</sub>/Al-4Cu calculada a partir de la regla de las mezclas con las densidades teóricas y cantidades exactas de matriz y refuerzo, fue posible determinar la porosidad residual en el compuesto.

El módulo elástico y de corte se determinaron mediante la técnica de excitación por impulsos, con un equipo *GrindoSonic Mk5 "Industrial"* empleando muestras en forma de barra con medidas de 25 mm × 5 mm × 5 mm. La dureza de los compósitos se midió con un microdurómetro *Mitutoyo HM-200* en muestras de 10 mm × 10 mm × 2 mm pulidas en una de sus caras, realizando 5 indentaciones con una carga de 100 g durante 10 s para obtener la dureza promedio.

### **3.5 Resistencia a la tracción por micropunzado de muestras pequeñas *small punch test***

Se aplicó una técnica de micropunzado de muestras pequeñas, *small punch test*, para estimar las propiedades mecánicas del compuesto TiB<sub>2</sub>/Al-4Cu, con y sin tratamiento térmico. Para tal efecto, se empleó una máquina universal de ensayos mecánicos *Zwick Roell Z100* adaptada con los accesorios convenientes para ejecutar las pruebas, que consistió en un indentador milimétrico de acero tratado térmicamente, el cual es una punta plana de forma cilíndrica con 5 mm de longitud por 1.5 mm de radio, cuya función es penetrar la muestra. El arreglo de punzón se acopló a las mordazas de la máquina universal junto con un portamuestras con un orificio central por el cual penetra el indentador donde se colocaron muestras en forma de láminas con medidas de 10 mm ×

10 mm × 0.3 mm. La Figura 3.1 describe el esquema de funcionamiento del indentador utilizado. Se ensayaron hasta cinco muestras de cada uno de los materiales, consistentes en los blancos de Cu y Al de alta pureza, además de acero A20 usados como referencia; se ensayaron también igual número de muestras para la aleación matriz, el compuesto sin tratamiento térmico, el compuesto solubilizado y los cinco compósitos envejecidos a 2, 4, 6, 8 y 10 h. Los ensayos se realizaron a una velocidad de penetración de 0.1 mm/min hasta un 100% de deformación, donde las muestras tienen su punto de ruptura.



**Figura 3.1** Equipo para realizar el ensayo *small punch*.

### 3.6 Determinación de propiedades térmicas

#### 3.6.1 Coeficiente de expansión térmica

Para estudiar el efecto del tratamiento térmico sobre el coeficiente de expansión térmica se empleó un dilatómetro *Netzsch Dil 402 PC/4* utilizando una atmósfera controlada de argón (99.99%), en el rango de temperatura desde ambiente hasta 350°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y enfriamiento por convección natural dentro del horno hasta temperatura ambiente. Las muestras ensayadas fueron barras rectangulares de 25 mm × 5 mm × 5 mm.

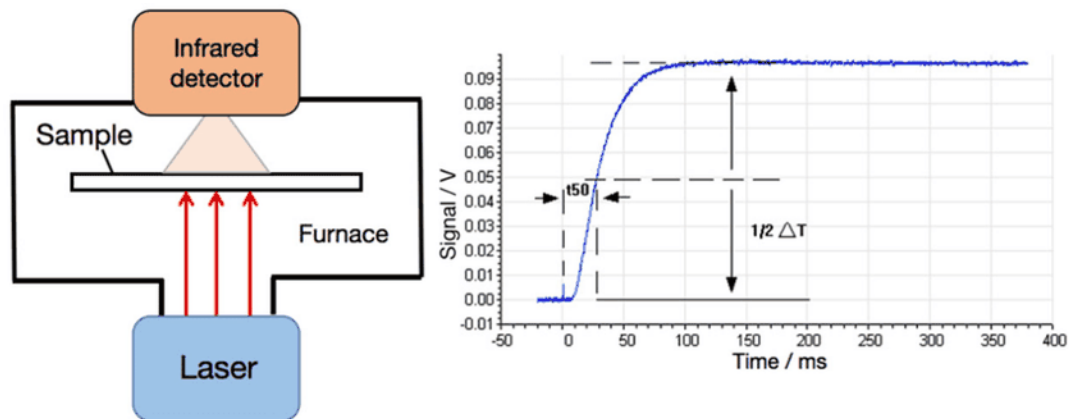
#### 3.6.2 Conductividad térmica

Para evaluar la conductividad térmica del compuesto, se utilizó un equipo *Netzsch HyperFlash LFA 467 HT*, cuyo esquema de funcionamiento se explica en la Figura 3.2. El equipo utiliza la técnica de análisis por flash de luz (LFA), la cual emplea una fuente emisora de luz –en este caso una lámpara de xenón–, que emite el haz que calienta la muestra en forma de pastilla cuadrada de

10 mm × 10 mm y 2-3 mm de grosor. El haz impacta la muestra en la parte inferior y un detector de infrarrojo registra el aumento de temperatura en la parte superior de la muestra. Este incremento es dependiente del tiempo; a menor tiempo se da la transferencia de energía, mayor es la difusividad térmica del material. Por su parte la conductividad térmica se puede calcular con la Ec. 3.9:

$$\lambda(T) = a(T) \cdot C_p(T) \cdot \rho(T) \quad (3.9)$$

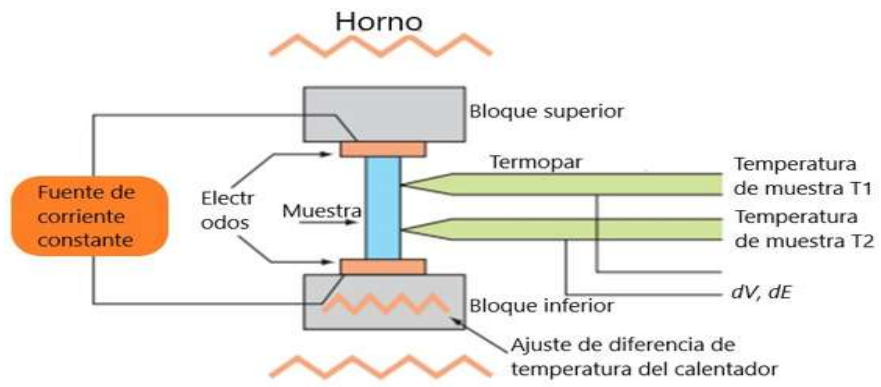
Donde  $\lambda$  es la conductividad térmica (W/(mK)),  $a$  es la difusividad térmica (mm<sup>2</sup>/s),  $C_p$  es el calor específico (J/(g·K)) y  $\rho$  la densidad (g/cm<sup>3</sup>). El equipo proporciona los datos de difusividad térmica y capacidad calorífica de la muestra, por lo que conociendo la densidad del material se puede calcular su conductividad. Las pruebas se realizaron en un rango de temperaturas desde temperatura ambiente hasta 350°C, realizando mediciones cada 50°C bajo una atmósfera protectora de argón alta pureza.



**Figura 3.2** Esquema de funcionamiento de la técnica LFA [51].

### 3.7 Determinación de propiedades termoeléctricas

Se cortaron y rectificaron muestras de compuesto y aleación matriz de 18 × 5 × 5 mm, terminando las superficies hasta papel abrasivo de carburo de silicio grit 1500 en una de sus caras, con el fin de obtener mejor resolución durante las mediciones. Para determinar la variación de la resistividad eléctrica y coeficiente Seebeck con la temperatura, se utilizó un equipo *ULVAC Zem-3*. Un esquema del principio de funcionamiento se muestra en la Figura 3.3. Las mediciones se llevaron a cabo en un rango desde temperatura ambiente hasta 400°C en intervalos de 50°C seguido de un enfriamiento a 100°C dentro de una atmósfera inerte de helio de alta pureza.



**Figura 3.3** Principio de funcionamiento del equipo *ULVAC Zem-3*.

## CAPITULO IV. RESULTADOS

El presente capítulo presenta los resultados y discusión, partiendo de la caracterización de las materias primas para la fabricación del compuesto, seguido de la realización de las pruebas para la determinación de las propiedades mecánicas, termofísicas y termoeléctricas, a fin de determinar el impacto que tiene el tratamiento térmico aplicado en las propiedades del compuesto.

### 4.1 Caracterización de materiales precursores

#### 4.1.1 Difracción de rayos-x de los metales base

Se realizaron ensayos de difracción de rayos-x a los materiales precursores en la fabricación del compuesto, lo que incluye los metales Al y Cu puros, y el polvo cerámico TiB<sub>2</sub>. Las Figuras 4.1 y 4.2 muestran los patrones de difracción para los metales base. Se observa que las reflexiones de los patrones de difracción coinciden perfectamente con las tarjetas indexadas para cada componente, PDF 04-0787 para el Al y PDF 070-3038 para el Cu, lo que confirma la alta pureza de las materias primas empleadas. Conforme a la caracterización, las materias primas corresponden a arreglos cristalinos Al (fcc) con plano principal (111) y Cu (fcc) en plano principal (111).

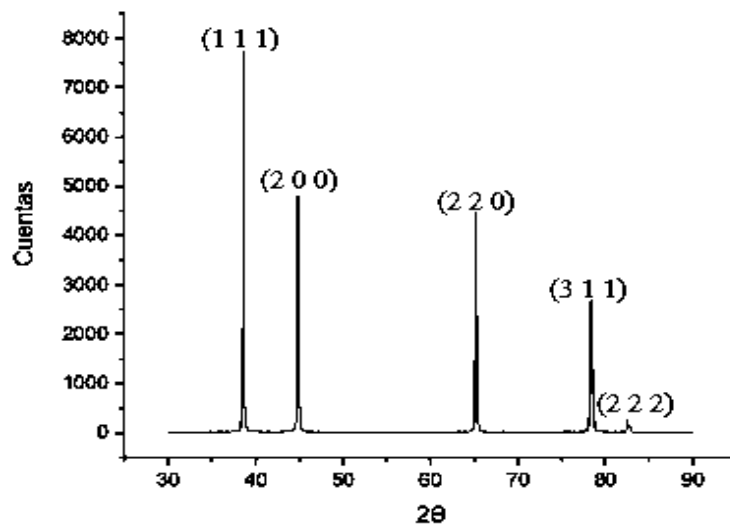
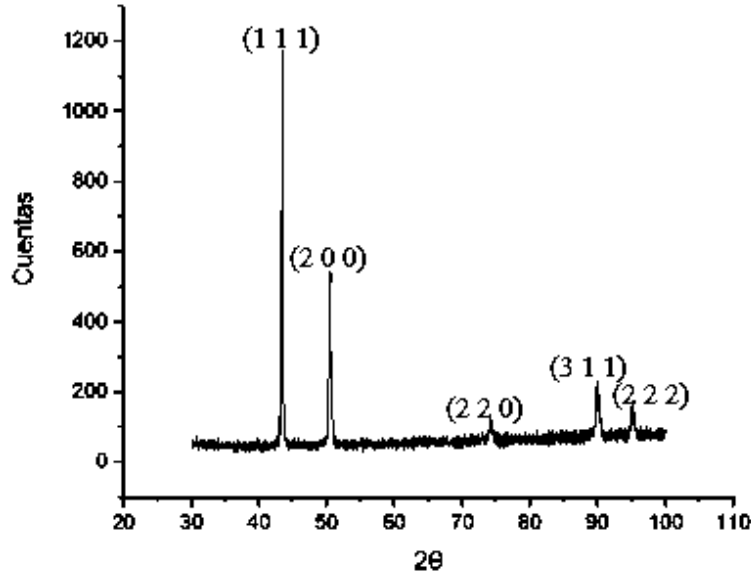


Figura 4.1 Patrón de DRX del aluminio A1100 utilizado para fabricar la aleación matriz.



**Figura 4.2** Patrón de DRX del cobre electrolítico 99.99% utilizado para fabricar la aleación matriz.

#### 4.1.2 Caracterización micro estructural de la aleación matriz Al-4Cu

La Tabla 4.1 muestra la composición química de la aleación fabricada Al-4%Cu de acuerdo al análisis por espectrofotometría de chispa. El contenido de Cu en la aleación es 3.814%, lo que difiere por poco menos de 0.2 %peso respecto del material preparado por balance de masa en la preparación de la aleación con 4% Cu. Diferencias porcentuales de ese orden de magnitud son comunes en la preparación de aleaciones por técnicas convencionales de fundición; para fines prácticos, durante el trabajo se hace referencia a la aleación binaria como Al-4Cu. Las principales impurezas agregadas durante el proceso de fundición son Fe y Si, éstas seguramente con origen en residuos provenientes del crisol en el que se fundió la aleación, dado el grado de pureza de los metales base de la aleación.

**Tabla 4.1** Composición química de la aleación

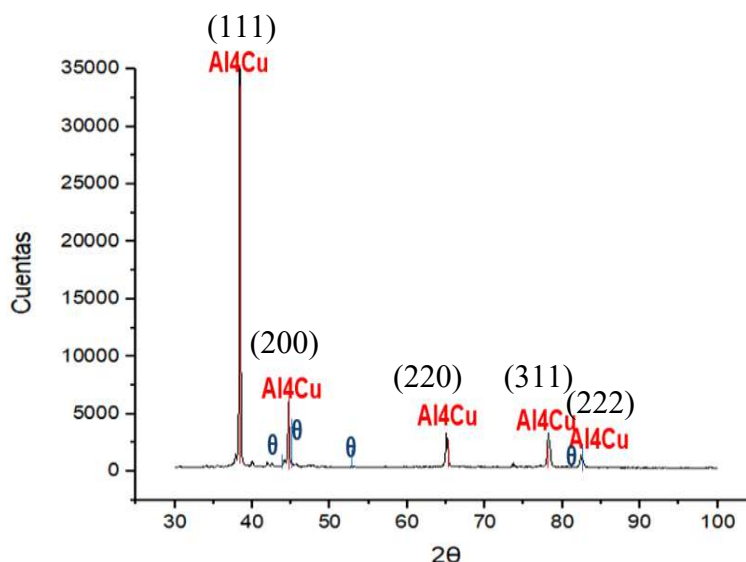
% Al	% Cu	% Si	% Fe	% Cr	% Zr
Balance	3.814	0.178	0.467	0.088	0.080

La medición de las principales propiedades físicas y mecánicas de la aleación matriz fabricada Al-4Cu se muestran en la Tabla 4.2. Se trata de una aleación ligera con densidad levemente mayor al aluminio puro, dado el contenido adicionado de cobre. Este último confiere también mayor dureza y módulo elástico respecto al aluminio puro, con valores como resume la tabla.

**Tabla 4.2** Propiedades físicas de una aleación Al-4Cu.

Densidad	Punto de fusión	Módulo Elástico	Módulo de Corte	Dureza
2.95 g/cm <sup>3</sup>	653.54 °C	70.8 GPa	9.13 GPa	68.3 HV <sub>100</sub>

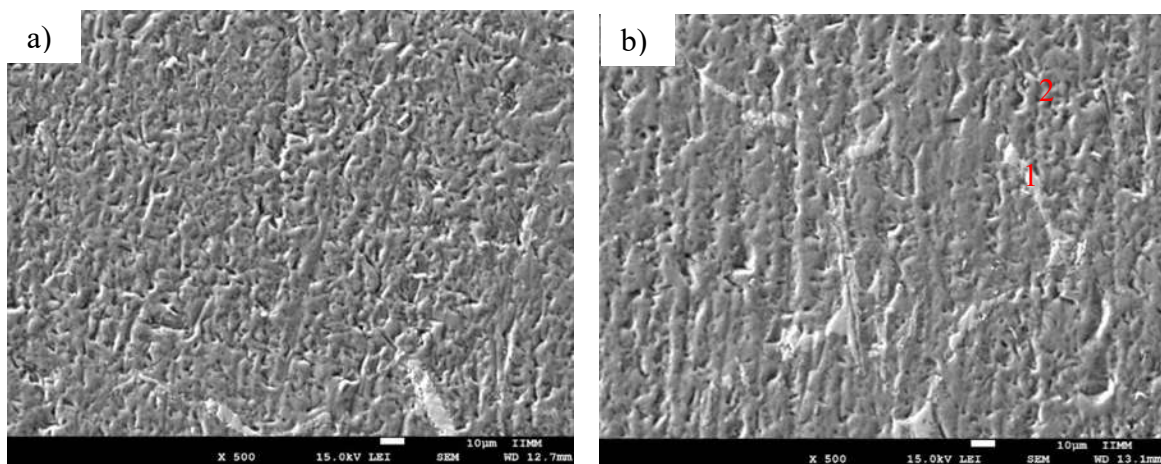
La Figura 4.3 muestra el patrón de rayos-x característico de la aleación matriz. Los picos indexados coinciden con los patrones de las tarjetas PDF 04-0787 para una aleación Al-4Cu y la PDF 03-1079 para la fase  $\theta$  (CuAl<sub>2</sub>), lo que confirma la formación de ésta en la aleación.



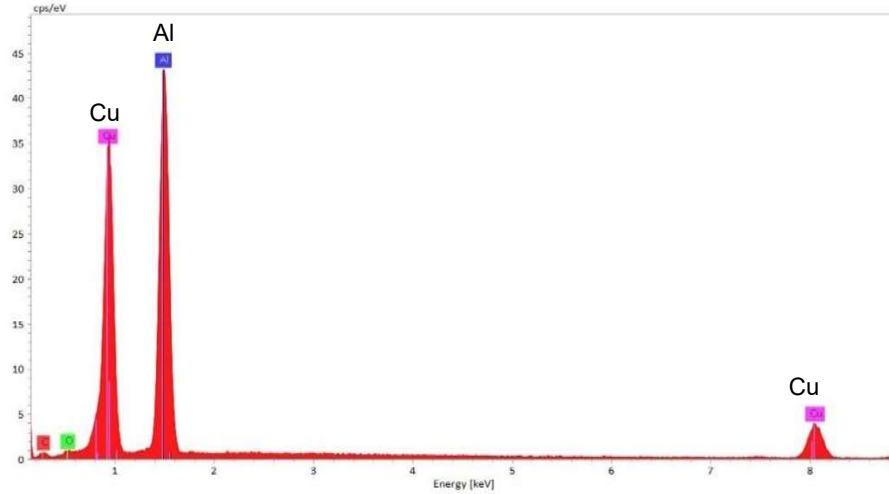
**Figura 4.3** Patrón DRX de la aleación Al-4Cu.

La Figura 4.4 muestran micrografías MEB por electrones secundarios de diferentes regiones de la aleación. Las diferencias de contraste permiten apreciar las dos diferentes fases que componen la aleación. De manera particular, la imagen de la Figura 4b) muestra las ubicaciones donde se efectuaron microanálisis químicos EDS para definir la composición de las fases señaladas. Los

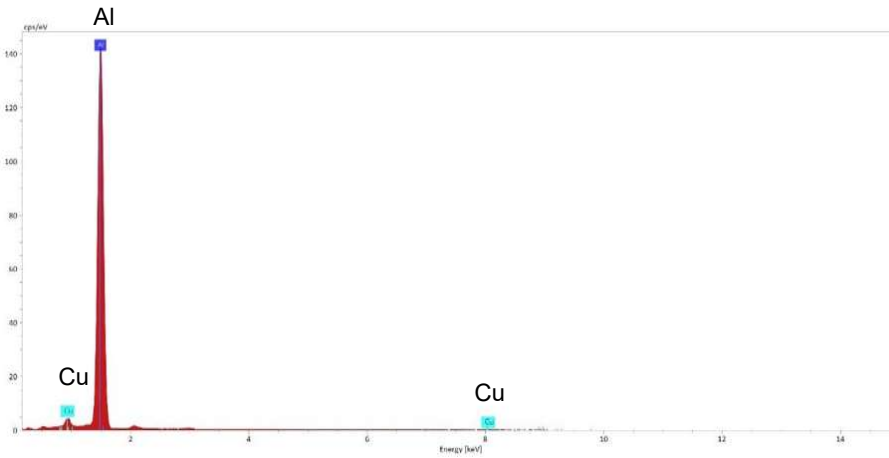
perfiles característicos de la composición se muestran en las Figuras 4.5 y 4.6. En el espectro correspondiente al punto 1 (Figura 4.5), se observan señales tanto de Al como de Cu, por lo que se puede suponer que esta zona es rica en fase  $\theta$   $\text{CuAl}_2$ . En el caso del espectro correspondiente al punto 2 (Figura 4.6), se aprecia una fuerte señal correspondiente a Al y señales más tenues de Cu, por lo que esta fase correspondería a la matriz de solución sólida de Al y Cu. La Tabla 4.3 resume la cuantificación elemental de ambos espectros EDS. Considerando la masa molecular de cada uno de los elementos constituyentes, teóricamente la fase  $\theta$   $\text{CuAl}_2$  contiene 54.08 %Cu y 45.92 %Al. Comparando estos valores con los reportados en la Tabla 4.3, es muy clara la aproximación con la composición EDS de la fase señalada en el punto 1, lo que concluye que los precipitados corresponden a  $\theta$   $\text{CuAl}_2$ . De acuerdo a la misma tabla, toda la zona gris de la imagen demarcada como análisis punto 3, correspondería a solución sólida de Al con aproximadamente 3.29 %Cu en solución.



**Figura 4.4** Micrografías MEB de la aleación a 500x. a) Detalle de la microestructura de la aleación. b) Identificación de los puntos donde se realizaron análisis de composición EDS.



**Figura 4.5** Espectro EDS correspondiente al punto 1 de la Figura 4.4b).

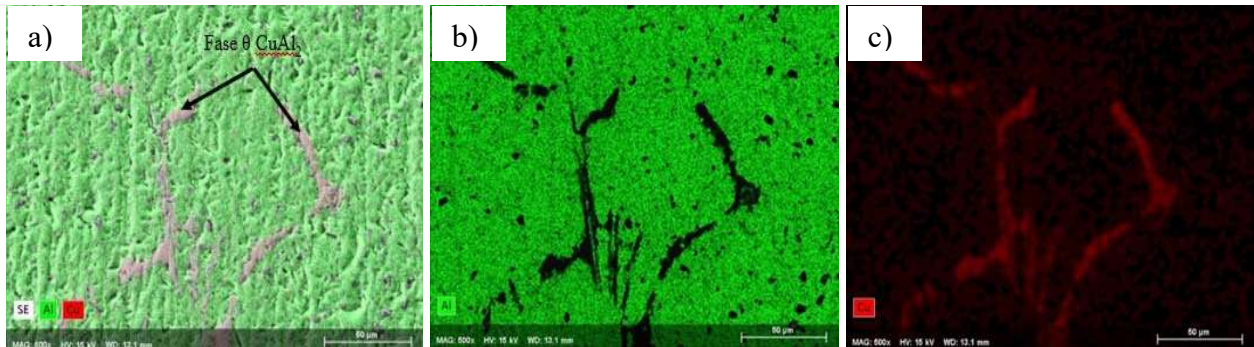


**Figura 4.6** Espectro EDS correspondiente al punto 2 de la Figura 4.4b).

**Tabla 4.3** Cuantificación elemental de fases correspondientes a espectros EDS.

Punto	% masa Al	% atómico Al	% masa Cu	% atómico Cu
(1)	48.52	68.94	51.48	31.06
(2)	96.71	98.58	3.29	1.42

La Figura 4.7 muestra de manera complementaria un mapeo químico de distribución de los elementos Al y Cu, correspondiente a la micrografía de la Figura 4.4b. Se aprecia claramente la distribución de los dos elementos, y como constituyen las diferentes fases en la aleación. La fase matriz contiene la mayor proporción de Al, mientras que la fase  $\theta$   $\text{CuAl}_2$  presenta mayor concentración de Cu, teniendo morfología de precipitados alargados aparentemente en límites de grano, además de bien dispersa en la matriz.



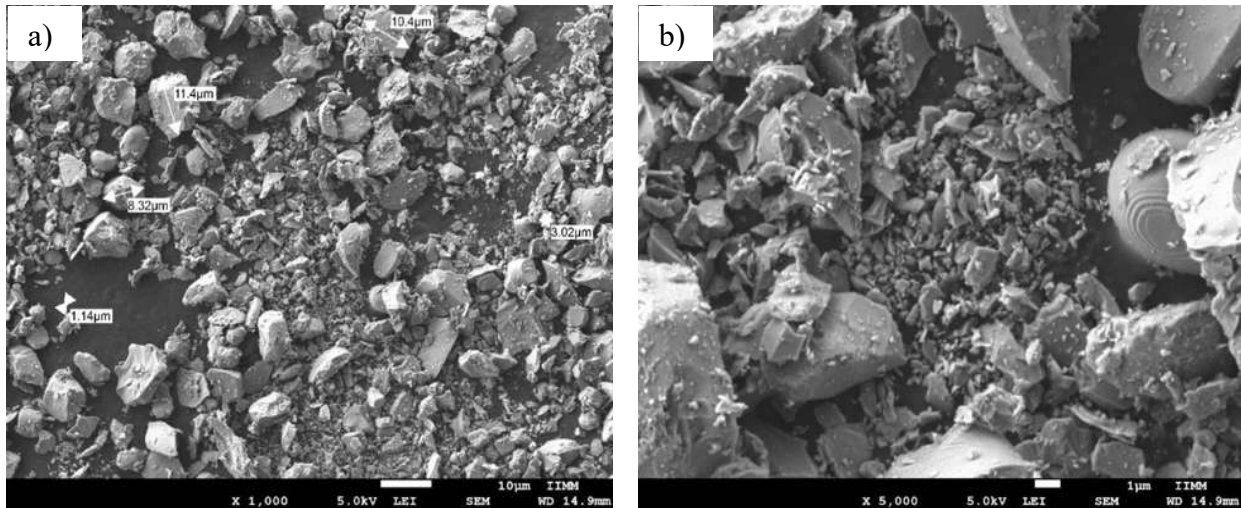
**Figura 4.7** Mapeo de distribución de elementos, correspondiente a imagen de la aleación Al-4Cu de la Figura 4.4b. a) Mapeo combinado, Al y Cu. b) Mapeo de Al. c) Mapeo de Cu.

#### 4.1.3 Caracterización micro estructural de las partículas $\text{TiB}_2$

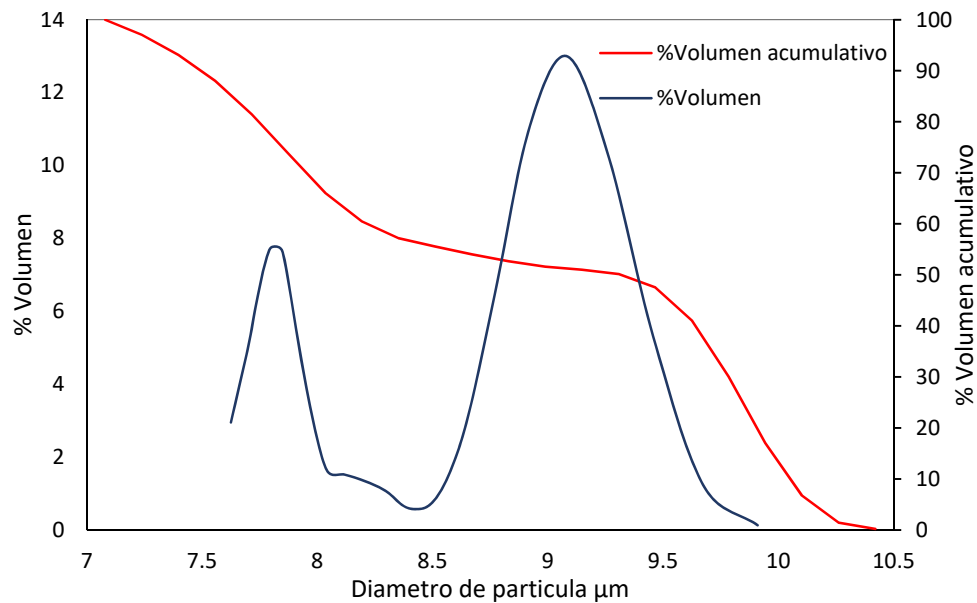
La Figura 4.8 muestra micrografías MEB a distinta magnificación del polvo de  $\text{TiB}_2$ . Se aprecia la amplia distribución de tamaño de las partículas, las cuales están por debajo de las 10  $\mu\text{m}$ , lo que coincide con el dato provisto por el fabricante. Las partículas son irregulares con caras normalmente planas y vértices y bordes afilados, morfología característica de polvos cerámicos sujetos a molienda mecánica para reducción de tamaño. Se aprecian partículas finas aglomeradas en la superficie de las partículas grandes a causa de atracción electrostática.

La Figura 4.9 presenta los resultados de medición del tamaño de partícula de los polvos cerámicos. El histograma en su eje de las ordenadas, muestra al lado izquierdo el porcentaje en volumen de los diámetros de las partículas presentes en una curva de frecuencias. El software de análisis *COULTER LS* indicó una mayor concentración para la clase de tamaño 9.08  $\mu\text{m}$ , mostrando ésta un porcentaje en volumen del 13% del total de muestra analizada. El histograma revela una distribución de característica bimodal, con una segunda clase importante en 7.7% para partículas de la clase 7.85  $\mu\text{m}$ . El eje de las ordenadas al extremo derecho representa un histograma de

distribución acumulativa, de donde se obtiene un tamaño medio  $D_{50}=9.4 \mu\text{m}$ . La distribución de tamaños favorece el fenómeno de compactación axial en la preparación de preformados cerámicos, pues permite el reacomodo de partículas bajo carga al ocupar éstas los huecos dispuestos de acuerdo a sus tamaños.



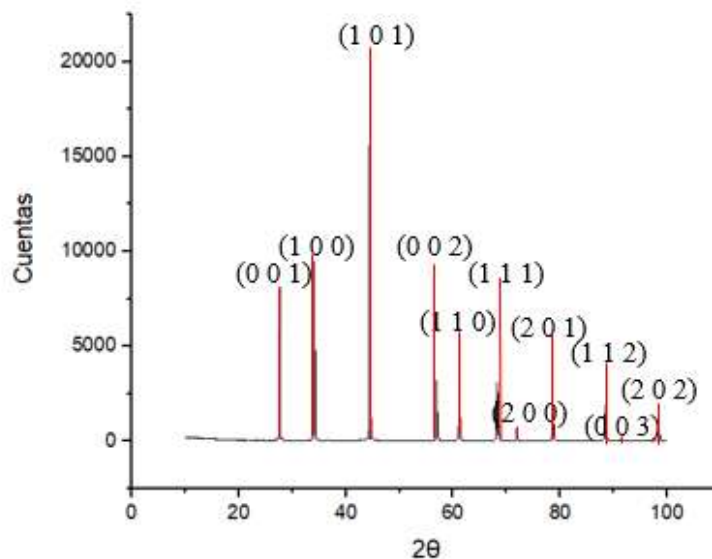
**Figura 4.8** Micrografías MEB del polvo de  $\text{TiB}_2$ . a) Imagen con señalización de tamaño de partículas, 1000x. b) Imagen 5000x.



**Figura 4.9** Distribución de tamaños de partícula vs. % volumen de la muestra de polvo de  $\text{TiB}_2$ .

El análisis de área superficial específica indicó un valor de  $1.1295 \text{ m}^2/\text{g}$ . Puesto que, como se aprecia en las imágenes de la morfología de los polvos (Fig. 4.8), se trata de partículas cerámicas densas, libres de porosidad y escasa rugosidad, el valor de área superficial se debe principalmente a la contribución en área de las partículas finas. El valor de área superficial dispuesta es típico para polvos en el rango de tamaño de unidades de micrones, y asegura un área de contacto importante con la matriz metálica que favorece un mejor anclaje de las partículas en el compuesto.

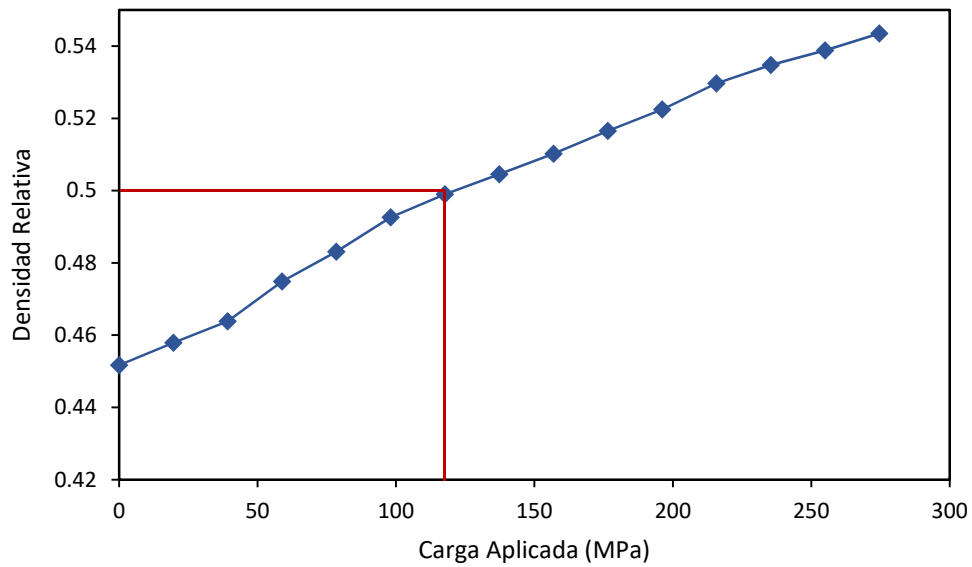
La Figura 4.10 muestra el difractograma de rayos-x practicado a los polvos de  $\text{TiB}_2$ . Dado su alta pureza, únicamente aparecen reflexiones de la fase  $\text{TiB}_2$  (hcp), con plano principal (101), indexados a partir de la tarjeta PDF 035-0741.



**Figura 4.10** Patrón DRX del polvo  $\text{TiB}_2$  empleado como refuerzo.

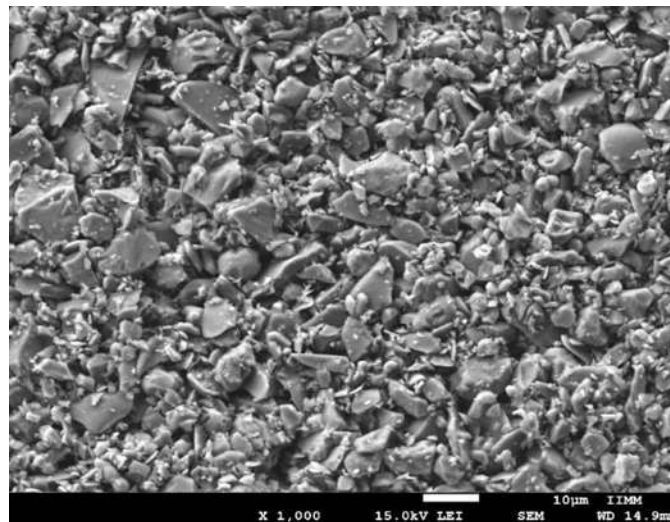
## 4.2 Caracterización de las preformas de $\text{TiB}_2$

Del estudio de compresibilidad de los polvos, realizado por compactación axial a diferentes cargas, se establece que para lograr barras cerámicas con un 50% de densificación, se requiere aplicar una presión de 118 MPa (Figura 4.11). Se requiere de ese grado de densificación para lograr una buena combinación de porosidad total y tamaños de poros, que aseguren la infiltración de la matriz metálica en el sólido poroso.



**Figura 4.11** Curva de compresibilidad para las preformas de TiB<sub>2</sub>.

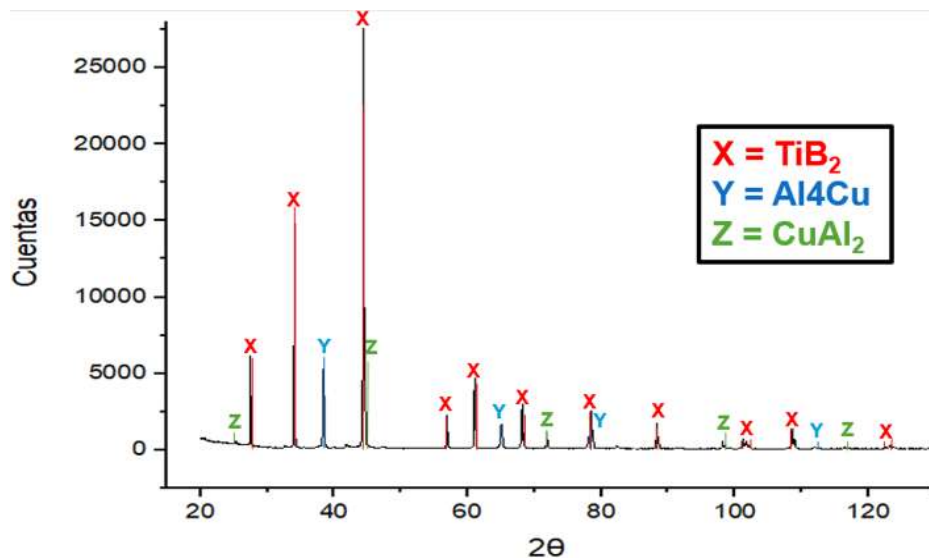
La Figura 4.12 muestra una imagen MEB por electrones secundarios de una muestra fracturada de TiB<sub>2</sub> presinterizado. Se observa la unión mecánica entre partículas, con un arreglo de distribución de tamaños aleatorio. La porosidad abierta garantiza la infiltración del cobre líquido en la fabricación del compuesto. El tratamiento de presinterización ayuda a proveer de resistencia al cuerpo poroso, de tal manera que no sufra ruptura por el paso del líquido durante la infiltración.



**Figura 4.12** Micrografía MEB por electrones secundarios de la preforma sinterizada de TiB<sub>2</sub>.

### 4.3 Caracterización física y micro estructural del compuesto infiltrado $TiB_2/Al-4Cu$

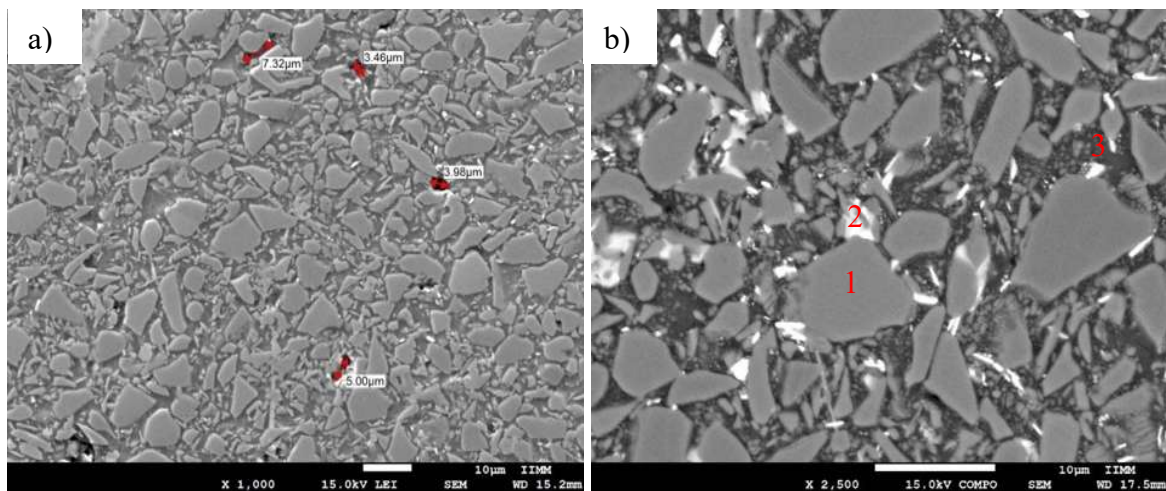
El difractograma de rayos-x del compuesto  $TiB_2/Al-4Cu$  en su condición de recién infiltrado se muestra en la Figura 4.13. De la indexación se obtienen reflexiones características de la solución sólida  $Al-4\%Cu$ , la fase  $\theta$   $CuAl_2$  y el refuerzo  $TiB_2$ , de acuerdo a las tarjetas PDF 04-0787, PDF 03-1079 y PDF 035-0741 respectivamente. No se detectan reflexiones características de alguna otra fase ajena o formación de productos de reacción interfacial.



**Figura 4.13** Patrón DRX del compuesto infiltrado  $TiB_2/Al-4Cu$ .

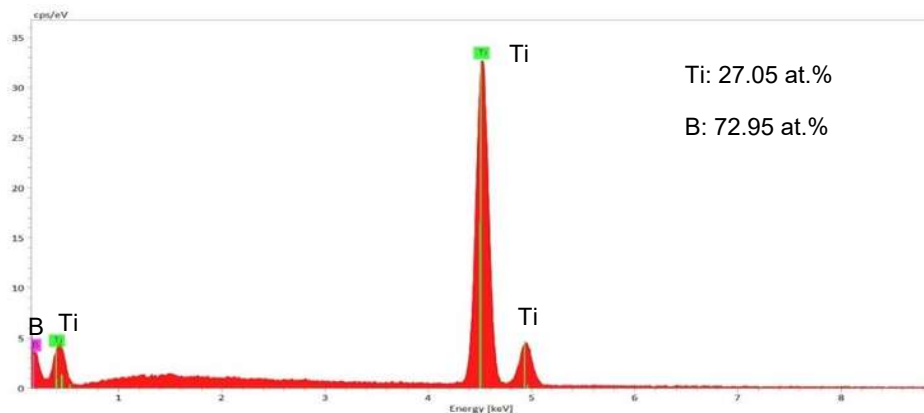
La Figura 4.14 presenta micrografías MEB a diferentes magnificaciones del compuesto infiltrado. El compuesto es un material denso, de baja porosidad, con una densidad aparente medida de  $3.708 \text{ g/cm}^3$ . Considerando la densidad aparente del compuesto infiltrado y la teórica del compuesto si estuviese libre de poros, se determinó una porosidad residual de 0.72%. En la micrografía de la Figura 4.14a se observa la ubicación de los poros remanentes, los cuales se sitúan en contactos entre partículas de  $TiB_2$ , lugar donde fue difícil llegar a la matriz líquida. Estos poros normalmente son esferoidales o cilíndricos a lo largo de su eje mayor. La baja porosidad residual se debe en parte a que las condiciones de procesamiento permiten el buen mojado del sistema metal-cerámico, permitiendo reemplazar las interfaces sólido-gas por interfaces sólido-líquido durante la infiltración, y después del enfriamiento, tener compósitos con buena adhesión matriz-refuerzo.

De las imágenes en modo de electrones retrodispersados se distinguen fácilmente las partículas de refuerzo de  $\text{TiB}_2$ , así como la presencia de dos fases en la región de la matriz. La fase en mayor proporción corresponde a la solución sólida Al-Cu, mientras que las zonas de color brillante corresponden a la fase  $\theta$  compuesta por el intermetálico  $\text{CuAl}_2$ . La fase  $\theta$  está inmersa en la matriz, crece de forma acicular y tiende a crecer cerca de la superficie de las partículas de refuerzo. Se efectuaron micro análisis químicos por EDS en las regiones del compuesto marcadas en la Figura 4.14c, perfiles químicos que se muestran en las Figuras 4.15, 4.16 y 4.17, con su correspondiente composición química en porcentaje atómico.



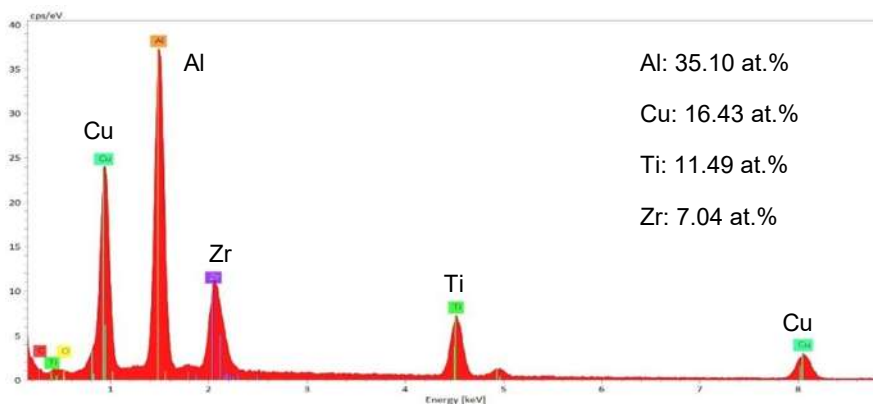
**Figura 4.14** Micrografías MEB del compuesto infiltrado  $\text{TiB}_2/\text{Al-4Cu}$ . La figura b) muestra ubicaciones donde se realizaron micro análisis químicos por EDS.

El espectro EDS de la Figura 4.15 corresponde a la fase señalada en el punto (1) de la Figura 4.14b. Los únicos elementos detectados son Ti y B, y como se aprecia en los porcentajes atómicos, se guarda aproximadamente la relación estequiométrica de la fase  $\text{TiB}_2$ . El análisis se efectuó en la superficie de una de las partículas cerámicas. Como se aprecia en las imágenes MEB, la microestructura del compuesto se caracteriza por tener homogéneamente disperso el refuerzo, además que se observa una distribución bimodal del  $\text{TiB}_2$  en dos grandes clases de tamaños, como bien se determinó del análisis de distribución de tamaños de los polvos sueltos.

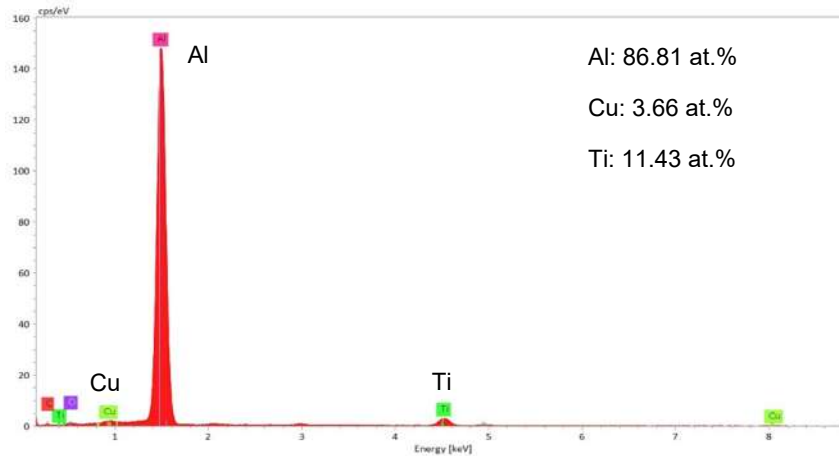


**Figura 4.15** Patrón EDS de la zona (1) en Figura 4.14b, correspondiente a fase de refuerzo TiB<sub>2</sub>.

La Figura 4.16 y 4.17 muestran los espectros EDS de las fases señaladas en las regiones (2) y (3), respectivamente, de la Figura 4.14b. La zona (2) presenta principalmente señales de Al y Cu, además de señales menores de Zr y Ti. La cuantificación elemental presenta una relación atómica 1:2 de Cu:Al, lo que supone que se trata de zonas ricas en fase  $\theta$  CuAl<sub>2</sub>. La presencia de Ti puede deberse al tamaño del haz de análisis, que toma señal de alguna partícula aledaña o debajo de la superficie del precipitado analizado. Aun cuando en el EDS se manifiesta importante la señal cuantificada para el Zr, la espectrofotometría de chispa de la aleación fundida mostró un contenido de solamente 0.08 %peso, por lo que posiblemente la fase examinada por EDS si correspondiera a una impureza a base Zr, pero no en la cantidad supuesta por el micro análisis químico. En el caso del espectro EDS de la región (3), es notoria la presencia de Al y mínima la de Cu con residuos aledaños de Ti, regiones características de la matriz que corresponden a solución sólida Al-Cu.

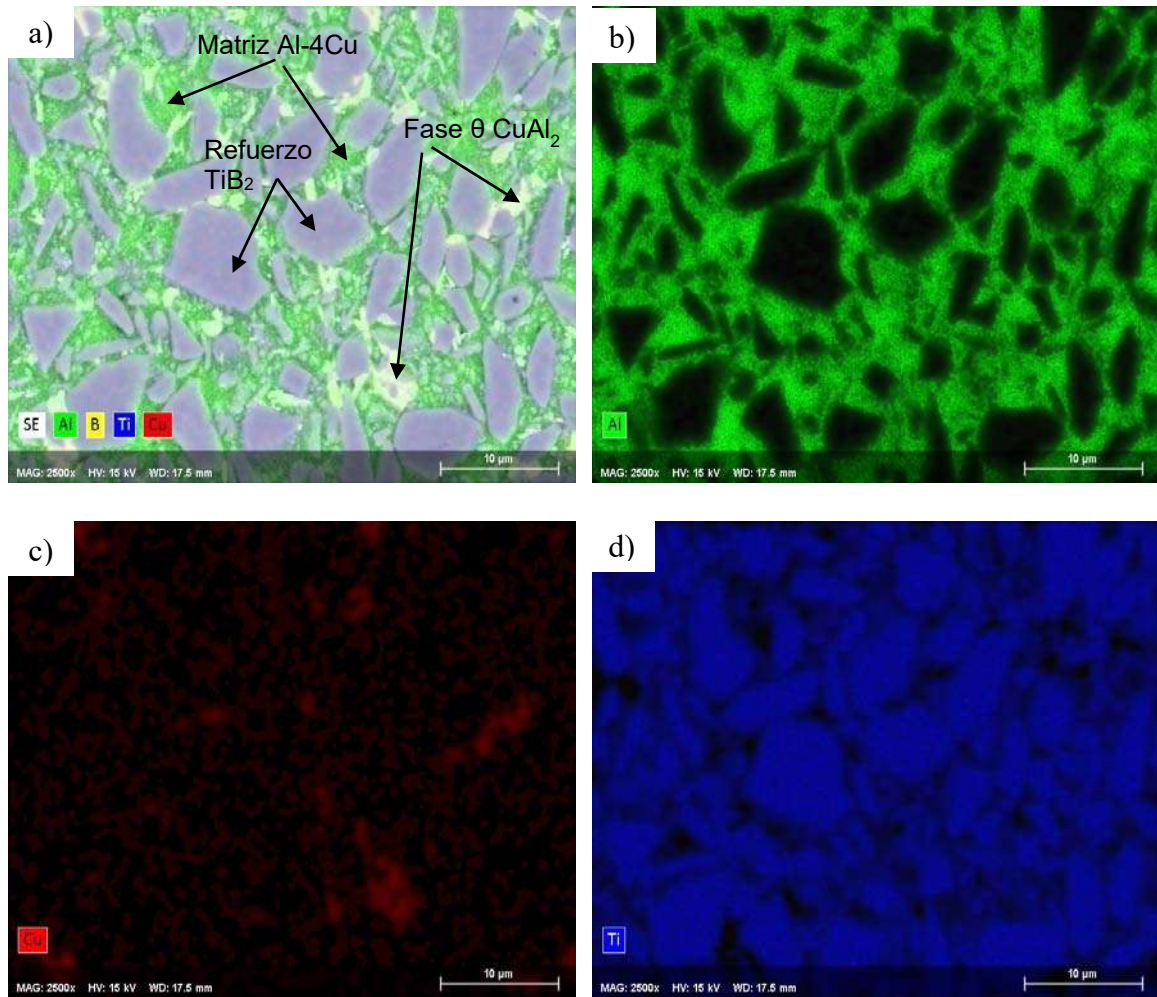


**Figura 4.16** Patrón EDS de la zona (2) en Figura 4.15b, correspondiente a fase  $\theta$  CuAl<sub>2</sub>.



**Figura 4.17** Patrón EDS de la zona (3) en Figura 4.15b, correspondiente a solución sólida Al-Cu.

La Figura 4.18a presenta un mapeo químico elemental por EDS de una región del material compuesto. Se aprecia claramente el contraste entre la matriz y el refuerzo, así como ubicación de la fase  $\theta$   $\text{CuAl}_2$  dispersa en la matriz Al-Cu. El análisis es relevante para complementar que no existe ningún otro componente de reacción adicional al refuerzo  $\text{TiB}_2$  y a la aleación matriz Al-Cu con los precipitados  $\theta$   $\text{CuAl}_2$  dispersos. Las partículas de refuerzo guardan su morfología original, sin existir reacción, en beneficio de las propiedades del compuesto. Las Figuras 4.18b), c) y d) muestran la distribución de los elementos Al, Cu y Ti en el compuesto respectivamente, lo que permite apreciar con claridad las distintas fases que componen el material.

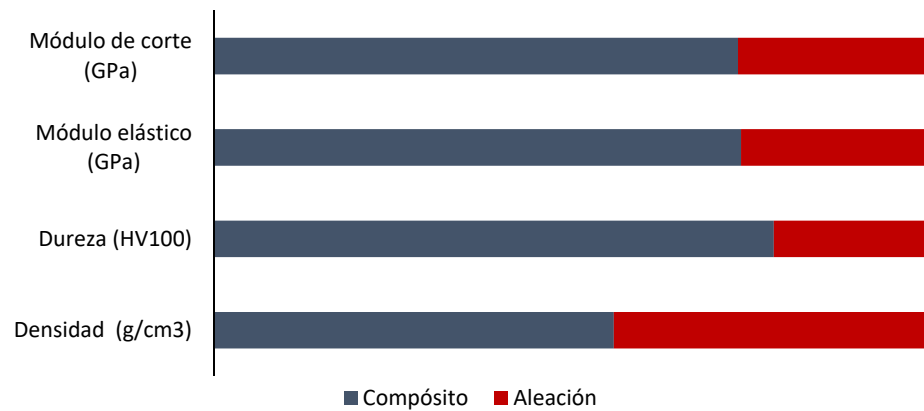


**Figura 4.18** a) Distribución elemental por EDS en compuesto  $\text{TiB}_2/\text{Al-4Cu}$ , b) distribución del Al, c) distribución del Cu, d) distribución del Ti.

La Tabla 4.4 resume las propiedades físicas y mecánicas medidas al compuesto infiltrado  $\text{TiB}_2/\text{Al-4Cu}$ , y se comparan con las medidas a la aleación matriz Al-4Cu. Los mismos valores se representan de forma gráfica en la Figura 4.19. Se observa que tanto la dureza, el módulo elástico y el módulo de corte del compuesto son mayores en más de 300% respecto de la aleación binaria, mientras que la densidad del compuesto solo es un 20% mayor que la aleación, a pesar de contener 50% del refuerzo cerámico y que la densidad de éste es mayor en más de un 50% que la propia aleación monolítica. La porosidad residual del compuesto se confirmó inferior al 1%. De manera complementaria, la Figura 4.19 muestra una representación gráfica de los datos provistos en la Tabla 4.4.

**Tabla 4.4** Propiedades físicas y mecánicas del compuesto TiB<sub>2</sub>/Al-4Cu y aleación matriz Al-4Cu.

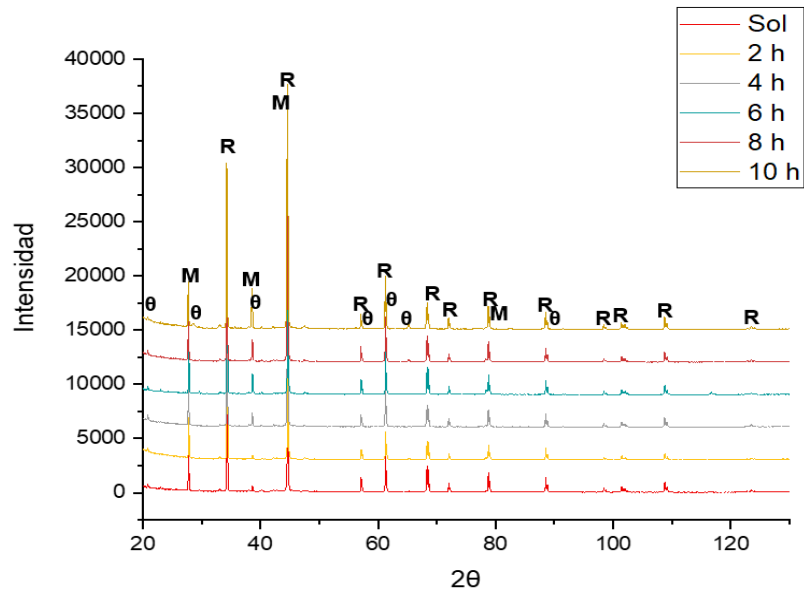
Material	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Punto de fusión (°C)	Dureza HV <sub>100</sub>	Módulo elástico (GPa)	Módulo de Corte (GPa)	Porosidad residual
TiB <sub>2</sub> /Al4Cu	3.708	653.54	242.33	195.75	24.70	<1%
Al-4Cu	2.95	653.54	68.30	70.80	9.13	-



**Figura 4.19** Comparación entre las propiedades físicas del compuesto y la aleación.

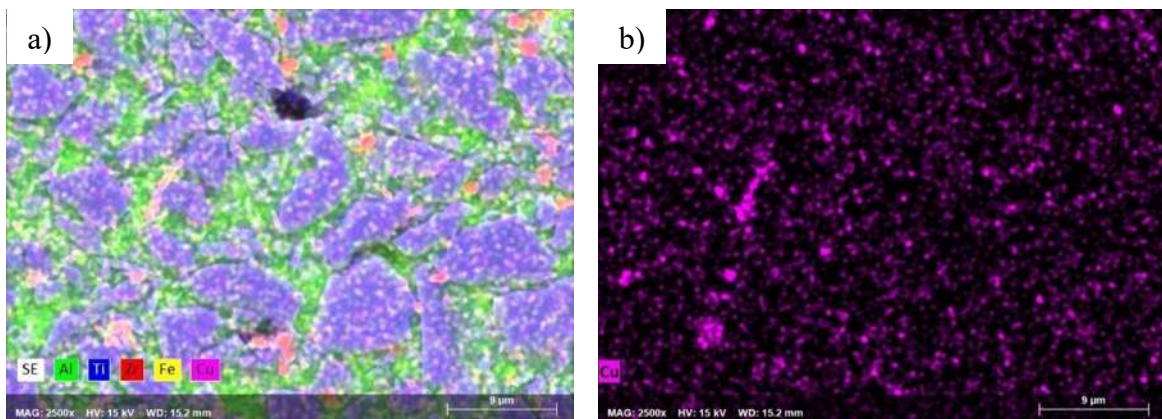
#### 4.4 Efecto del tratamiento térmico sobre la microestructura del compuesto

La Figura 4.20 muestra los difractogramas de rayos-x de los compósitos sometidos a envejecido durante 2, 4, 6, 8 y 10 horas de tratamiento, donde la fase precipitada CuAl<sub>2</sub> se define como  $\theta$ , mientras que M indica las reflexiones características de la matriz Al-4Cu, y R representa la fase de refuerzo TiB<sub>2</sub>. Lo relevante de este estudio es la evolución de la fase  $\theta$  CuAl<sub>2</sub> con el tiempo de tratamiento; a medida que incrementa el tiempo de envejecido, mayor es la concentración de la fase intermetálica precipitada.



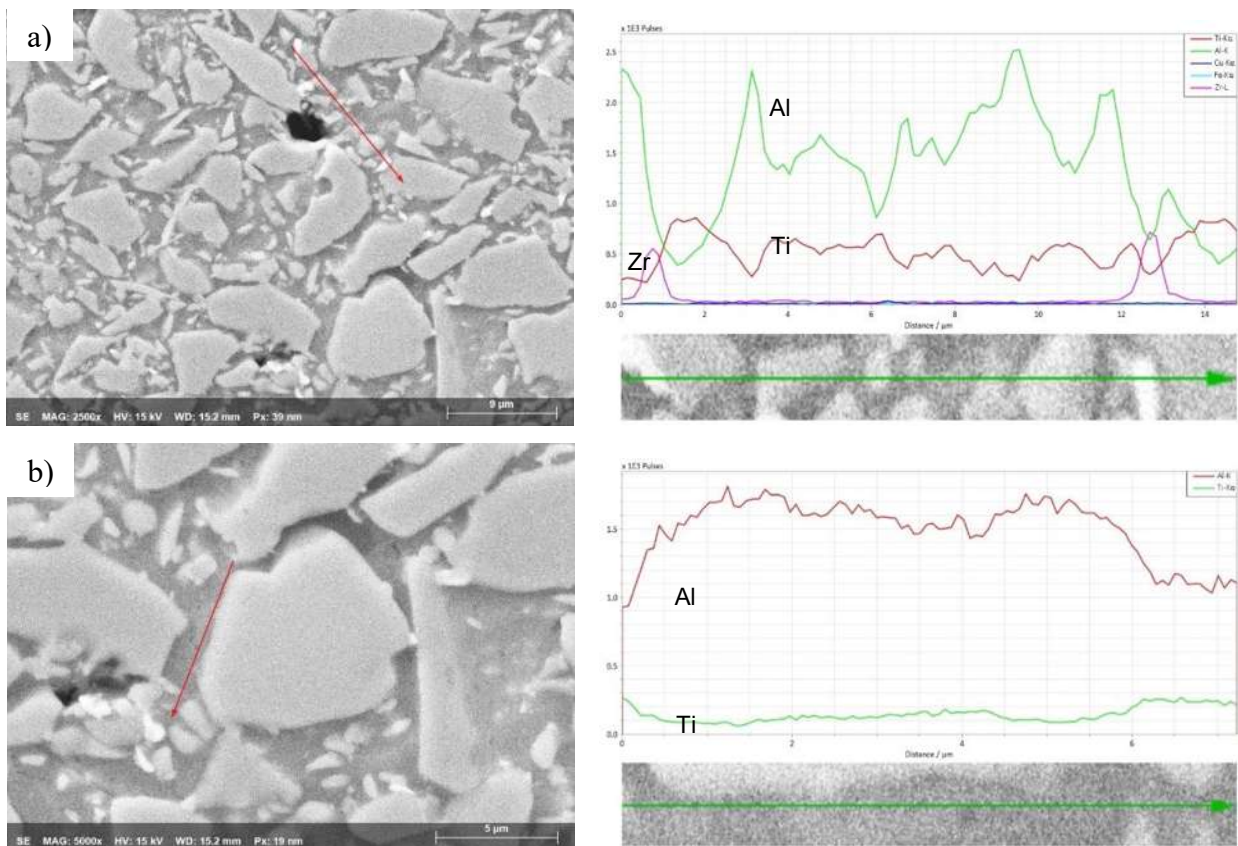
**Figura 4.20** Patrones de DRX para el compuesto solubilizado y los cinco tiempos de envejecido.

Los cambios micro estructurales en los compósitos fueron también caracterizados por la ubicación espacial de las fases presentes a través de estudios de microscopía electrónica y microanálisis químicos por EDS. La Figura 4.21 muestra mapeos químicos de distribución elemental para el compuesto sometido al proceso de solubilizado. Se observa que la fase  $\theta$  disminuye notablemente su presencia en la matriz, comparado con la imagen del compuesto infiltrado de la Figura 4.14b. Sin embargo, aparentemente no hay disolución completa, ya que se aprecian zonas enriquecidas en Cu, además de presencia de Fe y Zr adquiridos del aluminio base y crisol de fundición, respectivamente.



**Figura 4.21** a) Mapeo elemental en compuesto  $TiB_2/Al-4Cu$  solubilizado. b) Contraste de Cu.

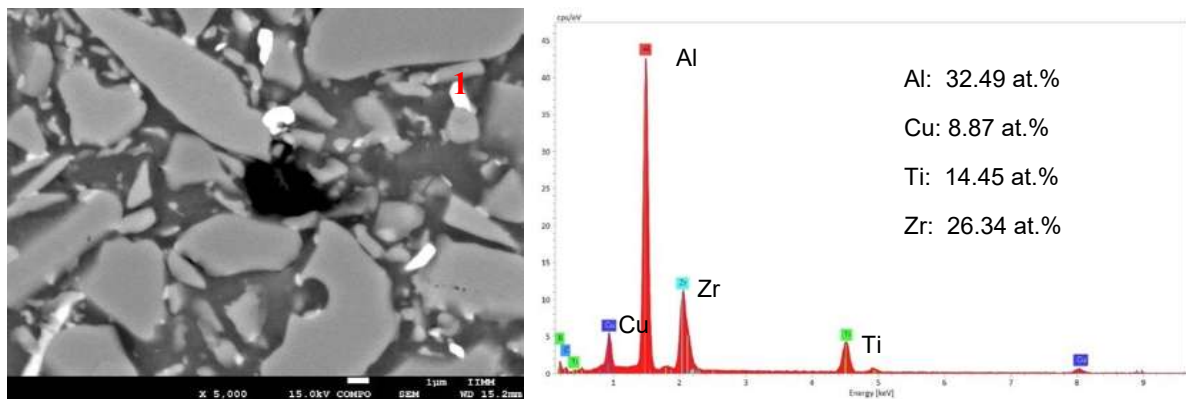
La Figura 4.22 muestra dos análisis *line scan* en diferentes zonas del compuesto solubilizado. La Figura 4.22a corresponde a un trazo a través de la matriz con partículas de TiB<sub>2</sub> embebido. Hay dominio de señales que provienen de los elementos Al y Ti, que como se aprecia en la imagen al margen inferior del *line scan*, son picos asociados a regiones de la aleación matriz o del refuerzo TiB<sub>2</sub>, según el caso. En la zona no se observaron picos característicos al Cu, dado el solubilizado, sin embargo, en los extremos del trazo se observan señales correspondientes a la impureza Zr. El *line scan* de la Figura 4.22b se ejecutó a lo largo de la región interfacial de contacto matriz-refuerzo. En tal caso, únicamente se aprecian señales de Al y Ti, provenientes de la matriz y el refuerzo; los extremos corresponden al trazo sobre partículas de TiB<sub>2</sub>. Aparentemente, las regiones abiertas de contactos lisos matriz-refuerzo, no concentran presencia de cobre.



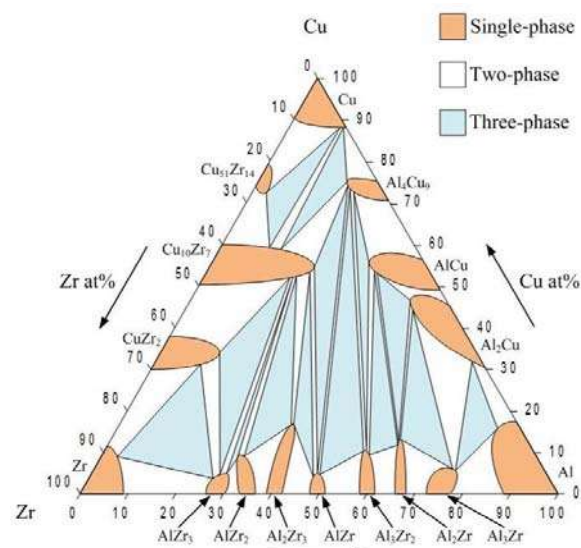
**Figura 4.22** Análisis *line scan* en dos regiones del compuesto TiB<sub>2</sub>/Al-4Cu solubilizado.

La Figura 4.23 muestra el microanálisis químico del precipitado marcado en la zona (1) de la micrografía. En particular, el contenido de Cu es bajo, confirmando la disolución de la fase  $\theta$ , pero

destaca la presencia de Zr. Como se mostró en la Tabla 1, la composición de la aleación fundida contiene 0.08% Zr. Esta impureza se obtiene del crisol de fundición hecho de zirconia ( $ZrO_2$ ), óxido que tiene una temperatura de fusión  $2715^\circ C$ , por lo que resulta estable en el líquido metálico, sugiriendo que el precipitado observado se trata de un pequeño fragmento de  $ZrO_2$  proveniente del crisol. Adicionalmente, para esa mínima cantidad de Zr el diagrama ternario Al-Cu-Zr (Figura 4.24 [52]) no muestra formación de otra fase que no sea solución Al-Cu, lo que fortalece la teoría de que los picos de Zr observados se relacionen con fragmentos desprendidos del crisol de zirconia. La razón por la cual se obtiene señal de los elementos Al, Cu y Ti, adicional al Zr, se debe al volumen que abarca la gota del microanálisis efectuado.

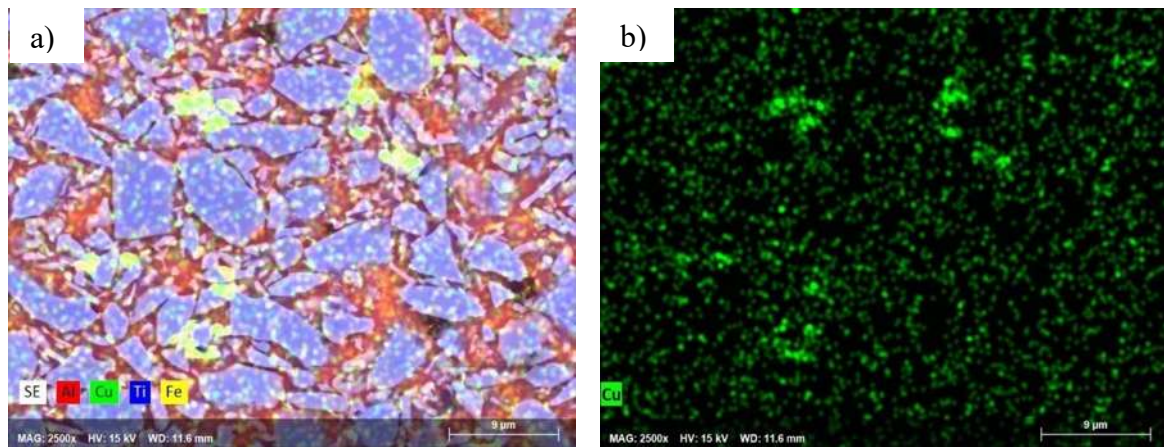


**Figura 4.23** Microanálisis EDS en un precipitado del compuesto  $TiB_2/Al-4Cu$  solubilizado.

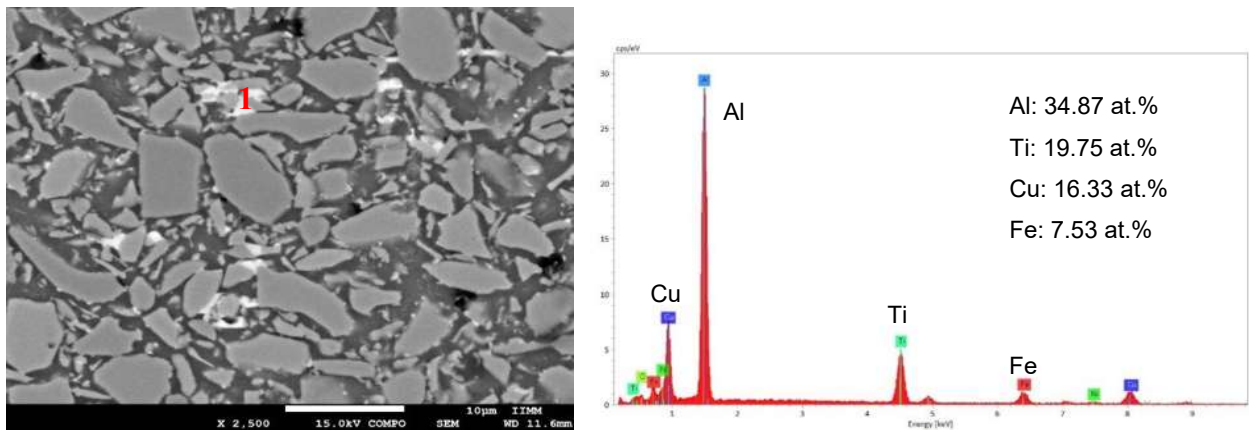


**Figura 4.24** Sección isotérmica del diagrama ternario Al-Cu-Zr a  $500^\circ C$  [52].

La Figura 4.25 muestra el mapeo elemental de una muestra de compuesto a 2 h de envejecido. Los precipitados de fase  $\theta$  comienzan a surgir en la matriz y a concentrarse en zonas alrededor de las partículas de refuerzo. El microanálisis puntual EDS de la Figura 4.26 muestra la composición química característica de los precipitados de cobre en el compuesto, los cuales tienen una composición atómica de Cu y Al que correspondería a la relación estequiométrica de la fase tetragonal  $\text{CuAl}_2$ , confirmando la precipitación de zonas ricas en fase  $\theta$ . Se distingue la presencia de Fe como impureza asociada a los precipitados de cobre.

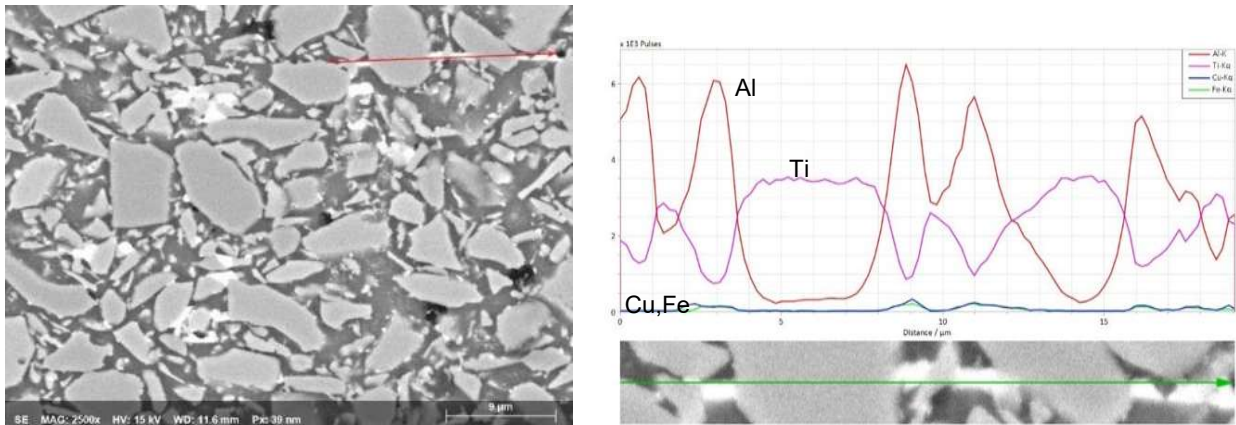


**Figura 4.25** a) Mapeo elemental en compuesto  $\text{TiB}_2/\text{Al-4Cu}$  envejecido 2 h. b) Contraste de Cu.



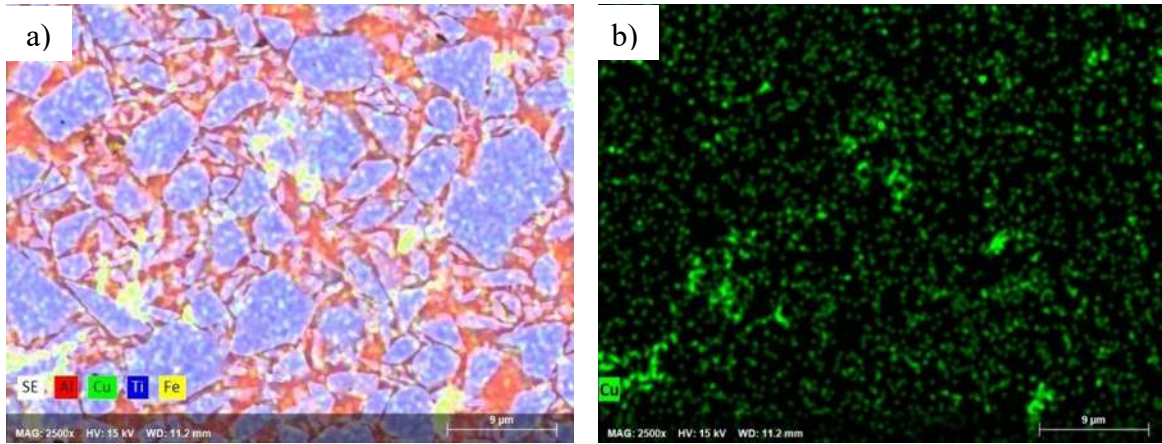
**Figura 4.26** Microanálisis EDS característico de precipitados  $\theta \text{CuAl}_2$  en el punto 1 marcado en el compuesto  $\text{TiB}_2/\text{Al-4Cu}$  a 2 h de envejecido.

El *line scan* de la Figura 4.27 muestra un crecimiento aparentemente direccional de la fase  $\theta$  ( $\text{CuAl}_2$ ) precipitada, lo cual puede tener origen en el modo de enfriamiento. Del *line scan* se observa claramente cómo crecen las intensidades de los elementos Al o Ti a un máximo, según sea el caso de la fase asociada, matriz o refuerzo, en correspondencia al trazado de la línea de análisis. El cobre siempre acompaña a la matriz pues el análisis se efectuó a lo largo del precipitado observado.

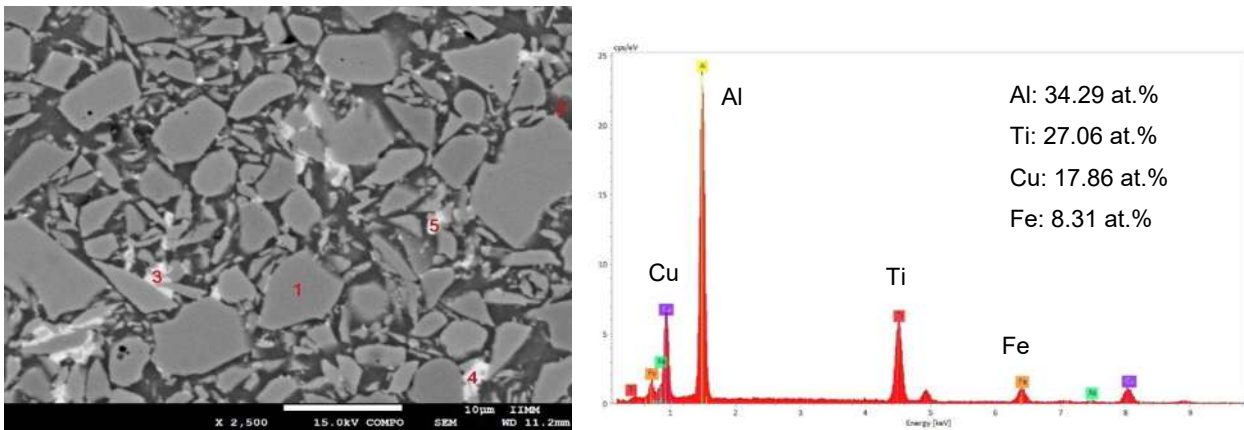


**Figura 4.27** Análisis *line scan* en una región del compuesto  $\text{TiB}_2/\text{Al-4Cu}$  envejecido por 4 h.

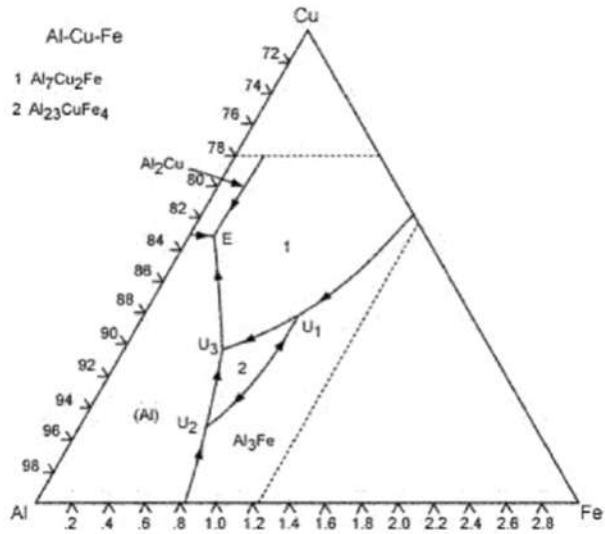
La Figura 4.28 muestra el mapeo químico del compuesto envejecido a 4 h. Las partículas de precipitado fase  $\theta$  tienden a aumentar en cantidad y en tamaño y a estar más dispersas en la fase la matriz. Un análisis EDS cuantitativo, representativo de los precipitados formados (Figura 4.29) confirmaría la presencia de la fase  $\theta$  con la relación estequiométrica de Al y Cu. No obstante, destaca nuevamente la aparición de Fe. Considerando la estequiometría de los elementos presentes y las fases posibles a formar, del diagrama ternario Al-Cu-Fe (Figura 4.30 [2]) se obtiene que puede haber formación de precipitados de composición aproximada  $\text{FeCu}_2\text{Al}_7$ , fase tetragonal que estaría presente de forma coherente con la fase también tetragonal  $\theta$   $\text{CuAl}_2$ .



**Figura 4.28** a) Mapeo elemental de compuesto  $TiB_2/Al-4Cu$  envejecido a 4 h. b) Contraste de Cu.

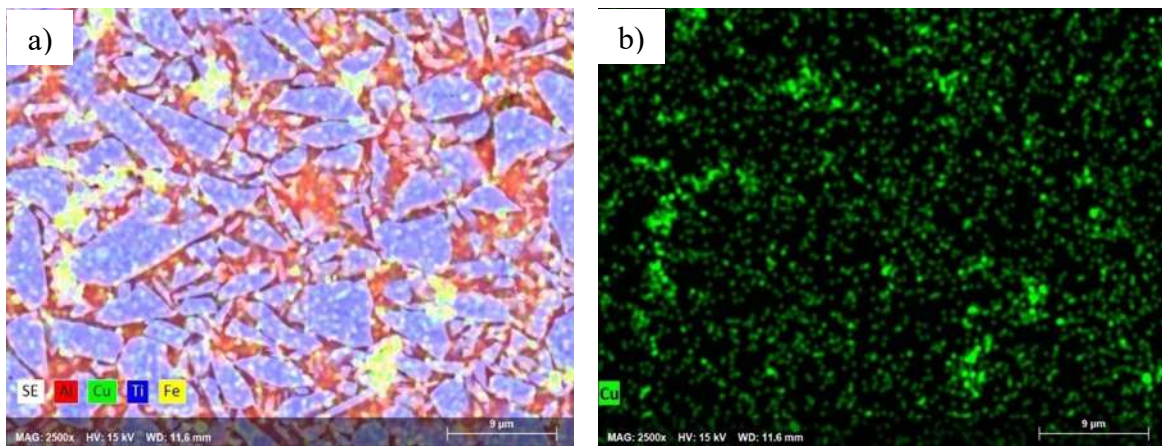


**Figura 4.29** Microanálisis cuantitativo EDS de los precipitados  $\theta$  ( $CuAl_2$ ) presentes en la zona señalada en el punto 3 del compuesto  $TiB_2/Al-4Cu$  envejecido por 4 h.

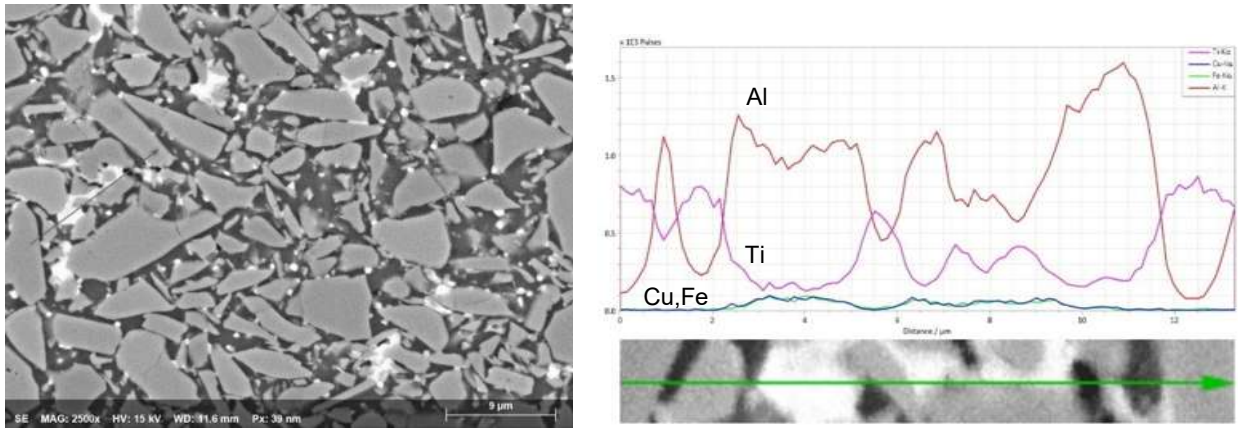


**Figura 4.30** Diagrama ternario Al-Cu-Fe [53].

La Figura 4.31 corresponde a la distribución elemental en el compuesto  $TiB_2/Al-4Cu$  envejecido durante 6 h. Los precipitados de fase  $\theta$  aumentan en volumen y tienden a precipitar en puntos donde convergen las partículas de refuerzo. La Figura 4.32 presenta un análisis *line scan* de una zona del compuesto donde se observa cómo la fase precipitada crece en áreas de proximidad entre partículas de refuerzo. El resultado deduce que dicha zona está compuesta por fase  $\theta$   $CuAl_2$  e impurezas de Fe, o bien la posible fase ternaria de  $FeCu_2Al_7$ , pues las intensidades del Cu y Fe son constantes y coincidentes a lo largo de toda la línea escaneada.

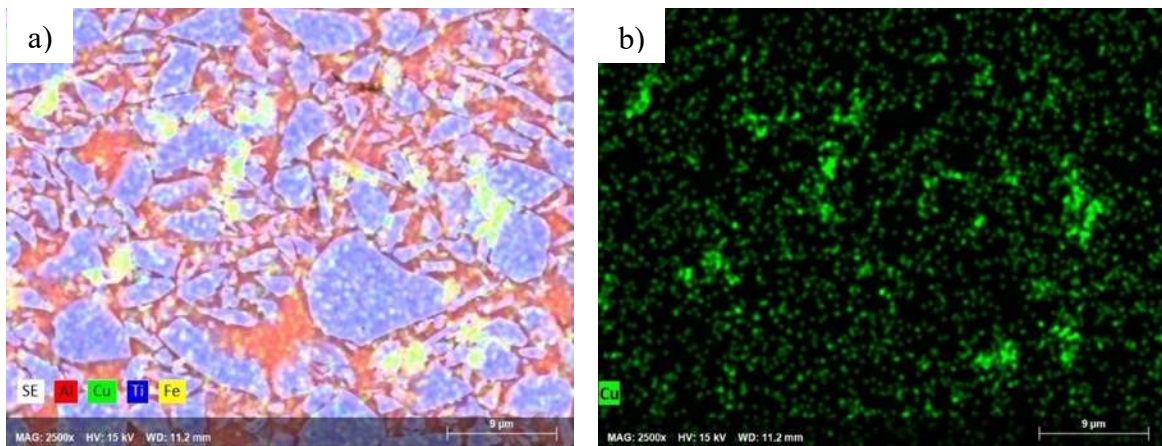


**Figura 4.31** a) Mapeo elemental de compuesto  $TiB_2/Al-4Cu$  envejecido 6 h. b) Contraste de Cu.



**Figura 4.32** Análisis *line scan* en una región del compuesto  $TiB_2/Al-4Cu$  envejecido por 6 h.

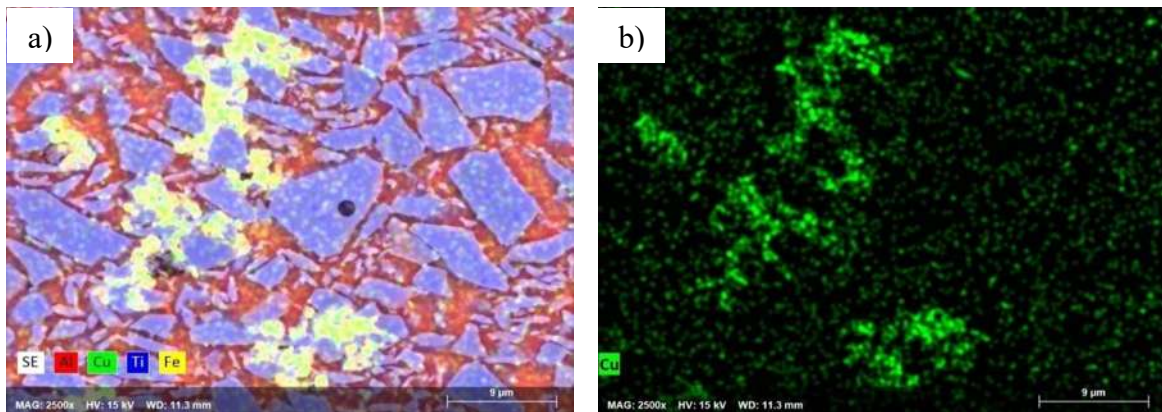
Conforme incrementó el tiempo de envejecido, se observó mayor precipitación de segundas fases. La Figura 4.33 muestra el mapeo EDS del compuesto envejecido durante 8 h, donde se aprecia concentración de cobre entre partículas de refuerzo en diferentes regiones de la muestra, lo que se asocia a la fase  $\theta$ , nuevamente con presencia de Fe. La distribución y cantidad de fase precipitada sugiere que el tratamiento térmico podría traer mejores propiedades mecánicas a la matriz Al-4Cu.



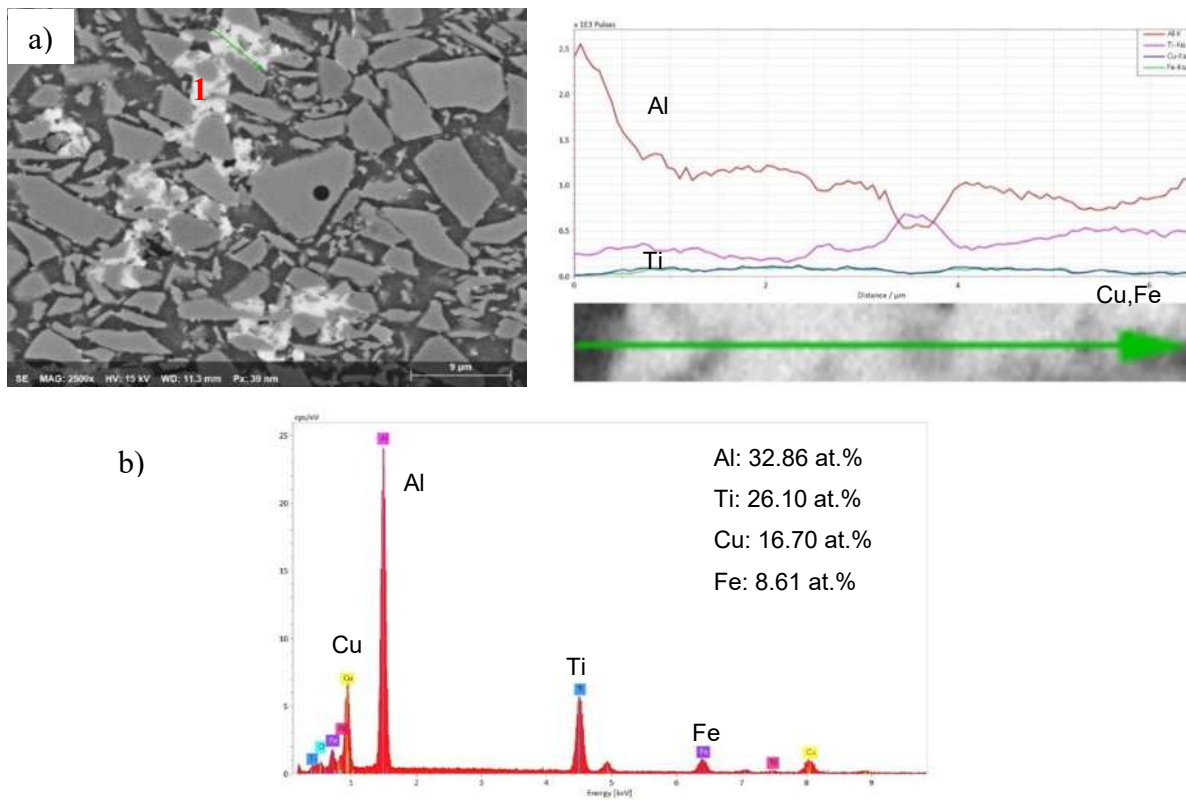
**Figura 4.33** a) Mapeo elemental de compuesto  $TiB_2/Al-4Cu$  envejecido a 8 h. b) Contraste de Cu.

Finalmente, la Figura 4.34 presenta el mapeo químico EDS para el compuesto envejecido al tiempo máximo de 10 h. Se observa que las partículas de precipitado se concentran en clústeres o aglomerados entre las partículas de refuerzo de mayor tamaño, resultado del sobre envejecido de la matriz Al-Cu, donde el incremento de tamaño de los precipitados y aumento de aglomerados actúan en detrimento de las propiedades mecánicas del compuesto. De forma complementaria, el

análisis *line scan* y análisis puntual EDS de la Figura 4.35, confirman la presencia de Al, Cu y Fe en los precipitados, y cómo éstos crecen atrapados en la proximidad entre partículas de refuerzo. La composición estequiométrica indica fase  $\theta$   $\text{CuAl}_2$  e impurezas de Fe, o bien la fase precipitada  $\text{FeCu}_2\text{Al}_7$ .



**Figura 4.34** a) Mapeo elemental de compuesto  $\text{TiB}_2/\text{Al-4Cu}$  envejecido 10 h. b) Contraste de Cu.



**Figura 4.35** a) Análisis *line scan* en una región del compuesto  $\text{TiB}_2/\text{Al-4Cu}$  envejecido por 10 h.

b) Espectro EDS del punto 1 y análisis cuantitativo de la fase precipitada.

## 4.5 Efecto del tratamiento térmico en la conducta mecánica del compuesto TiB<sub>2</sub>/Al-4Cu

### 4.5.1 Impacto del TT-T6 en la dureza y módulos elástico y de corte

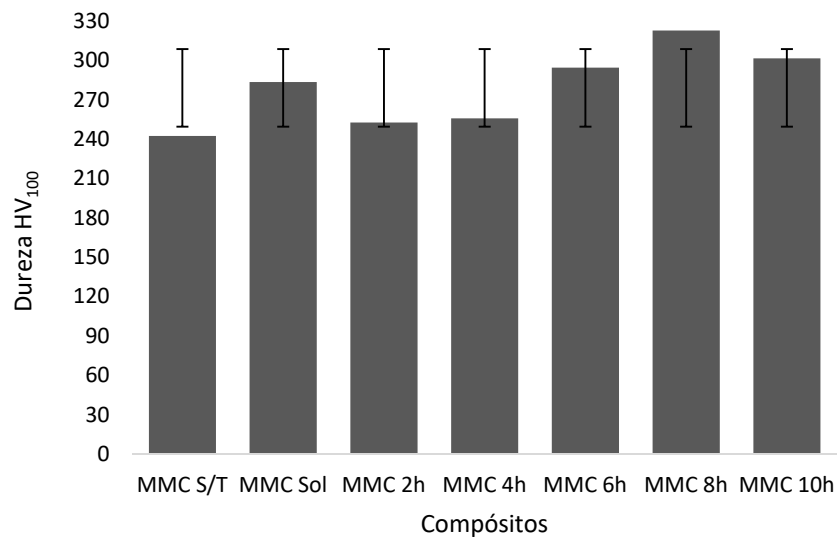
La Tabla 4.5 resume las durezas de la aleación matriz Al-4Cu, del compuesto TiB<sub>2</sub>/Al-4Cu en condición de recién infiltrado, del compuesto después del tratamiento de solubilizado y su evolución cuando se somete al tratamiento de envejecido. La dureza del compuesto infiltrado aumenta 255% respecto de la aleación matriz, como resultado de la incorporación de las partículas duras de TiB<sub>2</sub>, que además de su contribución intrínseca de dureza, limitan también la deformación de la matriz bajo la carga aplicada. Los cambios de dureza observados entre muestras de compuesto tratado térmicamente fueron menores que el observado respecto de la matriz. La dureza del compuesto con tratamiento de solubilizado aumentó 17% respecto del compuesto infiltrado, logrando el máximo de 33% después del envejecido por 8h. De esta manera, el compuesto envejecido incrementó en total la dureza 372% con respecto a la aleación matriz Al-4Cu. La desviación estándar de las mediciones efectuadas es baja, lo que se asocia con las propiedades isotrópicas del material reforzado por las partículas homogéneamente dispersas.

**Tabla 4.5** Evolución de la dureza (HV) del compuesto TiB<sub>2</sub>/Al-4Cu con el tratamiento térmico

Muestra	Matriz Al-4Cu	MMC sin TT	MMC Solubilizado	Tratamiento de envejecido				
				2 h	4 h	6 h	8 h	10 h
Dureza (HV <sub>100</sub> )	68.3	242.3	283.4	252.5	255.7	294.3	322.6	301.4
Desviación estándar	9.95	22.2	3.3	5.6	12.9	18.2	19.7	2.40

La Figura 4.36 expone de forma gráfica la evolución de la dureza del compuesto durante el tratamiento de envejecido. Se observa que a 2h de envejecido la dureza disminuye respecto al compuesto recién infiltrado, manteniéndose aproximadamente igual a las 4h de envejecido. Esto se debe a que durante las primeras horas de tratamiento los precipitados formados son pequeños y dispersos entre sí, por lo que el efecto que tienen sobre la dureza es menor que la que provee el Cu disuelto en la aleación por el tratamiento de solubilizado [3]. La dureza aumenta a partir de las 6h de tratamiento, alcanzando su pico máximo después de 8h de envejecido, sin embargo, sufre un

descenso a las 10h de tratamiento por un fenómeno de sobre envejecido donde los precipitados incrementan su tamaño y disminuyen su densidad en la matriz, lo cual disminuye la dureza de la aleación y por tanto del compuesto mismo [3]. Los resultados obtenidos son similares a lo reportado por Xie y col. [4] en compósitos de matriz de aleación de aluminio reforzados con diferentes porcentajes de partículas de  $TiB_2$ , encontrado que la mayor dureza se obtiene después de un tratamiento de envejecido de 8h, tiempo en el cual se tiene una mayor densidad de clústeres de soluto coherentes con la matriz y fases secundarias precipitadas, cuya formación controlada por difusión, es favorecida por una mayor concentración de dislocaciones por los esfuerzos generados entre la matriz y las partículas de  $TiB_2$  en el temple seguido al solubilizado.



**Figura 4.36** Evolución de la dureza del compuesto  $TiB_2/Al-4Cu$  con el tiempo de envejecido.

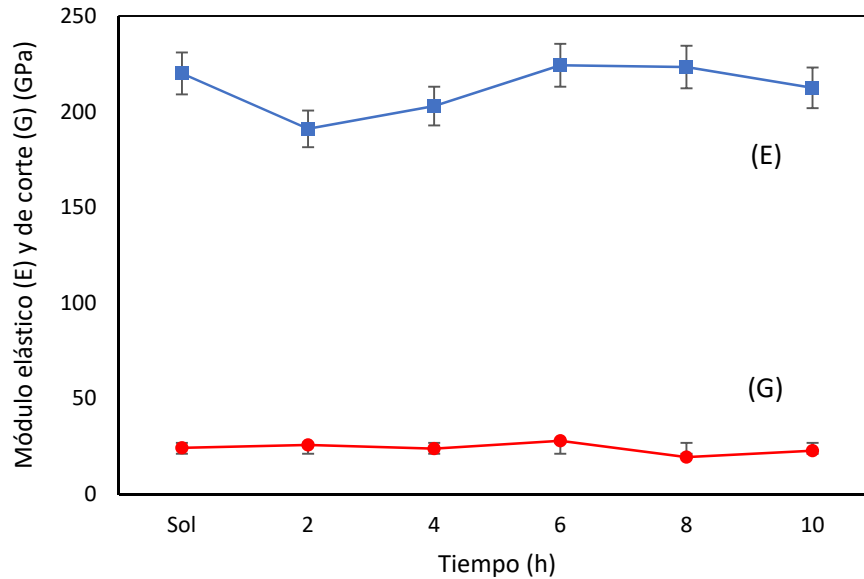
La conducta del módulo elástico del compuesto  $TiB_2/Al-4Cu$  tratado térmicamente coincide con la conducta de dureza observada. La Tabla 4.6 expone la evolución de los módulos elástico (E) y de corte (G). El incremento de módulo elástico del compuesto solubilizado con respecto al compuesto sin tratar fue de 12.3%, y es mayor también que el compuesto envejecido por 2h. El módulo elástico, al igual que la dureza, alcanza su máximo valor alrededor de las 6 a 8h de envejecido, disminuyendo a las 10h de tratamiento. Villuendas y col. [54] señalan que la densidad de dislocaciones presente en aleaciones de Al-Cu solubilizadas y posteriormente templadas y envejecidas, produce cambios en la microestructura a causa de la interacción de líneas de dislocaciones formadas alrededor de

átomos de soluto con nano precipitados, lo que incrementa ligeramente el módulo elástico de la aleación. Sin embargo, como se discute en el capítulo II, la presencia de partículas duras incrementa la densidad de dislocaciones en una matriz metálica, por lo que el incremento en el módulo elástico del compuesto TiB<sub>2</sub>/Al-4Cu es realmente favorecido por la mayor presencia de dislocaciones originadas de los esfuerzos por el alto volumen de partículas de TiB<sub>2</sub> en la matriz. El compuesto envejecido, en su máximo punto de módulo elástico, incrementó en 217% con respecto a la aleación matriz Al-4Cu. En un compuesto reforzado por una fase dura, es la contribución de módulo elástico de la fase reforzante la que incrementa en proporción a su volumen la rigidez del compuesto. La presencia de precipitados duros Al-Cu impacta en menor medida esta propiedad, sin embargo, se observa que su buena dispersión en tamaños finos puede contribuir al aumento del módulo elástico de la matriz.

**Tabla 4.6** Evolución del módulo elástico y de corte del compuesto TiB<sub>2</sub>/Al-4Cu con el tratamiento térmico.

Material	Matriz Al-4Cu	MMC sin TT	MMC Solubilizado	Tratamiento de envejecido				
				2 h	4 h	6 h	8 h	10 h
Módulo Elástico, GPa	70.8	195.8	219.9	191.0	202.9	224.2	223.3	212.4
Módulo al Corte, GPa	9.1	24.7	24.1	25.6	23.8	27.8	19.3	22.6

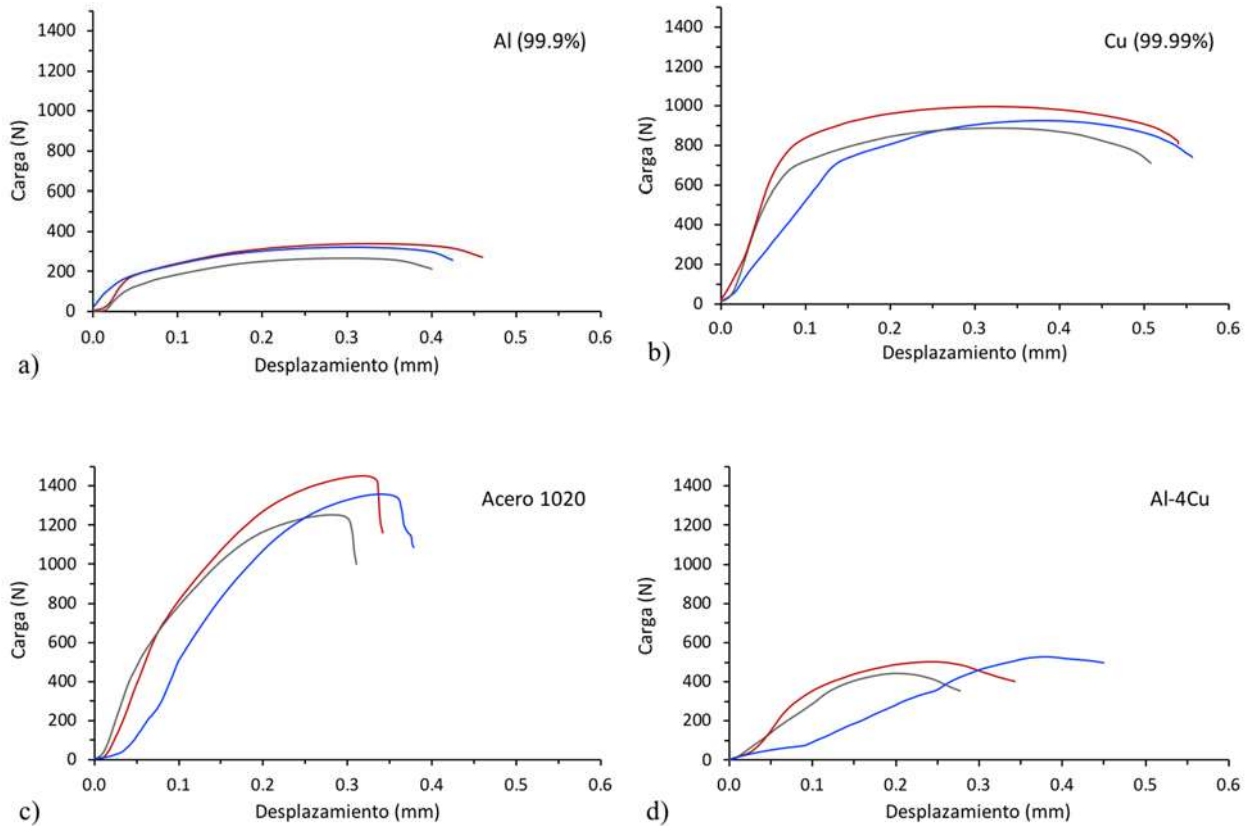
La Figura 4.37 compara de manera gráfica los valores de módulo elástico y módulo de corte obtenidos respecto al tiempo de envejecido. El valor máximo de la constante elástica de corte se obtiene también a 6h de envejecido, con un valor 14% mayor respecto del compuesto sin tratamiento térmico; sin embargo, su valor fue aproximadamente constante con el historial térmico. El aumento del módulo de corte (G) de los compósitos respecto de la aleación Al-4Cu (9.1 GPa), significa que el material incrementa su rigidez de 2 a 3 respecto del metal, por lo que se vuelve necesario aplicar mayor esfuerzo para producir deformación en el compuesto. Al ser un material de características isotrópicas, la deformación del compuesto en respuesta a una fuerza deberá ser la misma independientemente de la orientación.



**Figura 4.37** Evolución del módulo elástico (E) y de corte (G) del compuesto  $\text{TiB}_2/\text{Al-4Cu}$  con el tiempo de envejecido.

#### 4.5.2 Impacto del TT-T6 en la resistencia a la tracción medida a través de ensayos SPT

Como se expone en la sección experimental, la resistencia a la tracción de los compósitos se evaluó de manera indirecta a través de una técnica de micropunzado de muestra pequeña (*small punch test*). Para efectuar el cálculo a través de la ecuación 2.2, se requiere evaluar anticipadamente la constante de correlación ( $C$ ) que armoniza la resistencia a la tracción y la resistencia al corte a través de ensayos de muestras testigo. Para el cálculo se consideraron tres materiales blanco, consistentes en Al (99.9%), Cu electrolítico (99.99%) y Acero 1020. Estos materiales se eligieron en términos de la naturaleza de la aleación matriz. La constante de correlación no sólo depende de las propiedades de los materiales a evaluar, sino que también es función del arreglo experimental montado, y su valor integra el grado de error y vicios experimentales de la infraestructura usada. La Figura 4.38 presenta el gráfico de las curvas de carga aplicada vs. desplazamiento para las tres muestras testigo, así como las curvas de la aleación fundida Al-4Cu. Para cada uno de los casos, al menos tres muestras fueron examinadas y estadísticamente se evaluó el promedio y desviación estándar.



**Figura 4.38** Curvas *SPT* de carga aplicada vs. desplazamiento para las muestras testigo y aleación fundida Al-4Cu. a) Al (99.9%). b) Cu (99.99%). c) Acero 1020. d) Matriz Al-4Cu.

La Tabla 4.7 resume los resultados de resistencia a la tracción evaluada por ensayos *SPT* para las muestras blanco, reportando valores de tres ensayos por muestra. Primeramente, de las curvas carga aplicada vs. desplazamiento, se registró la carga máxima al corte ( $P_{sm}$ ), y considerando el diámetro y espesor de cada muestra, se determinó la resistencia máxima de corte efectiva ( $\tau_{sm}$ ). Para el cálculo de la constante de correlación  $C$  a partir de la ecuación 2.2, la resistencia de corte efectiva se correspondió con el valor de resistencia a la tracción teórico de los materiales blanco. De esta manera, para convertir los resultados de resistencia de corte por *SPT* a resistencia a la tracción ( $\tau$ ), se determinó una constante de correlación  $C = 0.7877$  con una desviación estándar de 0.0601.

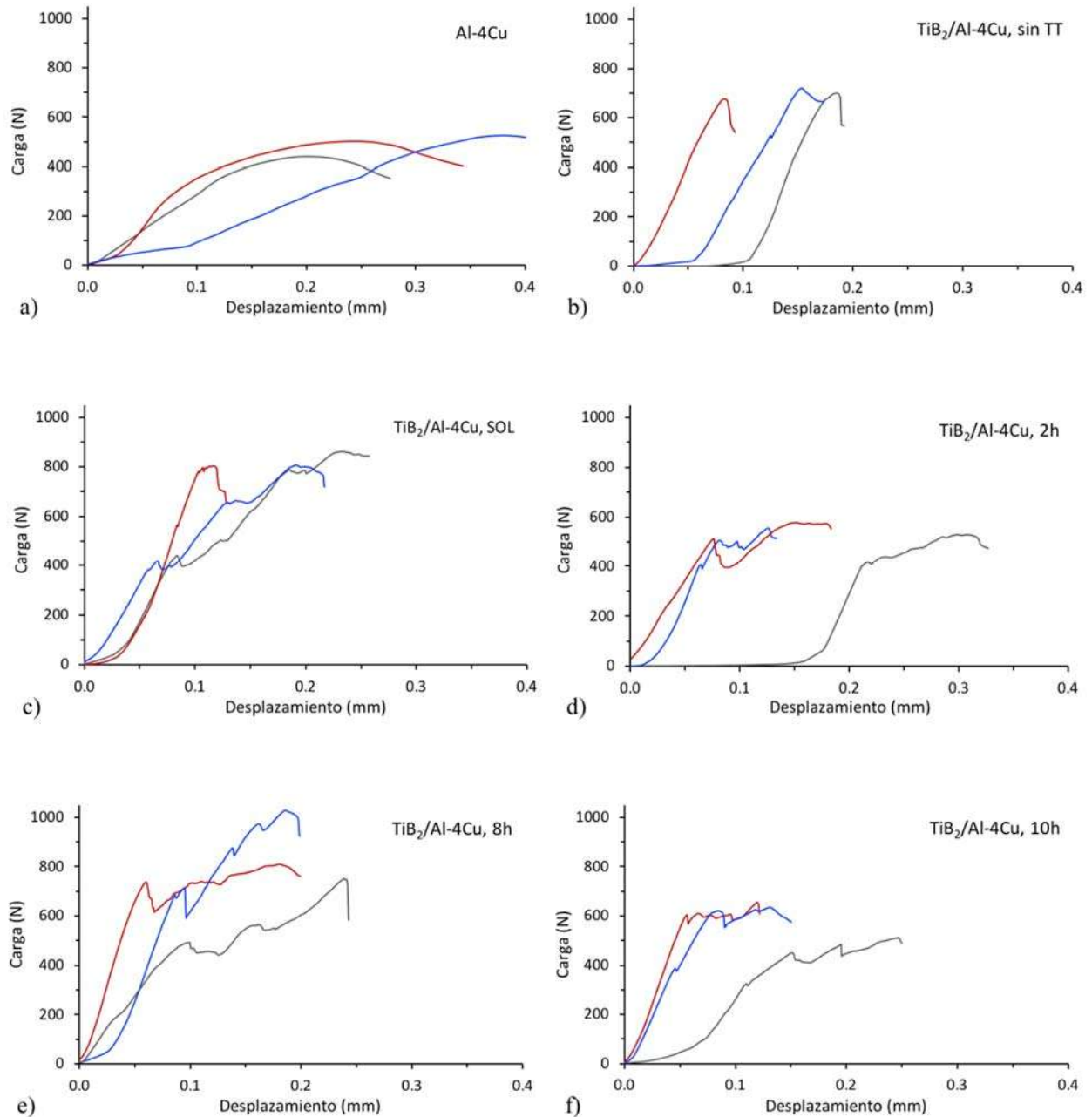
**Tabla 4.7** Cálculo de la constante de correlación *SPT* a ensayo de tracción estándar.

Muestra	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	$P_{sm}$ (N)	$\tau_{sm}$ (MPa)	$\tau$ teórico (MPa)	Constante $C$
Cobre (99.99%)					
1	0.365	926.15	252.4	210	0.83
2	0.375	882.22	235.35		0.89
3	0.377	997.3	263.14		0.80
Aluminio (99.9%)					
1	0.36	337.61	94.60	67.9	0.71
2	0.335	320.66	95.26		0.71
3	0.3	268.12	88.90		0.76
Acero 1020					
1	0.34	1450.04	424.23	320	0.75
2	0.315	1251.23	395.12		0.81
3	0.35	1356.14	385.48		0.83

$C=0.7877$   
(Std=0.0601)

Una vez calculada la constante de correlación a partir de las muestras testigo, los datos experimentales *SPT* de resistencia de corte efectiva de los compósitos TiB<sub>2</sub>/Al-4Cu fueron empleados para determinar su resistencia a la tracción. La Figura 4.39 compara las curvas de carga aplicada vs. desplazamiento de la aleación Al-4Cu con diferentes muestras de compósitos, donde se incluyen el compósito infiltrado sin tratar, el compósito con tratamiento de solubilizado, y como ejemplo los compósitos envejecidos a 2, 8 y 10h. Aun cuando el comportamiento entre curvas no corresponde de manera precisa con su resistencia calculada, pues ésta es función también del espesor de cada muestra ensayada y las curvas registran la carga aplicada, es claro cómo incrementa la resistencia del compósito infiltrado respecto de la aleación matriz Al-4Cu. Se observa también una mayor resistencia del compósito solubilizado, y se presentan curvas del compósito tratado a 8h de envejecido, quien tiene la mayor resistencia entre las muestras. Las curvas de resistencia del compósito tratado a 10h muestran una disminución por efecto de sobre envejecido. Se aprecia para todos los casos de muestras de compósitos tratados térmicamente, cómo la señal carga vs. desplazamiento es más ruidosa, derivado en parte por la pérdida de ductilidad de la matriz, como

respuesta al endurecido e incremento del módulo elástico de la matriz. La Tabla 4.8 resume los resultados de resistencia a la tracción de los compósitos  $\text{TiB}_2/\text{Al-4Cu}$  en su condición de infiltrado y tratado térmicamente.



**Figura 4.39** Curvas *SPT* de carga aplicada vs. desplazamiento para la aleación y compósitos.

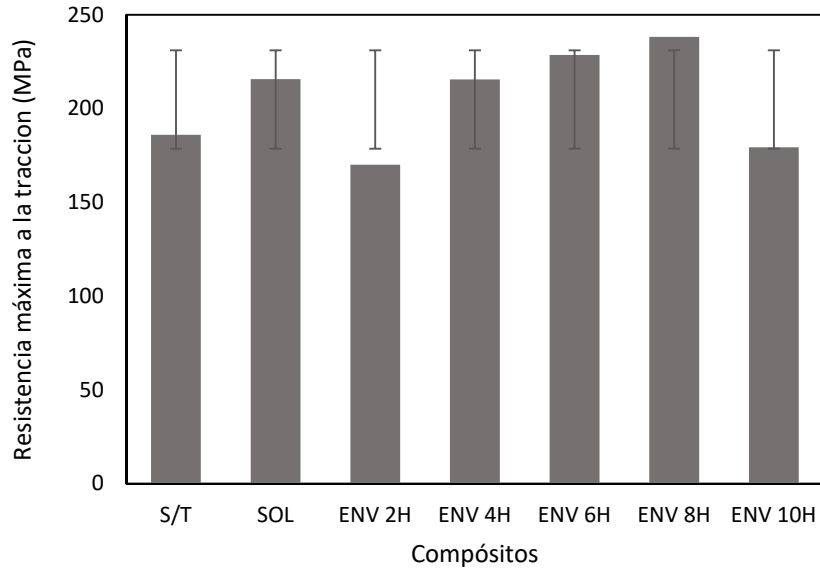
a) Matriz Al-4Cu. b)  $\text{TiB}_2/\text{Al-4Cu}$  sin tratamiento. c)  $\text{TiB}_2/\text{Al-4Cu}$  con solubilizado.

d)  $\text{TiB}_2/\text{Al-4Cu}$  envejecido 2h. e)  $\text{TiB}_2/\text{Al-4Cu}$  envejecido 8h. f)  $\text{TiB}_2/\text{Al-4Cu}$  envejecido 10h.

**Tabla 4.8** Resistencia a la tracción de compósitos TiB<sub>2</sub>/Al-4Cu determinada por SPT

Muestra		$\tau_{\max}$ (MPa)	( <i>std</i> )
Aleación Al-4Cu		110.93	(13.91)
TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu	Sin TT	186.02	(8.73)
TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu	Solubilizado	215.72	(4.03)
TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu	2h envejecido	170.07	(6.94)
TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu	4h envejecido	215.56	(8.27)
TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu	6h envejecido	228.59	(14.16)
TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu	8h envejecido	238.24	(32.72)
TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu	10h envejecido	179.33	(34.85)

La Figura 4.40 expone de manera gráfica la evolución de la resistencia máxima a la tracción de los compósitos TiB<sub>2</sub>/Al-4Cu en función del tratamiento térmico. Se aprecia que, al igual que la dureza, la resistencia máxima a la tracción incrementa con el solubilizado, disminuyendo a 2h de envejecido, para posteriormente incrementar de forma gradual hasta lograr una resistencia máxima a las 8h, con una disminución considerable después de 10h. Esta conducta corresponde con la examinación micro estructural, donde se comprobó el incremento y mejor distribución de fase precipitada  $\theta$  hasta las 8h de tratamiento de envejecido, temperatura después de la cual la fase crece y se concentra en determinadas zonas por efecto de sobre envejecido, lo cual impacta en el descenso de las propiedades mecánicas a 10h de tratamiento.



**Figura 4.40** Evolución de la resistencia máxima a la tracción por *SPT*.

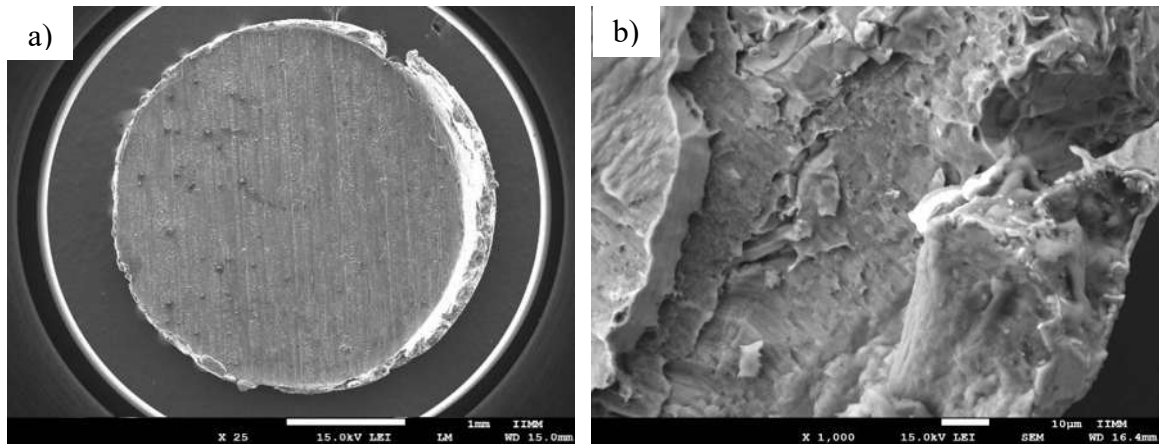
A partir de las curvas *SP* de carga aplicada *vs.* desplazamiento, se determinó el valor del esfuerzo de fluencia de las muestras ensayadas trazando una línea paralela con la misma pendiente que la región lineal inicial de las curvas desde el punto donde se da el 0.2% de deformación o desplazamiento hasta donde intercepta con la curva. La Tabla 4.9 muestra los resultados de resistencia a la fluencia de los compósitos TiB<sub>2</sub>/Al-4Cu, donde se observa una conducta que coincide con la observada para la resistencia máxima a la tracción.

**Tabla 4.9** Resistencia a la fluencia de compósitos TiB<sub>2</sub>/Al-4Cu determinada por *SPT*.

Muestra		$\tau_{yield}$ (MPa)	( <i>std</i> )
Al-4Cu		103.74	(14.05)
TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu	Sin TT	161.94	(17.22)
TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu	Solubilizado	197.48	(3.95)
TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu	2h envejecido	140.87	(12.99)
TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu	4h envejecido	188.53	(4.05)
TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu	6h envejecido	198.01	(17.60)
TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu	8h envejecido	205.38	(47.40)
TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu	10h envejecido	166.41	(34.85)

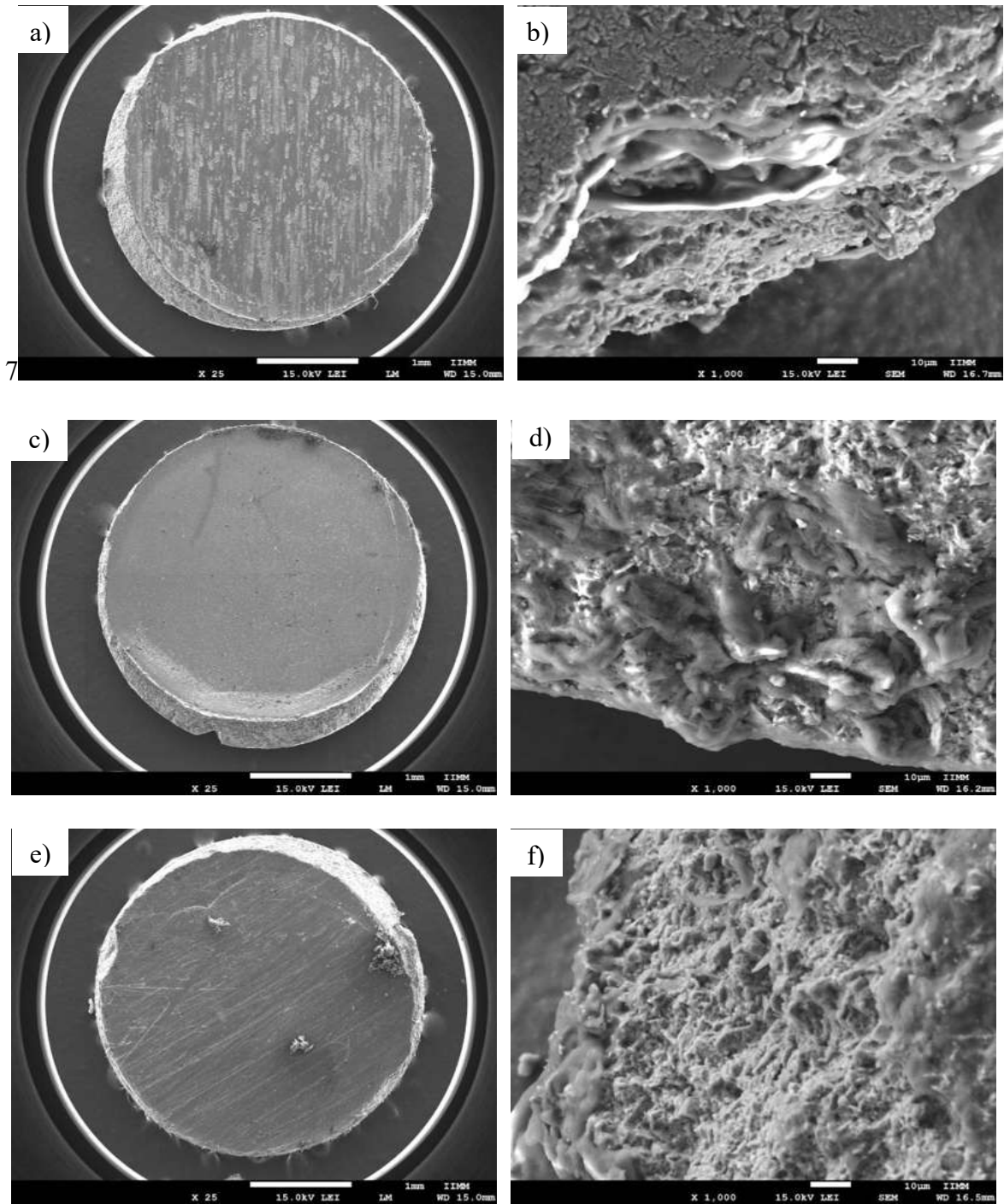
### 4.5.3 Estudio de la fractura en muestras de ensayos SP

La Figura 4.41 muestra micrografías MEB por electrones secundarios del disco expulsado durante el ensayo de corte *SPT* de una muestra de aleación matriz Al-4Cu. Como se observa, el disco separado por el punzón de corte se extrae en una sola pieza por la característica dúctil de la aleación metálica. Una imagen a mayor magnificación del área de fractura muestra la característica de falla típicamente dúctil.



**Figura 4.41** a) Disco expulsado en ensayo *SPT* de la muestra matriz Al-4Cu. b) Detalle de fractura dúctil en una región del área efectiva fracturada.

La Figura 4.42 muestra imágenes de los discos expulsados y detalles del área de fractura para muestras del compuesto  $\text{TiB}_2/\text{Al-4Cu}$  en sus condiciones de recién infiltrado, con tratamiento de solubilizado y con tratamiento de envejecido a 8h. Cabe destacar que a pesar del incremento de dureza y módulo elástico de los compósitos respecto de la matriz Al-4Cu, en más de 300% y 200%, respectivamente, para todas las condiciones de tratamiento, las muestras expulsadas se conservaron como discos íntegros en una sola pieza sin fragmentar. De las imágenes a mayor magnificación en áreas efectivas de fractura, se aprecian características de fractura dúctil-frágil. Las partículas cerámicas incrementan considerablemente la resistencia a la tracción del compuesto, pero la matriz dúctil aún y con el tratamiento térmico, permite una efectiva transferencia de esfuerzos en virtud de las buenas características de adhesión matriz-refuerzo.

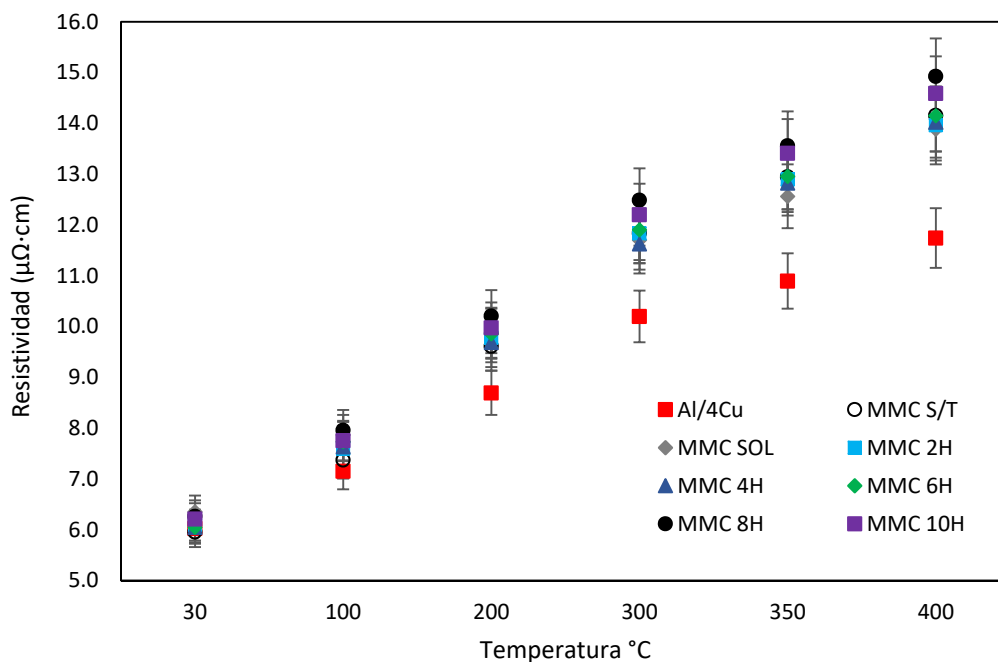


**Figura 4.42** a) Disco de fractura de compuesto  $\text{TiB}_2/\text{Al-4Cu}$  sin tratamiento térmico; b) detalle de área expuesta de fractura. c) Disco de fractura de compuesto  $\text{TiB}_2/\text{Al-4Cu}$  solubilizado; d) detalle de área expuesta de fractura. e) Disco de fractura de compuesto  $\text{TiB}_2/\text{Al-4Cu}$  envejecido a 8h; f) detalle de área expuesta de fractura.

## 4.6 Efecto del tratamiento térmico en las propiedades termoeléctricas del compuesto

### 4.6.1 Efecto del TT-T6 sobre la resistividad eléctrica en función de la temperatura

El efecto del tratamiento térmico sobre la resistividad eléctrica de los compósitos tratados térmicamente se muestra en la Figura 4.43. De manera similar a las propiedades mecánicas, la resistividad eléctrica de los compósitos tiende a aumentar con el tratamiento térmico. La diferencia de resistividad eléctrica entre las muestras envejecidas y la solubilizada no es notable, aunque al igual que con la dureza, el mayor valor de resistividad se alcanza en la muestra con 8h de envejecido y disminuye ligeramente después de 10h de tratamiento. La resistividad incrementa de manera aproximadamente lineal con la temperatura de medición, siendo siempre mayor en los materiales compósitos, propiedad que muestra mayor diferencia entre valores con respecto a la aleación, a medida que incrementa la temperatura de medición.



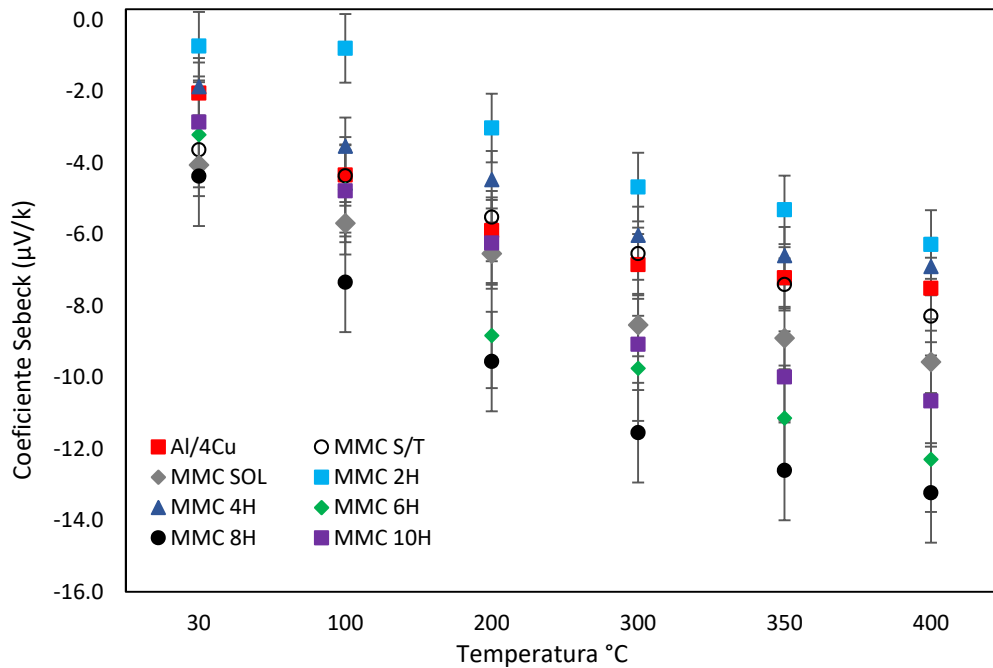
**Figura 4.43** Resistividad eléctrica en función de la temperatura para muestras de aleación matriz Al-4Cu y compósitos TiB<sub>2</sub>/Al-4Cu sin y con tratamiento térmico.

Los resultados obtenidos coinciden con los reportados por Tatar y col. [6], cuyo compuesto de matriz de aleación aluminio A6061 y refuerzo cerámico de  $Al_2O_3$ , muestran un incremento lineal de resistividad eléctrica con el aumento de la temperatura, incrementando también a mayor cantidad de refuerzo cerámico. Un estudio de Li y col. [7] respalda los resultados obtenidos al demostrar que en forma monolítica, la resistividad eléctrica del  $TiB_2$  incrementa linealmente con el aumento de temperatura. El comportamiento que presenta la resistividad eléctrica del compuesto con el incremento de la temperatura se explica por el incremento del movimiento de los átomos en el metal, lo que dificulta el transporte de carga eléctrica por los electrones libres, lo cual se une a la contribución de las partículas de  $TiB_2$  cuya resistividad incrementa con la temperatura debido a la dispersión de fonones por una excitación periódica y agrupada a lo largo de la estructura cristalina del material [6].

Chang y col. [47] explican que el incremento en el porcentaje de refuerzo en una matriz metálica produce una zona de deformación dada por el desajuste entre el refuerzo y la matriz, lo que incrementa la densidad de dislocaciones presente en el compuesto y por tanto, dificulta el movimiento de electrones libres, lo cual incrementa la resistividad eléctrica. El incremento de la resistividad eléctrica de los compósitos envejecidos puede explicarse por la presencia de precipitados incoherentes con la matriz, los cuales producirían un efecto similar al de las partículas de refuerzo incrementando el número de dislocaciones y dificultando el movimiento de electrones libres en el compuesto.

#### ***4.6.2 Efecto del TT-T6 sobre el coeficiente Seebeck en función de la temperatura***

La Figura 4.44 muestra los resultados de la medición del coeficiente Seebeck de las muestras de aleación matriz Al-4Cu y de los compósitos con respecto a la temperatura. El comportamiento de las muestras difiere al de su resistividad eléctrica. En todas las muestras el coeficiente Seebeck incrementa su valor absoluto con la temperatura, pero no hay una diferencia notable entre valores para la aleación matriz y el compuesto sin tratamiento. El coeficiente Seebeck de la muestra solubilizada es mayor que el del compuesto sin tratamiento y el de la aleación matriz en todo el rango de temperatura. Se encontró que el mayor coeficiente Seebeck corresponde al compuesto envejecido a 8h para todo el rango de medición, diferencia que se vuelve mayor respecto a la aleación pura y los compósitos a medida que incrementa la temperatura.



**Figura 4.44** Coeficiente Seebeck de la aleación matriz Al-4Cu y los compósitos TiB<sub>2</sub>/Al-4Cu con y sin tratamiento térmico, en función de la temperatura.

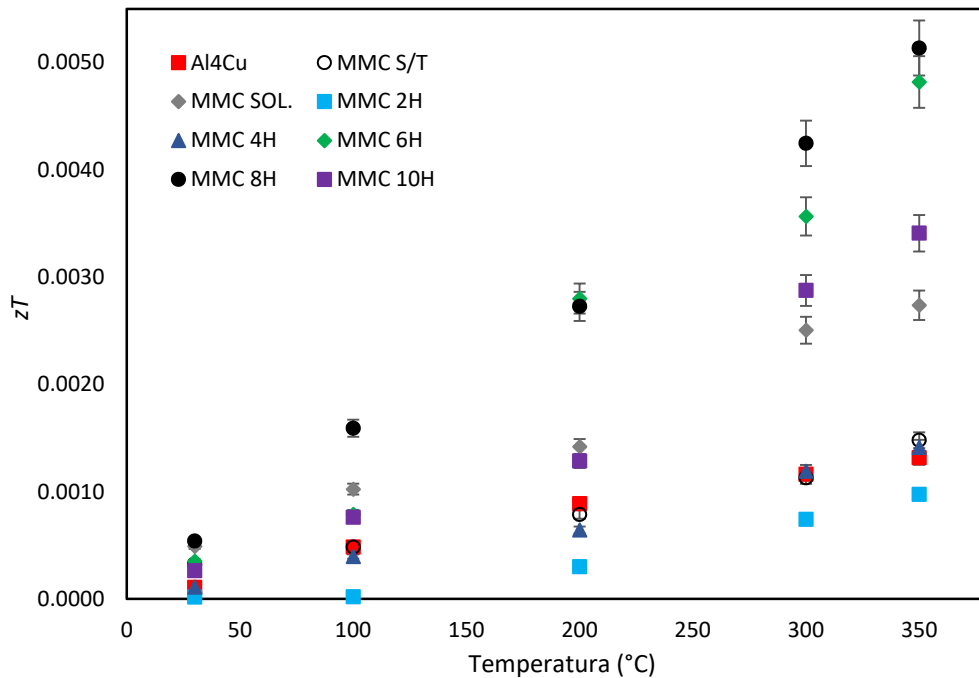
Los resultados coinciden con los obtenidos por Mori y col. [8] para un compuesto de B<sub>4</sub>C reforzado con contenidos de 2.9 a 6.1 % vol. de TiB<sub>2</sub>, quienes registran un coeficiente Seebeck negativo a temperatura ambiente, con conducta ascendente en valor absoluto como respuesta al aumento de la temperatura. Sin embargo, los resultados contrastan con aquellos obtenidos por Cai y col. [9] para un compuesto de B<sub>4</sub>C reforzado con contenidos de 12.5 a 25.4 % vol. de TiB<sub>2</sub>, donde una mayor concentración de partículas de TiB<sub>2</sub> provoca la disminución del coeficiente Seebeck del compuesto, con un decremento lineal con el aumento de la temperatura. Al ser el coeficiente Seebeck una propiedad que depende de la composición química de los materiales, es de esperar que la precipitación del intermetálico CuAl<sub>2</sub> durante el envejecido impacte sobre esta propiedad en el compuesto. Para el presente caso, se obtiene que el coeficiente Seebeck incrementa hasta un máximo que coincide con el pico de envejecido a 8h, donde la fase  $\theta$  CuAl<sub>2</sub> tiene su mayor concentración y mejor dispersión en la matriz.

La eficiencia termoeléctrica de los compósitos y de la aleación matriz se calculó a partir del factor de mérito ( $zT$ ), valor adimensional que relaciona la dependencia de los valores experimentales de

resistividad eléctrica ( $\rho$ ), coeficiente Seebeck ( $S$ ) y conductividad térmica ( $k$ ) con una temperatura absoluta ( $T$ ), cuya expresión matemática se muestra en la Ec. 4.1 [9].

$$zT = \left(\frac{S^2}{\rho k}\right)T \quad (4.1)$$

La Figura 4.45 muestra los valores del factor de mérito para las muestras ensayadas con respecto a la temperatura. Se aprecia que el tratamiento térmico tiene un impacto positivo en la eficiencia termoeléctrica de los compósitos alcanzado su valor máximo en el pico de envejecido. Aunque el valor del factor de mérito de los compósitos es muy bajo comparado con el de los materiales típicamente termoeléctricos, se demuestra que el uso de un tratamiento térmico T6 puede ayudar a mejorar la eficiencia termoeléctrica en estos compósitos.



**Figura 4.45** Factor de mérito ( $zT$ ) con respecto a la temperatura.

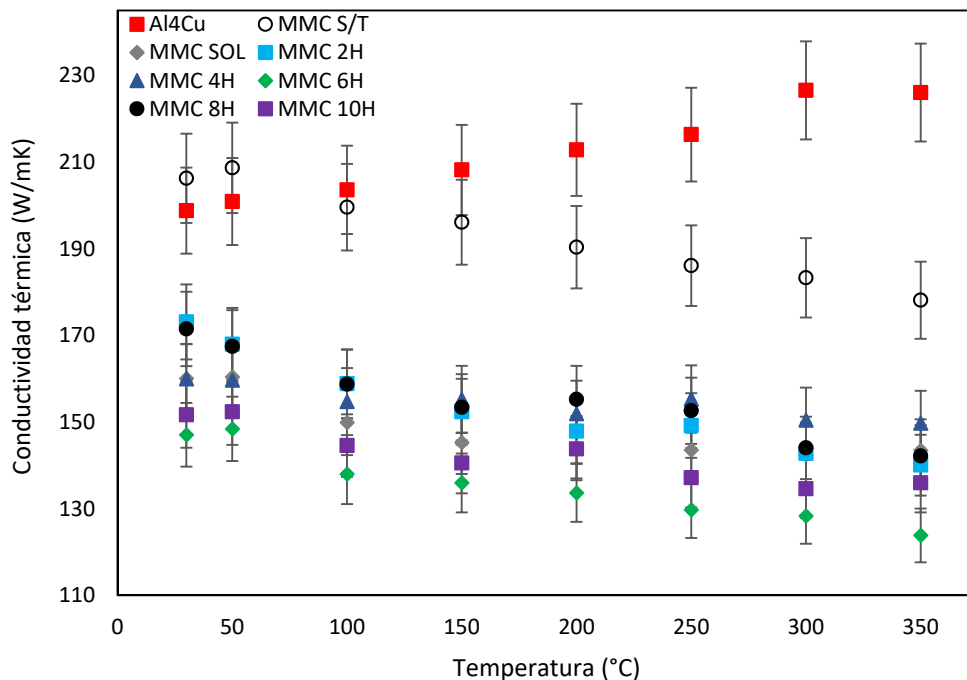
## **4.7 Efecto del tratamiento térmico en las propiedades termofísicas del compuesto**

### ***4.7.1 Efecto del TT-T6 sobre la conductividad térmica de compósitos***

La Figura 4.46 muestra la evolución de la conductividad térmica con el incremento de la temperatura. La conductividad térmica de la aleación Al-4Cu incrementa prácticamente de forma lineal en el rango de 25-300°C, desde un valor de 198 W/mK a 25°C, hasta el valor de 226 W/mK a 300°C, manteniéndose para entonces casi constante con una pequeña variación a la baja a 350°C. Estudios realizados por Aksöz y col. [10] en aleaciones Al-Cu difieren con los resultados obtenidos en la presente aleación, ya que sus mediciones demuestran que al incrementar el contenido de Cu, hay una tendencia a disminuir la conductividad térmica de forma lineal con la temperatura, reportando para una aleación con aproximadamente 4 %Cu una disminución de conductividad de 180 W/mK a 100°C, hasta 165 W/mK a 500°C. En otro trabajo, Zhang y col. [11] demuestran que la conductividad térmica de una aleación Al-Cu con contenido de 3 a 4 %Cu, incrementa de 185 W/mK a 25°C, hasta 200 W/mK a 230°C, temperatura a partir de la cual la conductividad muestra una disminución hasta 190 W/mK a 500°C. Este comportamiento es aproximadamente análogo en tendencia y valores a la presente aleación Al-4Cu. De acuerdo a Zhang y col. [11] la presencia de la fase  $\theta$  en una matriz Al-Cu es la responsable del incremento de conductividad térmica con la temperatura.

La conductividad térmica de los compósitos resultó siempre menor que la aleación metálica, siendo su comportamiento el de disminuir con el incremento de la temperatura debido a la acción refractaria del refuerzo de TiB<sub>2</sub>, el cual según lo reportado por Königshofer y col. [12], en su forma monolítica tiene una conductividad térmica baja de alrededor de 95 W/mK a temperatura ambiente, la cual disminuye hasta 85 W/mK aproximadamente al incrementar la temperatura hasta 350°C, por lo que su conductividad térmica resulta ser aproximadamente un 50% la de la aleación de Al con 4 %Cu. El compuesto sin tratamiento térmico presenta una disminución prácticamente lineal de conductividad con respecto a la temperatura, mostrando mayor separación respecto de los valores de la aleación a partir de 150°C. Los compósitos térmicamente tratados presentan menor conductividad térmica que el compuesto recién infiltrado en un porcentaje de entre 20 y 45%, dependiendo del historial térmico. La conductividad térmica en estos compósitos parece ser afectada por la precipitación de los intermetálicos en la matriz, ya que la conductividad térmica de estos es menor debido a la naturaleza de sus enlaces más cercana a la de un material cerámico.

Zhang y col. [11] y Choi y col. [13] recopilan en sus trabajos datos del comportamiento de la conductividad térmica del intermetálico  $\text{CuAl}_2$ . Según lo reportado, su conductividad se mantiene aproximadamente estable en el rango de 100-110 W/mK con el aumento de la temperatura de 25 a 500°C, por lo que el aumento de esta fase precipitada a mayores tiempos de envejecido, favorecería la disminución de la conductividad térmica del compuesto, tal y como se observa en la Figura 4.44. Sin embargo, la conductividad térmica del compuesto solubilizado se muestra menor que la de los compósitos durante las primeras horas de envejecido, lo que pudiera explicarse por la presencia de fase  $\theta$  en la muestra debido a un tiempo insuficiente de solubilizado o un mal control de temperatura durante el tratamiento.

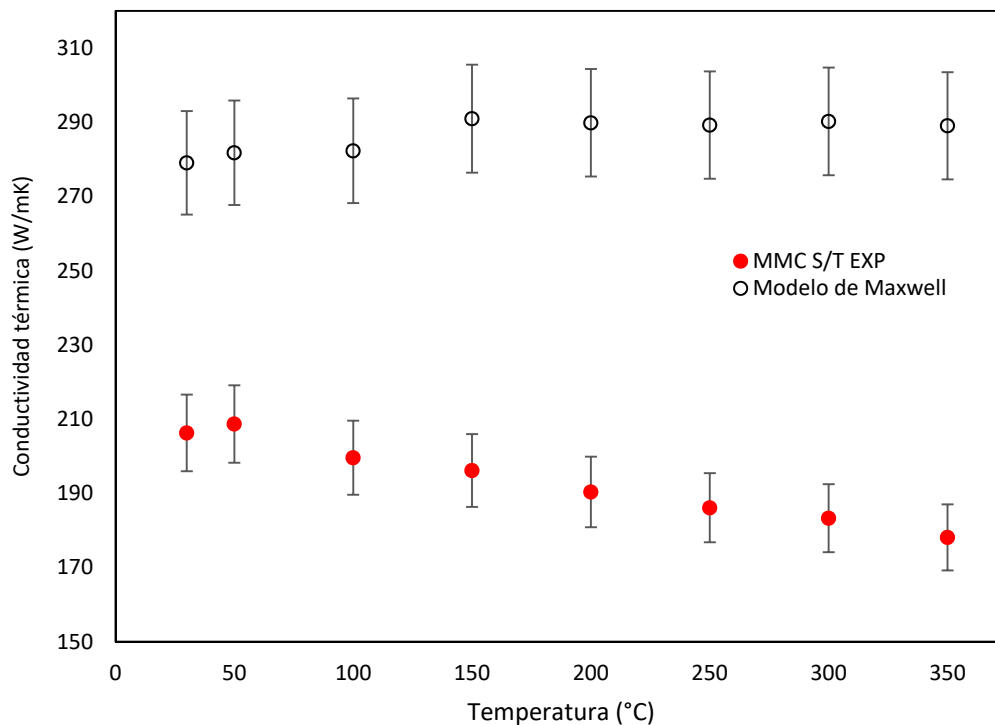


**Figura 4.46** Conductividad térmica de la aleación matriz Al-4Cu y los compósitos  $\text{TiB}_2/\text{Al-4Cu}$  con y sin tratamiento térmico, en función de la temperatura.

La Figura 4.47 compara los datos experimentales de la variación de la conductividad térmica del compuesto  $\text{TiB}_2/\text{Al-4Cu}$  con la temperatura con los datos calculados a través del modelo de Maxwell (Ecuación 4.2) a partir de datos experimentales obtenidos de estudios hechos por Zhang y col. [11] y Königshofer y col. [12].

$$\frac{k_{ef}}{k_m} = 1 + \frac{3\phi}{\left(\frac{k_r + 2k_m}{k_r - k_m}\right) - \phi} \quad (4.2)$$

Donde  $k_{ef}$  es la conductividad térmica del compuesto,  $\phi$  es la fracción volumétrica del refuerzo y  $k_m$  y  $k_r$  son las conductividades térmicas de la matriz y del refuerzo respectivamente. Se aprecia que la conductividad térmica experimental es de 30 a 45% menor que la predicha por el modelo de Maxwell, en el cual la conductividad térmica calculada incrementa desde temperatura ambiente hasta los 150°C para luego disminuir ligeramente con el incremento de la temperatura. La diferencia radica en que el modelo únicamente considera los volúmenes y propiedad intrínseca de cada una de las fases, sin tomar en cuenta otros factores asociados a la forma, tamaño, distribución y conectividad entre fases, así como efectos de interface y en este caso particular, la precipitación de nuevas fases, por lo que sería aún más complicado el modelar la propiedad en los compósitos con historial térmico.



**Figura 4.47** Comparación de la conductividad térmica obtenida experimentalmente vs obtenida a partir del modelo de Maxwell.

#### 4.7.2 Efecto del TT-T6 sobre el coeficiente de expansión térmica de compósitos

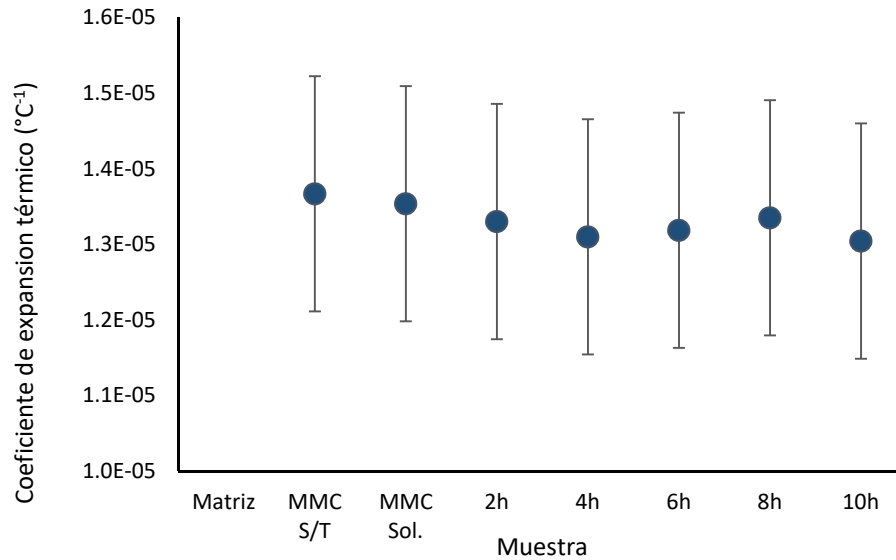
La Tabla 4.10 muestra los coeficientes de expansión térmica de las muestras analizadas por dilatometría. Se encontró que el compósito infiltrado disminuye en 88% su expansión térmica con respecto a la aleación matriz. El tratamiento térmico no impacta sustancialmente en el coeficiente de expansión del compósito, disminuyendo ligeramente para la muestra con tratamiento de solubilizado. Las muestras envejecidas muestran a su vez una disminución marginal respecto de la solubilizada, pero con variaciones mínimas que no asocian una conducta clara con respecto al tiempo de envejecido.

**Tabla 4.10** Coeficientes de expansión térmica en compósitos en el rango 25-350°C.

Muestra		CET (°C <sup>-1</sup> )
Aleación Al-4Cu		2.574E-5
TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu	Sin TT	1.367E-5
TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu	Solubilizado	1.354E-5
TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu	2h envejecido	1.330E-5
TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu	4h envejecido	1.310E-5
TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu	6h envejecido	1.318E-5
TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu	8h envejecido	1.335E-5
TiB <sub>2</sub> /Al-4Cu	10h envejecido	1.304E-5

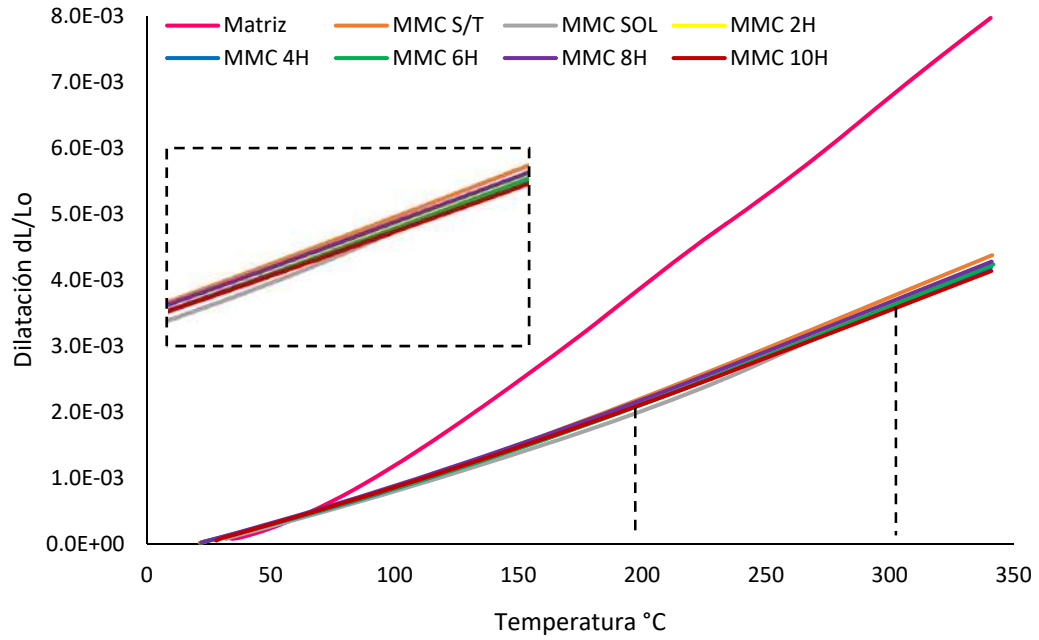
La Figura 4.48 presenta de manera gráfica la evolución del CET en el compósito TiB<sub>2</sub>/Al-4Cu en sus condiciones de infiltrado, solubilizado y envejecido a los distintos tiempos. El margen de error entre mediciones prácticamente cruza el valor determinado para todas las muestras, sin embargo, tomando como base los valores medios, se sugiere que en las muestras envejecidas la precipitación de la fase  $\theta$  pudiera relacionarse con el aumento del coeficiente de expansión térmico, obteniendo el máximo a las 8h de tratamiento que coincide con los máximos de dureza, módulo elástico y resistencia a la tracción, pero también con el compósito que mostró la mayor resistividad eléctrica y una de las mayores conductividades térmicas entre las muestras con tratamiento de envejecido. En su trabajo de investigación, F. Gonzáles [14] determinó para un compósito infiltrado TiB<sub>2</sub>/Al-

4Cu con 50 %vol. de TiB<sub>2</sub> un coeficiente de expansión térmico de 1.32E-5 °C<sup>-1</sup>, valor 3% menor que el actual reportado de 1.367 °C<sup>-1</sup> para el compuesto sin tratamiento.



**Figura 4.48** Coeficiente de expansión térmica de los compósitos sin y con tratamiento térmico.

La Figura 4.49 muestra las curvas de dilatación de las muestras estudiadas. Se aprecia claramente la mayor dilatación sufrida por la aleación matriz. Se observa también el comportamiento lineal de la expansión de las muestras en el rango 25-350°C estudiado, con la ligera disminución en pendiente de los compósitos con tratamiento de envejecido. Los resultados coinciden con reportes de Reddy y col. [15] y Tjong y col. [16], quienes demuestran que en compósitos de matriz de Al reforzados con partículas de TiB<sub>2</sub>, el incremento del cerámico en la matriz disminuye notablemente la expansión térmica del compuesto, donde al incrementar el contenido de TiB<sub>2</sub> hasta 25% en peso disminuye el coeficiente de expansión térmica a 1.5E-5 °C<sup>-1</sup>, por lo que los valores de entre 1.367E-5 y 1.304E-5 °C<sup>-1</sup> obtenidos en este trabajo son razonables con los reportes de la literatura.



**Figura 4.49** Comparación de las curvas de dilatación lineal de la aleación matriz, compósitos sin tratamiento y compósitos tratados térmicamente.

## CAPITULO V. CONCLUSIONES

A través de la técnica de infiltración capilar se logró la síntesis de un compuesto particulado  $TiB_2/Al-4Cu$  de características isotrópicas. La caracterización micro estructural del compuesto muestra que tiene una densidad sólo 20% mayor que la matriz  $Al-4Cu$ , con partículas homogéneamente dispersas y porosidad residual menor a 1% ubicada en contactos entre partículas. Su dureza y módulo elástico fueron mayores en 255% y 175% respecto de la matriz.

El compuesto tratado térmicamente mostró un impacto positivo en las propiedades mecánicas de dureza y módulo elástico, mejorándolas más allá del 15% mínimo establecido en las metas científicas, lo que demuestra que la temperatura y tiempos elegidos fueron los adecuados. Con el tratamiento térmico se logra la precipitación de la fase  $\theta$   $CuAl_2$ , continuamente con impurezas de Fe, con composición aproximada a la de precipitados  $FeCu_2Al_7$ , termodinámicamente posibles de formar por la menor contaminación de hierro de la aleación matriz preparada por fundición en horno de inducción al vacío. Las mejores propiedades se logran a 8h de envejecido, con una disminución por sobre envejecido a 10h de tratamiento.

En la caracterización de la resistencia mecánica a la tracción, se encontró que la técnica de micropunzado de muestra pequeña *small punch test*, resulta efectiva para determinar la resistencia del compuesto, encontrando un modo de fractura dúctil-frágil, con curvas carga aplicada vs. deformación con ligero ruido en las muestras tratadas térmicamente, como efecto del endurecido por precipitación de fase  $\theta$ .

El impacto que tiene el tratamiento térmico sobre las propiedades termoeléctricas es discreto, pero demuestra que puede ayudar a ajustar la eficiencia termoeléctrica de este tipo de compósitos. La resistividad eléctrica del compuesto incrementa con la temperatura de medición por efecto del incremento en el movimiento de los átomos en el metal, además de la contribución de la fase cerámica cuya resistividad incrementa con la temperatura por dispersión de fonones

En el caso de la conductividad térmica, la conductividad aumenta con la temperatura para la matriz  $Al-4Cu$ , mientras que para el compuesto disminuye por la presencia de la fase cerámica refractaria,

además que el incremento de fase precipitada  $\theta$   $\text{CuAl}_2$  a mayor tiempo de envejecido, favorece la disminución de la conductividad.

El impacto del tratamiento térmico en el coeficiente de expansión térmico fue insignificante, mostrando valores de  $1.30\text{E-}5$  a  $1.38\text{E-}5$   $^{\circ}\text{C}^{-1}$ , valores que resultan menores en más de 85% a la expansión térmica de la matriz pura Al-4Cu.

## 5.1 Recomendaciones y trabajo a futuro

En trabajos a futuro con este composito se recomienda tener cuidado al momento de elegir los materiales base para la fabricación de la aleación matriz, preferentemente seleccionar aquellos cuya pureza este sobre el 99.9% garantizada por el proveedor y realizar la caracterización necesaria para corroborarlo, esto para evitar que haya formación de impurezas o precipitados en el composito, así mismo cuidar que tampoco ocurra contaminación por parte del crisol en el cual se funde la aleación.

Para llevar a cabo un estudio más profundo y confiable sobre el efecto del tratamiento térmico en el composito, se recomienda tener un control mas preciso sobre la temperatura a la que se lleva a cabo el envejecido además de tomar muestras en intervalos mas cortos de tiempo, pudiendo ser cada minuto hasta los primeros 10 minutos de envejecido, posteriormente cada 10 minutos hasta la primera hora y finalmente muestras cada hora hasta completar las 10 horas y medir como cambia la dureza del composito durante el tratamiento.

Si se desea repetir los ensayos *SPT* en este composito o en cualquier otro material, se debe tener especial cuidado en desbastar todas las muestras a grosores lo mas cercano posibles entre si y preferentemente menores a 0.25 mm, esto para evitar incertidumbre al momento de determinar la equivalencia entre la carga máxima aplicada y la resistencia a la tracción del material.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Chung D L. *Composite Materials*. Springer. 2010.
- [2] Rambabu P, Prasad E, Kutumbarao V. *Aerospace Materials and Material Technologies*. Springer. 2017.
- [3] Galvele J, Micheli S. *Mechanism of Intergranular Corrosion of Al-Cu Alloys*. **SMEDE**. 10(69). 7–14. 1970.
- [4] Mullert L, Galvele J R. *Pitting aluminum potential of high purity Al-Cu binary alloys*. **Corrosion Science**. 17(3), 179-189, 191-193, 1977.
- [5] Tjong S, Lau K. *Properties and abrasive wear of TiB<sub>2</sub>/Al-4%Cu composites produced by hot isostatic pressing*. **Composites Science and Technology**. 59(13), 2005–13, 1999.
- [6] Chawla N, Chawla K K. *Metal matrix composites*. Springer. 2006.
- [7] Munro R G. *Material Properties of Titanium Diboride*. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**. 105(105), 709–20, 2000.
- [8] González-Fernández F. *Infiltración y caracterización de compósitos TiB<sub>2</sub>/Al-Cu*. **Tesis de M. en C.** Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. 2017.
- [9] Zavareh M A, Aly A, Mohammed D, Roudan M A, Zavareh A. *TiC – TiB<sub>2</sub> composites: A review of processing, properties and applications*. **International Journal of Innovative Research in Science & Engineering**. 2(5), 294–304, 2014.
- [10] Yashpal, Sumankant, Jawalkar C S, Verma A S, Suri NM. *Fabrication of Aluminum Metal Matrix Composites with Particulate Reinforcement: A Review*. **Materials Today: Proceedings**. 2927–36, 2017.
- [11] Chi H, Jiang L, Chen G, Qiao J, Lin X, Wu G. *The tribological behavior evolution of TiB<sub>2</sub>/Al composites from running-in stage to steady stage*. **Wear**. 368–369, 304–13, 2016.

- [12] Xian-Qing X, Tong-Xiang F, Bing-He S, Di Z, Sakata T, Mori H, Okabe T. *Dry sliding friction and wear behavior of woodceramics/Al-Si composites*. **Materials Science and Engineering A**. 342(1–2), 287–93, 2003.
- [13] Jenix Rino J, Balasivanandha Prabu S, Paskaramoorthy R. *Comparison of thermal and mechanical properties of Al-5wt.%/TiB<sub>2</sub> and Al-5wt.%/ZrB<sub>2</sub> composites processed through salt-melt reaction route*. **Materials Today: Proceedings**. 4(8), 8739–50, 2017.
- [14] Min Z, Gaohui W, Zuoyong D, Longtao J. *TiB<sub>2</sub>p/Al composite fabricated by squeeze casting technology*. **Materials Science and Engineering A**. 374(1–2), 303–6, 2004.
- [15] Bale C W, Pelton A D. *FactSage 7.1*. Thermfact and GTT-Technologies. 2016.
- [16] Contreras A, Bedolla E, Martínez M, Ruiz J. *Metal matrix composites: wetting and infiltration*. Springer. 2018.
- [17] Anónimo. *Heat Treatable Aluminum Alloys* [en línea]. Disponible en: <http://www.totalmateria.com/Article39.htm> [Consultado 21 de noviembre de 2017].
- [18] Pezda J. *The effect of the T6 heat treatment on hardness and microstructure of the ENAC-AlSi<sub>12</sub>CuNiMg alloy*. **Metalurgija**. S3(1), 63–6, 2014.
- [19] Sjölander E, Seifeddine S. *The heat treatment of Al-Si-Cu-Mg casting alloys*. **Journal of Materials Processing Technology**. 210(10), 1249–59, 2010.
- [20] Mandal A, Murty B S, Chakraborty M. *Sliding wear behavior of T6 treated A356-TiB<sub>2</sub> in-situ composites*. **Wear**. 266(7–8), 865–72, 2009.
- [21] Xie F, Xue Z H. *Characterizing an in situ TiB<sub>2</sub> particulates reinforced aluminum-based composite and its heat treatment*. **Physics Procedia**. 50(10-2012), 13–8, 2013.
- [22] Lu L, Lai M O, Chen F L. *Al-4 wt% Cu Composite reinforced with in-situ TiB<sub>2</sub> particles*. **Acta Materialia**. 45(10), 4297–309, 1997.
- [23] Mandal A, Maiti R, Chakraborty M, Murty B S. *Effect of TiB<sub>2</sub> particles on aging response of Al-4Cu alloy*. **Materials Science and Engineering A**. 386(1–2), 296–300, 2004.
- [24] Mandal A, Chakraborty M, Murty B S. *Ageing behavior of A356 alloy reinforced with in-situ formed TiB<sub>2</sub> particles*. **Materials Science and Engineering A**. 489(1), 220–6, 2008.

- [25] Janča A, Siegl J, Haušild P. *Small punch test evaluation methods for material characterization*. **Journal of Nuclear Materials**. 481, 201–13, 2016.
- [26] CEN Workshop Agreement. *Small Punch Test Method for Metallic Materials*. **Small Punch Test Method Met. Mater**. 2006.
- [27] Bruchhausen M, Holmström S, Simonovski I, Austin T, Lapetite J M, Ripplinger S, et al. *Recent developments in small punch testing: Tensile properties and DBTT*. **Theoretical and Applied Fracture Mechanics**. 86, 2–10, 2016.
- [28] León C A. *Infiltration processing of metal matrix composites using coated ceramic particulates*. **Ph.D. Thesis**. Department of Mining and Metallurgical Engineering, McGill University. 2000.
- [29] León C A, Drew R A L. *Small punch testing for assessing the tensile strength of gradient Al/Ni-SiC composites*. **Materials Letters**. 56(5), 812–6, 2002.
- [30] Dobeš F, Milička K. *Comparison of conventional and small punch creep tests of mechanically alloyed Al-C-O alloys*. **Materials Characterization**. 59(7), 961–4, 2008.
- [31] Dobeš F, Dymáček P, Besterčí M. *Estimation of the mechanical properties of aluminum and an aluminum composite after equal channel angular pressing by means of the small punch test*. **Materials Science and Engineering A**. 626, 313–21, 2015.
- [32] ASM International 08, 1–7. *Standard test method for linear Thermal expansion of solid materials with a vitreous welding, brazing, and soldering*. 1995.
- [33] Wang R M, Zheng S R, Zheng Y P. *Other properties of polymer composites*. **Polymer Matrix Composites and Technology**. Woodhead Publishing. 513–548, 2011.
- [34] Reddy A C. *Prediction of CTE of Al/TiB<sub>2</sub> Metal Matrix Composites*. En: **CMC**. Chennai, Tamilnadu, India. 3rd International Conference on Composite Materials and Characterization. 11–2, 2001.
- [35] Tjong S C, Tam K F. *Mechanical and thermal expansion behavior of hiped aluminum-TiB<sub>2</sub> composites*. **Materials Chemistry and Physics**. 97(1), 91–7, 2006.

- [36] Maraşlı N, Çadirli E, Kaya H, Büyük U, Aksöz S, Ocak Y. *Dependency of the thermal and electrical conductivity on the temperature and composition of Cu in the Al based Al–Cu alloys*. **Experimental Thermal Fluid Science**. 34(8), 1507–16, 2010.
- [37] Zhang C, Du Y, Liu S, Liu Y, Sundman B. *Thermal conductivity of Al–Cu–Mg–Si alloys: Experimental measurement and CALPHAD modeling*. **Thermochimica Acta**. 635, 8–16, 2016.
- [38] Choi G, Kim H S, Lee K, Park S H, Cha J H, Chung I, et al. *Study on thermal conductivity and electrical resistivity of Al-Cu alloys obtained by Boltzmann transport equation and first-principles simulation: Semi-empirical approach*. **Journal of Alloys and Compounds**. 727, 1237–42, 2017.
- [39] Königshofer R, Steinkellner P, Rabitsch K, Scheerer M, Fürnsinn S, Haas R, et al. *Solid-state properties of hot-pressed TiB<sub>2</sub> ceramics*. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**. 23(4–6), 350–7, 2005.
- [40] Shu S, Yang H, Tong C, Qiu F. *Fabrication of TiC<sub>x</sub>-TiB<sub>2</sub>/Al composites for application as a heat sink*. **Materials**. 9(8), 2016.
- [41] George A M, Gopalakrishnan I K. *A four point-probe cell for resistivity measurement at high temperature*. **Journal of Physics E: Scientific Instruments**. 8(1), 13–5, 1975.
- [42] Hong T, Li X, Wang H, Chen D, Wang K. *Effects of TiB<sub>2</sub> particles on aging behavior of in-situ TiB<sub>2</sub>/Al–Cu–Mg composites*. **Materials Science and Engineering: A**. 624, 110–7, 2015.
- [43] Li X, Manghnani M H, Ming L C, Grady D E. *Electrical resistivity of TiB<sub>2</sub> at elevated pressures and temperatures*. **Journal of Applied Physics**. 80(7), 3860–2, 1996.
- [44] Cai K F, Nan C W, Paderno Y, McLachlan D S. *Effect of titanium carbide addition on the thermoelectric properties of B<sub>4</sub>C ceramics*. **Solid State Communications**. 115(10), 523–6, 2000.
- [45] Griphover R J, VanZytveld J B, Bass J. *Thermopower of pure aluminum*. **Physical Review**. **American Physical Society**. 163(3), 598–603, 1967.
- [46] Moore J P, McElroy D L, Graves R S. *Thermal Conductivity and Electrical Resistivity of High-Purity Copper From 78 To 400 °K*. **Canadian Journal of Physics**. 45(12), 3849–65, 1967.

- [47] Chang S Y, Chen C F, Lin S J, Kattamis T Z. *Electrical resistivity of metal matrix composites*. **Acta Materialia**. 51(20), 6291–302, 2003.
- [48] Tatar C, Özdemir N. *Investigation of thermal conductivity and microstructure of the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particulate reinforced aluminum composites (Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MMC) by powder metallurgy method*. **Physica B: Condensed Matter**. 405(3), 896–9, 2010.
- [49] SAE Aerospace Material Specifications, AMS2772C. *Heat Treatments of Aluminum Alloy Raw Materials*. 2002.
- [50] ASTM, ASTM C20-00. *Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water*. 2015.
- [51] Wang X, Yu Z, Bian H, Wu W, Xiao H, Dai H. *Thermally conductive and electrical insulation BNNS/CNF aerogel nano-paper*. **Polymers**. 11(4), 2019.
- [52] Feng H, Ma Z. *Formation of Cu<sub>2</sub>FeAl<sub>7</sub> phase in friction-stir-welded SiCp/Al-Cu-Mg composite*. **Scripta Materialia**. 57(12), 1113–6, 2007.
- [53] Esquerdo E. *Experimental investigation of phase equilibria in the Zr-Cu-Al system at 500 °C*. **Core**. 11-12, 2016.
- [54] Villuendas A, Jorba J, Roca A. *The role of precipitates in the behavior of Young's modulus in aluminum alloys*. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**. 45(9), 3857–65, 2014.