



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN
METALURGIA Y MATERIALES**



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

**Infiltración y caracterización de compósitos
 $TiB_2/Al-Cu$**

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

LCFM. Fátima González Fernández

Director de tesis:

Dr. Carlos Alberto León Patiño

Morelia Michoacán, Febrero 2017

Contenido

Resumen	7
Abstract	8
1. Introducción.....	9
1.1 Justificación	10
1.2 Objetivos.....	11
1.3 Hipótesis	12
2. Revisión y discusión del estado del arte	13
2.1 Materiales compósitos	13
2.2 Materiales compósitos de matriz metálica	13
2.2.1 Técnica de fundición convencional	15
2.2.2 Técnica de infiltración líquida.....	17
2.3 Comportamiento del TiB_2 como refuerzo	18
2.3.1 Mojabilidad del TiB_2	28
2.4 Modelos matemáticos propuestos en la literatura para definir propiedades termofísicas .	32
2.4.1 Regla de las mezclas	32
2.4.2 Modelo Kerner	33
2.4.3 Modelo de Rayleigh.....	34
2.4.4 Modelo de Hashin-Shtrikman	34
3. Desarrollo experimental	35
3.1 Materiales	35
3.1.1 Tamaño de partícula	36
3.1.2 Difracción de rayos-x	36
3.1.3 Microscopía electrónica de barrido	36
3.2 Preparación de preformas de TiB_2	36
3.2.1 Ensayos de compresibilidad.....	37
3.2.2 Presinterización de preformados de TiB_2	37
3.3 Preparación de aleaciones Al-Cu	37
3.4 Infiltración de compósitos $TiB_2/Al-Cu$	38
3.5 Caracterización de los compósitos $TiB_2/Al-Cu$	38

4. Resultados y discusión	40
4.1 Caracterización de los materiales precursores.....	40
4.2 Ensayo de compresibilidad de polvos de TiB_2	41
4.3 Sinterización de preformas porosas de TiB_2	43
4.4 Fabricación de aleaciones matriz.....	44
4.5 Análisis termodinámico	50
4.6 Infiltración de los compósitos $TiB_2/Al-Cu$	53
4.7 Caracterización física de compósitos TiB_2/Al y $TiB_2/Al-Cu$	57
5. Conclusiones.....	64
Referencias	66
Anexo 1	68

Índice de Figuras

Figura 2. 1 Fundición convencional de un CMM reforzado con partículas.....	15
Figura 2. 2 Fundición convencional de un CMM reforzado con partículas.....	15
Figura 2. 3 Infiltración sin presión de CMM: (a) la infiltración de una matriz de aleación en preformado de partículas cerámicas; (b) la infiltración reactiva de una matriz en un preformado de partículas metálicas y cerámicas.	18
Figura 2. 4 Micrografías SEM de TiB_2 ; muestras sinterizadas a partir de (a) la porosidad 32.5% y (b) porosidad 28.4% a 2000°C/1 h [6].	20
Figura 2.5 Micrografías típicas de compósitos $TiB_2/Cu-Ni$; se infiltró a 1500 ° C: (a) con 75,5% en volumen de TiB_2 , y (b) con 86,4% en volumen de TiB_2 , preparado por la infiltración de 2000°C/1 h pre-sinterizada la preforma de TiB_2 [6].	20
Figura 2. 6 Difusividad térmica de muestras de $TiB_2/MoSi_2$ en función de la temperatura [9].	22
Figura 2. 7 Conductividad térmica teórica y experimental de compósitos $TiB_2/MoSi_2$ a ...	23
Figura 2. 8 Micrografías ópticas que muestran la estructura de (a) aleación Al-4%Cu;	24
Figura 2. 9 Dependencia del % vol. TiB_2 en la densificación del compósito TiB_2/Cu [12].	25
Figura 2. 10 Gráfica del CET teórico y experimental para los compósitos TiB_2/Cu [12]. ..	26
Figura 2. 11 Micrografía electrónica de transmisión en la interfaz del compósito TiB_2/Cu [12].	27
Figura 2. 12 Cambio en el ángulo de contacto ($\cos \theta$) respecto a la temperatura (° K) para los sistemas (a) Al/AlN; (b) Al/TiC; (c) Al/ TiB_2 ; (d) Al/TiN [16].	28
Figura 2. 13 Coseno del ángulo de contacto en función de la tensión superficial del aluminio líquido para los sistemas (a) Al/AlN; (b) Al/TiC; (c) Al/ TiB_2 ; (d) Al/TiN [16].	29
Figura 2. 14 Tensión superficial crítica respecto al punto de fusión de cada cerámico [16].	30
Figura 3.1 Diagrama de desarrollo experimental.	35
Figura 4. 1 Tamaño y distribución de partículas de polvo de TiB_2	41
Figura 4. 2 Micrografías por microscopía electrónica de barrido de polvo de TiB_2	41
Figura 4. 3 Curva de compresibilidad para los polvos de TiB_2	42

Figura 4. 4 Micrografías por microscopía electrónica de barrido de la preforma de TiB ₂ presinterizada.....	43
Figura 4. 5 Patrón de difracción de rayos-X de la preforma de TiB ₂ sinterizada.....	44
Figura 4. 6 Patrón de difracción de rayos-X de la matriz de Al puro.....	45
Figura 4. 7 Patrón de difracción de rayos-X de la matriz Al-2Cu.....	46
Figura 4. 8 Patrón de difracción de rayos-X de la matriz Al-4Cu.....	46
Figura 4. 9 Patrón de difracción de rayos-X de la matriz Al-8Cu.....	47
Figura 4. 10 Micrografías de las aleaciones matriz Al-Cu.....	48
Figura 4. 11 Microanálisis químico de (1) Al puro, (2) Al-2Cu, (3) Al-4Cu, (4) Al-8Cu...	50
Figura 4. 12 Micrografías a 2000X (izquierda) y 4000X (derecha) de los compósitos TiB ₂ /Al, TiB ₂ /Al-2%Cu, Al-4%Cu y Al-8%Cu en peso.....	54
Figura 4. 13 Mapeo de distribución de los elementos Al y Cu a 1000X magnificaciones, para los compósitos TiB ₂ /Al, TiB ₂ /Al-2Cu, TiB ₂ /Al-4Cu y TiB ₂ /Al-8Cu.....	55
Figura 4. 14 Patrón de difracción de rayos-x de los compósitos infiltrados.....	56
Figura 4. 15 Relación entre la microdureza de los compósitos de TiB ₂	58
Figura 4. 16 Predicción teórica del módulo elástico de compósitos TiB ₂ /Al-Cu por los modelos de la regla de las mezclas y Hashin-Shtrikman [20], en función del contenido de refuerzo.....	60
Figura 4. 17 Predicción teórica del CET por Kerner [18] y regla de las mezclas en función del refuerzo compuesto TiB ₂ /Al-4%Cu.....	61
Figura 4. 18 Datos experimentales del CET de los compósitos TiB ₂ /Al-Cu.....	62
Figura 4. 19 Predicción teórica de la conductividad térmica para el compuesto TiB ₂ /Al-4%Cu.....	63

Índice de Tablas

Tabla 2. 1 Resultados de propiedades a la tensión de los compósitos con matriz de Al y Al-4.5%Cu reforzados por partículas de TiB ₂ in situ [7].	21
Tabla 2. 2 Propiedades mecánicas de los compósitos TiB ₂ /Al-4%Cu [11].	24
Tabla 2. 3 CET experimental de los compósitos TiB ₂ /Cu [12].	25
Tabla 2. 4 Conductividad térmica teórica y experimental para los compósitos TiB ₂ /Cu [12].	27
Tabla 2. 5 Propiedades físicas de los diboruros de metales de transición [17].	31
Tabla 2. 6 CETs en función de la temperatura para TiB ₂ , ZrB ₂ y HfB ₂ [17].	31
Tabla 2. 7 Ángulos de contacto de diferentes metales con TiB ₂ [17].	32
Tabla 3. 1 Especificaciones de los componentes Al, Cu y TiB ₂ , empleadas en la predicción de propiedades físicas y termofísicas de los compósitos TiB ₂ /Al-Cu.	39
Tabla 4. 1 Composición química de las fases presentes en las aleaciones Al-Cu	49
Tabla 4. 2 Reactivos y productos de la sinterización de TiB ₂ calculados por FactSage.	51
Tabla 4. 3 Relación entre densidad y masa requerida para la infiltración de los compósitos.	51
Tabla 4. 4 Reactivos y productos presentes en la infiltración de los compósitos a 1000°C	52
Tabla 4. 5 Reactivos y productos de solidificación de los compósitos enfriados de 1000 a 25°C	53
Tabla 4. 6 Densidad de los compósitos TiB ₂ /Al, TiB ₂ /Al-2Cu y TiB ₂ /Al-8Cu.	57
Tabla 4. 7 Microdureza de los compósitos TiB ₂ /Al-Cu.	58
Tabla 4. 8 Relación del módulo elástico para los compósitos TiB ₂ /Al-Cu.	60
Tabla 4. 9 CET teórico y experimental para los compósitos TiB ₂ /Al-Cu.	63

Resumen

Se sintetizaron y caracterizaron compósitos de matriz metálica de Al y Al-Cu reforzados con 50% volumen de partículas de TiB_2 (diboruro de titanio), mediante la técnica de infiltración capilar. La composición de la aleación matriz varió de Al puro, a Al-2Cu, Al-4Cu y Al-8Cu en peso. Una característica del TiB_2 es su aceptable mojabilidad con aluminio líquido y sus aleaciones, característica deseable en la infiltración sin presión para la fabricación de los compósitos. Sus propiedades físicas y termofísicas son de interés en la preparación de nuevos materiales con aplicaciones funcionales.

Se lograron compósitos del tipo TiB_2/Al , $TiB_2/Al-2Cu$, $TiB_2/Al-4Cu$ y $TiB_2/Al-8Cu$ con porosidad residual menor al 3%. El alto grado de densificación de los compósitos fortalece sus capacidades mecánicas y funcionales. Mediante ensayos de compresibilidad se determinó la presión óptima de compactación de barras en verde que fueron presinterizadas previo a la infiltración. Un estudio termodinámico del sistema $TiB_2-Al-Cu$ a las condiciones de temperatura y atmósfera de trabajo, indican la formación del intermetálico Al_2Cu . La presencia de esta fase se comprobó por examinación microscópica, microanálisis químicos y difracción de rayos-x. Los compósitos de matriz Al-Cu consisten de un refuerzo TiB_2 homogéneamente disperso en la matriz de Al con un contenido menor de Cu en solución, y precipitados Al_2Cu . La cantidad de esta fase incrementa con el contenido de Cu en la aleación matriz.

Se encontró que la dureza de los compósitos incrementa con el contenido de Cu. Sin embargo, el módulo elástico y expansión térmica no muestran efecto significativo con la composición de la matriz. El módulo elástico de los compósitos incrementó en tres veces respecto del Al puro y la expansión térmica disminuye por mitad respecto del mismo. La densidad y coeficiente de expansión térmica moderados, y la conductividad térmica predicha por modelos teóricos, indican el potencial de los compósitos $TiB_2/Al-Cu$ con alto contenido de relleno, para aplicaciones de disipación térmica.

Palabras claves: compósito, diboruro de titanio, mojabilidad, presinterizada, infiltración.

Abstract

Al and Al-Cu metal matrix composites reinforced with 50% volume of TiB_2 particles (titanium diboride) were synthesized and characterized by the capillary infiltration technique. The composition of the matrix alloy varied from pure Al, Al-2Cu, Al-4Cu and Al-8Cu by weight. A characteristic of TiB_2 is its acceptable wettability with liquid aluminum and its alloys, a desirable feature in pressureless infiltration for the manufacture of composites. Its physical and thermophysical properties are of interest in the preparation of new materials with functional applications.

TiB_2/Al , $\text{TiB}_2/\text{Al-2Cu}$, $\text{TiB}_2/\text{Al-4Cu}$ and $\text{TiB}_2/\text{Al-8Cu}$ composites with residual porosity less than 3% were obtained. The high degree of densification of the composites strengthens its mechanical and functional capabilities. By means of compressibility tests, the optimum compaction pressure of green bars was determined and pre-sintered prior to infiltration. A thermodynamic study of the $\text{TiB}_2/\text{Al-Cu}$ system at the working temperature and atmosphere conditions indicates the formation of the intermetallic Al_2Cu . The presence of this phase was verified by microscopic examination, chemical microanalysis and x-ray diffraction. Al-Cu matrix composites consist of a TiB_2 reinforcement homogeneously dispersed in the Al matrix containing less than Cu in solution and Al_2Cu precipitates. The amount of this phase increases with the Cu content in the matrix alloy.

It was found that the hardness of the composites increases with the Cu content. However, the elastic modulus and thermal expansion show no significant effect with the matrix composition. The elastic modulus of the composites increased by three times with respect to the pure Al and the thermal expansion decreased by half with respect to the same. The moderate density and coefficient of thermal expansion, and the thermal conductivity predicted by theoretical models, indicate the potential of high-fill $\text{TiB}_2/\text{Al-Cu}$ composites for thermal dissipation.

Keywords: composite, titanium diboride, wettability, pre-sintered, infiltration.

1. Introducción

Los compósitos de matriz metálica (CMM) son materiales de gran interés debido a sus excelentes propiedades estructurales y funcionales. Los CMM reforzados por partículas ofrecen propiedades isotrópicas y pueden obtenerse por técnicas de procesamiento diversas, tales como tecnología de polvos, colada, reducción carbotérmica e infiltración líquida [1].

El TiB_2 utilizado como refuerzo permite aumentar la vida útil de una superficie sometida a condiciones severas de desgaste, abrasión y erosión. Es altamente duro, por lo que se emplea en revestimientos de turbinas para aplicaciones aeroespaciales, herramientas de corte, maquinaria agrícola y textil, sensores de alta temperatura, entre otros [2]. Ello permite que los compósitos base TiB_2 presenten buenas propiedades mecánicas, alta resistencia a la fractura y tenacidad [3]. No obstante, para un mejor desempeño de las partes, estos materiales también deben tener buenas propiedades termofísicas, que se manifiesten en la adecuada disipación de calor durante la operación, aspecto estudiado en menor medida en la bibliografía y que debe aportar soluciones para su mejoramiento.

Entre las matrices metálicas, la adición de cobre a aluminio mantiene excelentes propiedades térmicas, además de buenas características de mojado con superficies cerámicas como los boruros [4]. Esta particularidad lleva a la posibilidad de procesamiento de los compósitos por técnicas en estado líquido. En los últimos años, compósitos de aleaciones ligeras han sido utilizados en aplicaciones estructurales y funcionales de alta tecnología, incluyendo la industria aeroespacial, automotriz, militar, deportiva, entre otras [5].

El presente proyecto se enfoca en el diseño y síntesis de compósitos $TiB_2/Al-Cu$ por una técnica de infiltración capilar. Como materiales de disipación térmica, las aleaciones de aluminio presentan buena conductividad térmica, pero un elevado coeficiente de expansión térmico para aplicaciones en empaquetamiento electrónico. El TiB_2 , además de ser relativamente ligero, es buen conductor térmico y de bajo coeficiente de expansión entre los cerámicos. Se pretende que su adición en aleaciones Al-Cu permita materiales de expansión térmica controlada y baja densidad.

Los compósitos fueron diseñados en composición de la matriz Al-Cu y contenido cerámico aplicando modelos teórico-experimentales propuestos en la literatura. Se seleccionó el contenido cerámico que permita el uso de infiltración espontánea aprovechando la fuerza capilar de los poros interconectados de los cuerpos cerámicos presinterizados de TiB_2 . Los materiales fueron caracterizados micro estructuralmente por técnicas de difracción de rayos-x y microscopía electrónica de barrido, y los resultados acompañados de un estudio termodinámico de los posibles productos de reacción que conllevan las etapas de presinterizado e infiltración. Propiedades mecánicas básicas como dureza y módulo elástico fueron obtenidas. Especial interés tiene la caracterización experimental del grado de expansión térmico de los materiales.

El escrito consiste de cinco capítulos. El Capítulo 1 incluye también la justificación de la propuesta, objetivos e hipótesis. El Capítulo 2 presenta generalidades del procesamiento de los CMM y antecedentes de compósitos base TiB_2 . El Capítulo 3 de metodología, describe los parámetros y condiciones usadas en la síntesis de los compósitos, además de las técnicas de caracterización empleadas. El Capítulo 4 presenta resultados y discusión de la caracterización micro estructural y evaluación de propiedades de los compósitos procesados. Finalmente, el Capítulo 5 presenta las conclusiones del trabajo.

1.1 Justificación

De acuerdo a la aplicación de modelos teórico-experimentales para la predicción de propiedades propuestos en la literatura, las propiedades termofísicas de los compósitos $TiB_2/Al-Cu$ pueden resultar atractivas para sistemas de disipación de calor. Existe poca información referente a los mismos. De manera particular, no existe información relativa al uso de técnicas de infiltración en el procesamiento de este sistema, técnicas de procesamiento que está demostrado pueden resultar en componentes semiterminados con un alto valor de relleno cerámico que reduzca la expansión térmica de los materiales. La presente investigación justifica una técnica alterna de procesamiento de los novedosos compósitos $TiB_2/Al-Cu$ con aplicación en sistemas de disipación térmica.

1.2 Objetivos

Objetivo general

Sintetizar y caracterizar micro estructuralmente compósitos reforzados con partículas de TiB_2 y matriz metálica Al-Cu fabricados mediante la técnica de infiltración capilar, determinando el efecto de la composición de la matriz metálica con contenidos de 0 a 8% Cu en las propiedades termofísicas de los compósitos resultantes.

Objetivos particulares

- Preparar aleaciones binarias Al-Cu de composición Al-2%Cu, Al-4%Cu y Al-8%Cu, para ser empleadas como matriz de compósitos $\text{TiB}_2/\text{Al-Cu}$.
- Determinar mediante estudios de compresibilidad la presión óptima para obtener preformados porosos de TiB_2 libres de defectos.
- Efectuar un estudio termodinámico de la factibilidad de productos de reacción en el proceso de presinterización e infiltración de los compósitos $\text{TiB}_2/\text{Al-Cu}$.
- Obtener compósitos $\text{TiB}_2/\text{Al-Cu}$ por infiltración capilar de preformados cerámicos presinterizados empleando aluminio puro y las aleaciones binarias Al-Cu.
- Efectuar la caracterización micro estructural de los compósitos a través de estudios de microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos-x.
- Determinar experimentalmente las propiedades de los compósitos $\text{TiB}_2/\text{Al-Cu}$ y su comparación con los modelos propuestos para definir propiedades de expansión térmica, resistividad eléctrica, conductividad térmica y módulo de Young.

1.3 Hipótesis

La buena mojabilidad del sistema $\text{TiB}_2/\text{Al-Cu}$ permitirá la síntesis de compósitos $\text{TiB}_2/\text{Al-Cu}$ con diferentes contenidos de cobre, manteniendo valores de conductividad térmica elevados, con un moderado coeficiente de expansión térmica, en la preparación de compósitos rígidos en los que coincida la capacidad de eliminación de calor, para aplicaciones de empaquetamiento electrónico y disipador de calor.

2. Revisión y discusión del estado del arte

2.1 Materiales compósitos

Los materiales compósitos o materiales compuestos son aquellos que se forman por la unión de dos o más materiales para obtener la combinación de propiedades que no es posible lograr con los materiales originales. Los materiales compósitos constan de dos fases; una fase continua y una fase dispersa. La fase continua es también llamada matriz, y la fase dispersa es conocida como el relleno o refuerzo del compósito; esta última puede ser formada por fibras (largas o cortas) o partículas que se introducen en la matriz. Los compósitos pueden ser metálicos, cerámicos o polímeros, y en general se clasifican en base a la matriz que se utilice, es decir, compósito de matriz metálica, cerámica o polimérica [4]. Los materiales compósitos son “hechos a la medida” y son principalmente diseñados para mejorar sus estructuras.

2.2 Materiales compósitos de matriz metálica

Los materiales compósitos de matriz metálica (CMM) pueden ser procesados mediante la incorporación o la combinación de una matriz de metal líquido con el refuerzo. Hay varias ventajas de utilizar la fase líquida en el procesamiento, lo que incluye el hecho de ser una técnica de procesamiento rápido a temperaturas relativamente bajas, asociadas con el punto de fusión de los metales más ligeros. Las técnicas de procesamiento en fase líquida más comunes se pueden dividir en cuatro categorías principales:

- **Fundición o infiltración de líquido:** Se trata de la infiltración de una preforma a base de fibras o partículas por un metal líquido. O bien, en el caso de la introducción directa de fibras o partículas cortas en una mezcla líquida, se acompaña de agitación para obtener una distribución homogénea del refuerzo.
- **Squeeze Casting o infiltración por presión:** Este método incluye la infiltración de líquidos a presión con ayuda de una preforma de fibras o partículas; mecánicamente se aplica una fuerza o un gas a presión para infiltrar el metal líquido en el material

poroso. Este proceso es especialmente adecuado para componentes de formas complejas y donde la velocidad de producción es crítica.

- Spray co-deposition o deposición por rocío: En este proceso, el metal líquido se atomiza o se pulveriza mientras que un inyector de partícula introduce partículas de cerámica en la corriente de pulverización para producir una mezcla granulada de partículas del material compuesto. Las partículas compuestas se consolidan usando otra técnica adecuada, tal como prensado en caliente, extrusión, forja, etc.
- Procesos in situ: En este caso, la fase de refuerzo se forma in situ, ya sea por reacción durante la síntesis o por la solidificación controlada de una aleación eutéctica [4].

En el presente estudio se trabaja con una matriz metálica consistente en aleaciones ligeras de aluminio con diferentes adiciones de cobre. Las aleaciones de aluminio, se han utilizado ampliamente en los campos de automatización y aeroespacial debido a su baja densidad y excelente resistencia, dureza, y resistencia a la corrosión. El aluminio líquido, como la mayoría de los metales, tiene una viscosidad muy baja, lo que hace fácil la práctica de fundición. La dependencia de la temperatura de la viscosidad de aluminio líquido viene dada por:

$$\eta = 0.1492 e^{1984.5/T}$$

donde η es la viscosidad en MPa, R es la constante de los gases (8.3144 J / K · mol), y T es la temperatura en grados Kelvin. En su punto de fusión, el aluminio puro tiene una viscosidad de $\eta = 12$ MPa. La adición de partículas de cerámica o inclusiones, incrementa la viscosidad muy rápidamente. Esto tiene implicaciones importantes en el procesamiento compósitos de matriz metálica reforzados con partículas [4].

El cobre tiene una estructura cúbica centrada en la cara. Debido a su alta conductividad eléctrica (sólo Ag y Au son superiores), se utiliza ampliamente como un conductor eléctrico. También tiene buena conductividad térmica, lo que hace que sea adecuado para aplicaciones de gestión térmica. Además su buena ductilidad facilita su manipulación [4].

2.2.1 Técnica de fundición convencional

La técnica de fundición de un compuesto de matriz metálica se puede lograr con equipo convencional utilizado para hacer aleaciones metálicas. Se utiliza comúnmente refuerzo de partículas debido a que resulta menos costoso y al mismo tiempo, reforzar el compuesto con fibras representa un mayor grado de dificultad, debido al acomodo en la orientación de estas. Se hace una mezcla de la matriz y las partículas hasta fundirse; finalmente puede aplicarse un proceso mecánico al compuesto, como por ejemplo extrusión o laminación, como se ejemplifica en la figura 2.1.

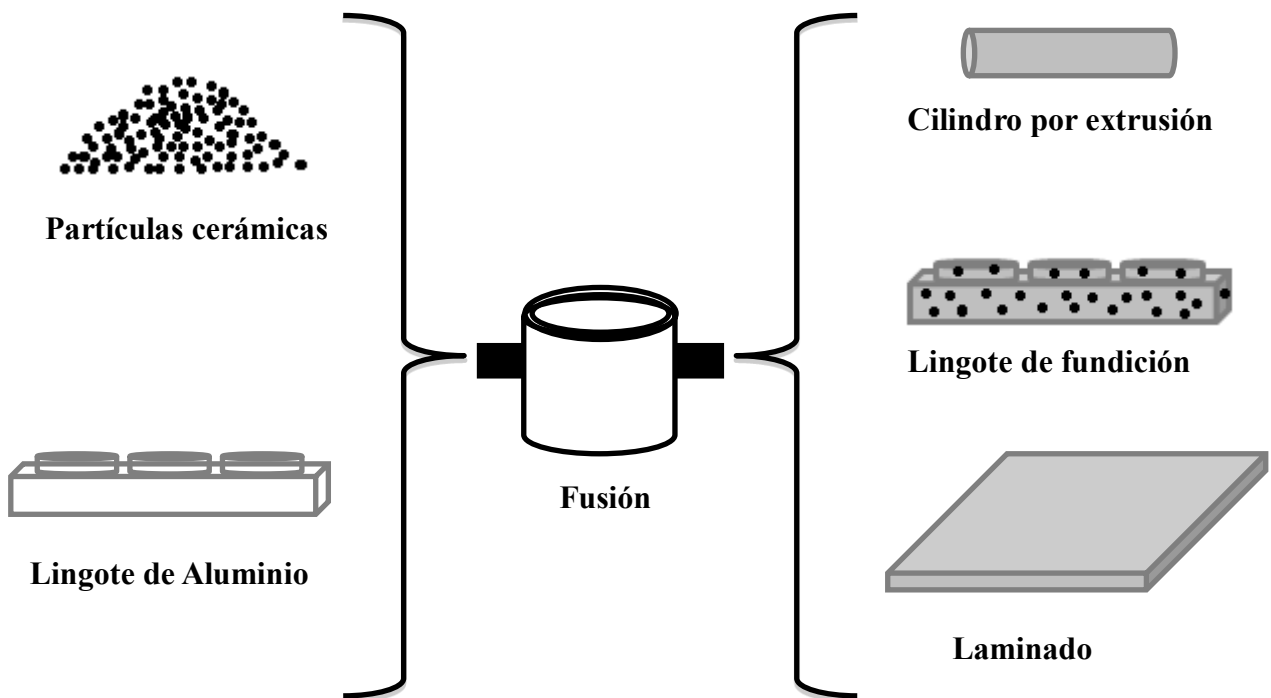


Figura 2. 1 Fundición convencional de un CMM reforzado con partículas.

La fundición de CMM requiere algunas modificaciones en los procesos convencionales existentes, que pueden resumirse de la siguiente manera:

- Se deben utilizar aleaciones que minimizan la reactividad con el refuerzo. Aleaciones Al-Si (con niveles de Si de hasta 9%) se usan típicamente con refuerzo SiC. Al

aumentar la temperatura, se requiere un aumento en la cantidad de silicio para prevenir la formación de Al_4C_3 [4].

- La adición de partículas como refuerzo aumenta la viscosidad de la masa fundida. Para un líquido no viscoso metálico con partículas no metálicas, la viscosidad del material compuesto, η , está dada por:

$$\eta_c = \eta_m(1 + 2.5V_p + 10.05V_p^2)$$

donde η_m , es la viscosidad del metal sin refuerzo y V_p , es la fracción volumétrica de las partículas. Por lo tanto, la temperatura de la masa fundida de material compuesto debe estar por encima de un cierto límite ($\sim 745^\circ C$ para Al-Si/SiC) para lograr que el compuesto llegue a ser demasiado viscoso. Cubrir la fundición con una atmósfera de gas inerte reduce la oxidación de la misma.

- A menudo es necesario que la masa fundida del material compuesto sea agitada, como se muestra en la figura 2.2. Por ejemplo, la densidad del SiC (3.2 g/cm^3), es mayor que la del Al (2.7 g/cm^3), por lo que las partículas se hundirán a menos que se agite la masa fundida. También se han utilizado corrientes alternas en un campo magnético y la vibración mecánica para mejorar la humectación y la permeabilidad del refuerzo en la matriz en estado líquido [4].

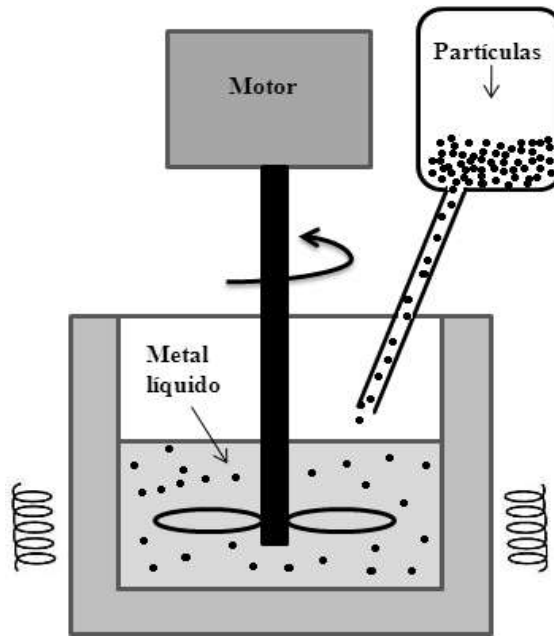


Figura 2. 2 Agitación del compuesto con partículas cerámicas para evitar la sedimentación de las partículas durante el procesamiento.

2.2.2 Técnica de infiltración líquida

El proceso de infiltración sin presión consiste en la infiltración reactiva o no reactiva de una preforma de refuerzo. En este proceso, un refuerzo de partículas o fibras se infiltra con una aleación líquida, como se muestra en la figura 2.3. Durante este proceso, también se pueden utilizar matrices de aleación. En otros casos, el sistema es reactivo; por ejemplo, cuando el Al puro se entremezcla con partículas de Mg (además de las partículas de refuerzo de cerámica) se forma una matriz de aleación de Al-Mg. El proceso se lleva a cabo en atmósfera inerte para minimizar las reacciones interfaciales, ya que el proceso sin presión implica largos tiempos de infiltración a altas temperaturas. Cuando el Al puro es infiltrado, las temperaturas de infiltración son entre 700-800°C, mientras que la infiltración de las aleaciones de Al-Mg se lleva a cabo entre 700-1000°C. La velocidad convencional de infiltración es menor a 25 °C/h [4].

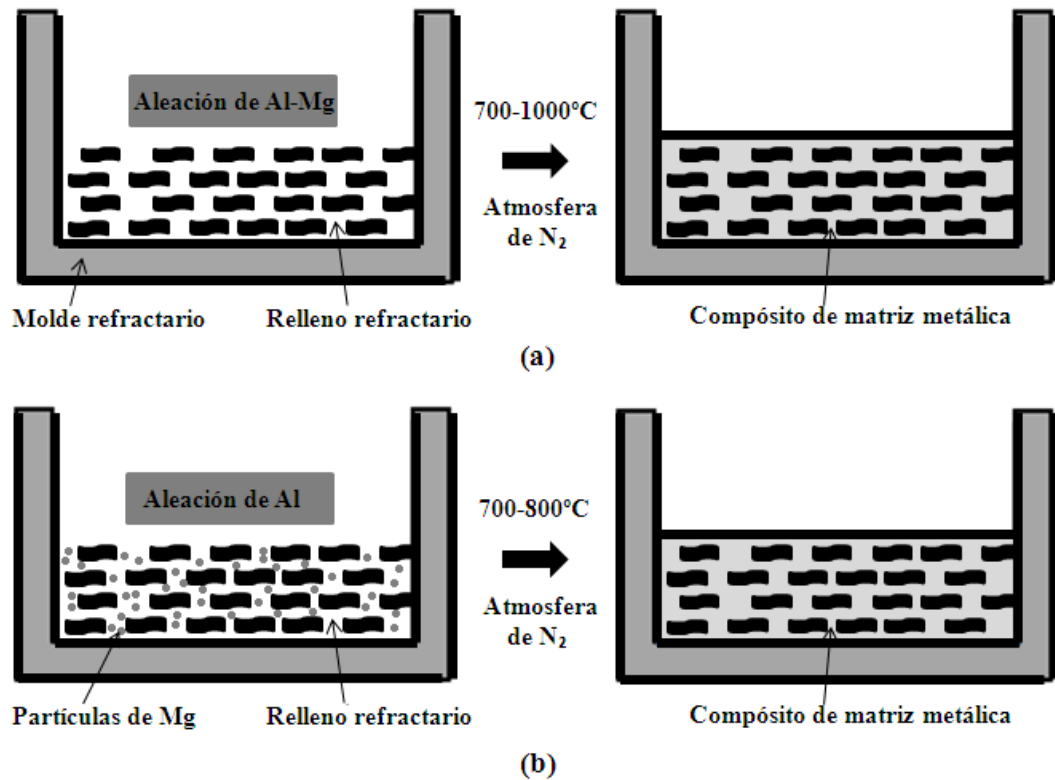


Figura 2. 3 Infiltración sin presión de CMM: (a) la infiltración de una matriz de aleación en preformado de partículas cerámicas; (b) la infiltración reactiva de una matriz en un preformado de partículas metálicas y cerámicas.

2.3 Comportamiento del TiB₂ como refuerzo

El principal desafío de la técnica de infiltración para la elaboración de compósitos base TiB₂, está relacionado con la fabricación de los preformados porosos del material cerámico. La sinterización de TiB₂ es un reto debido a su alto punto de fusión (aprox. 3000°C) y al tamaño de partícula fino que suele presentar. La sinterización o prensado en caliente son necesarios con el fin de obtener una alta densidad. Cuando se busca alto contenido de TiB₂ en un compósito preparado a partir de preformas porosas, controlar el crecimiento de grano durante la sinterización es importante, ya que se sabe que ocurre microfisuración por encima de un tamaño de grano crítico. Por otra parte, a pesar de la baja solubilidad de TiB₂ en aluminio líquido, el TiB₂ es vulnerable a la penetración del aluminio líquido a lo largo de los límites de grano [5]. Como se muestra en la Figura 2.4, la morfología de las estructuras porosas de

TiB₂ resultan ser de porosidad interconectada, de formas regulares y tamaños pequeños, lo que induce un mejor efecto capilar en un proceso de infiltración líquida.

Si existe un alto grado de sinterización del preformado poroso, puede ocurrir también infiltración de las matrices de aluminio líquido a lo largo de los límites de grano formados, lo que depende del tamaño de grano, la porosidad y el grado de microfisuración de los cuellos del preformado. Cuando esto ocurre, se espera un ablandamiento del TiB₂ debido a la infiltración de Al. No obstante, existe una excelente mojabilidad de TiB₂ por el Al, esto se debe a que la humectación y los procesos de difusión son demasiado rápidos [6].

El TiB₂ es atractivo para aplicaciones de alta temperatura, debido a su alta dureza en entornos de alta y baja temperatura, alto punto de fusión, alta conductividad térmica y eléctrica, buena estabilidad química y una buena estabilidad al choque térmico. Varias revisiones recientes dan métodos generales para mejorar la capacidad de mojabilidad en los sistemas metal-no metal [6].

La figura 2.4 muestra las microestructuras porosas del TiB₂ (muestras sinterizadas a partir de diferentes materiales compactos a una temperatura de 2000 °C) obtenidas por Zhang X. y colaboradores [6] para la preparación de compósitos por infiltración. La micro estructura mostrada es un ejemplo de un cuerpo poroso adecuado para el proceso de infiltración. Existen huecos interconectados y pequeños defectos en la muestra. Sin embargo, se reporta que estos huecos y pequeños defectos se redujeron en gran medida con el aumento de la densidad y compactación inicial, lo que indica una mejor conexión entre partículas. También puede observarse que las partículas de TiB₂ claramente han crecido en la zona del cuello, pero las conexiones entre las partículas son todavía estructuras porosas [6].

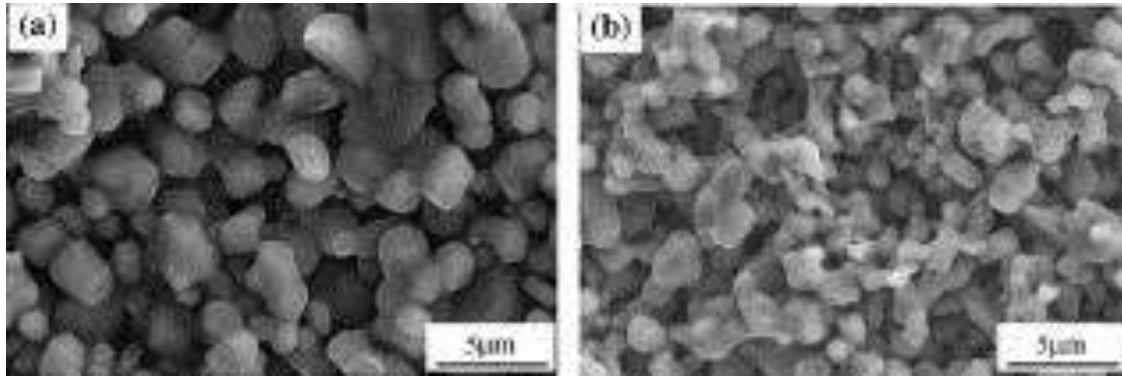


Figura 2. 4 Micrografías SEM de TiB_2 ; muestras sinterizadas a partir de (a) la porosidad 32.5% y (b) porosidad 28.4% a $2000^\circ C/1 h$ [6].

En la figura 2.5 (a) y (b) se muestran las micrografías de la infiltración de la aleación Cu-Ni en las preformas de TiB_2 con contenidos de 75.5% y 86.4% volumen respectivamente. La fase brillante corresponde a la aleación Cu-Ni donde el TiB_2 está embebido. El contacto entre TiB_2 y Cu-Ni es fuerte. La capacidad de infiltración del Cu-Ni líquido en la preforma porosa TiB_2 resulta adecuada para formar compósitos totalmente densos y libres de defectos. Es interesante ver que las partículas de TiB_2 se unen entre sí. Las uniones entre las partículas de TiB_2 formadas en la etapa de pre-sinterización se mantuvieron después de la infiltración [6].

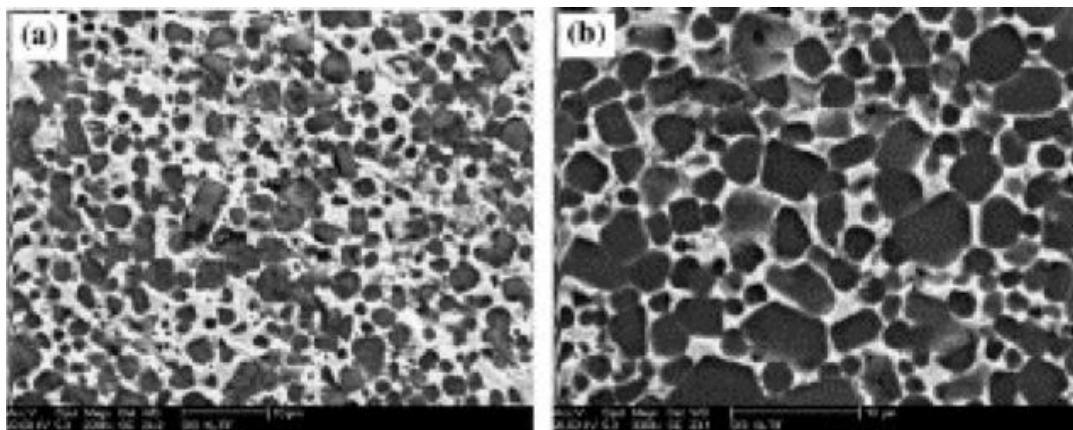


Figura 2.5 Micrografías típicas de compósitos $TiB_2/Cu-Ni$; se infiltró a $1500^\circ C$: (a) con 75,5% en volumen de TiB_2 , y (b) con 86,4% en volumen de TiB_2 , preparado por la infiltración de $2000^\circ C/1 h$ pre-sinterizada la preforma de TiB_2 [6].

Las partículas cerámicas que presentan alta dureza, tales como TiB_2 , Al_2O_3 y SiC se han empleado como refuerzos, sin embargo el TiB_2 ha sido sobresaliente gracias a la estabilidad

que presenta en compósitos con matriz de aluminio. Como en muchos tipos de aleaciones de aluminio, el tratamiento térmico también juega un papel importante en la alta resistencia resultante para materiales compósitos a base de aleación de aluminio.

Con el fin de mejorar las propiedades mecánicas de una aleación de aluminio, Xie F. y colaboradores [7] realizaron un estudio donde se fabricaron compósitos con matriz de Al y Al-4.5%Cu reforzados por partículas de TiB₂ in situ. Se realizaron pruebas para estudiar las propiedades de resistencia a la tensión, mismos que se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2. 1 Resultados de propiedades a la tensión de los compósitos con matriz de Al y Al-4.5%Cu reforzados por partículas de TiB₂ in situ [7].

Muestra	UTS (MPa)	σ_y (MPa)	E (GPa)	Elongación (%)
Al puro	102.4	82.1	74.4	14.2
Al/TiB ₂	223.5	171.3	91.2	4.6
Al-4.5%Cu/TiB ₂	333	248.1	93.1	2.3
Al-4.5%Cu/(TiB ₂ +C)	257.6	202.8	96.7	10.3

En los resultados anteriores se muestra que el compósito de Al-4.5%Cu/TiB₂ presenta las mejores propiedades de resistencia a la tensión [7].

El TiB₂ revela características excepcionales, tales como alto punto de fusión, alta dureza (86 HRA o 960 HV), alto módulo elástico (530×10^3 GPa) y buena estabilidad térmica. El TiB₂ como partículas de cerámica no reacciona con el aluminio fundido, evitando así la formación de productos en las interfaces refuerzo-matriz. También es bien conocido que el aluminio reforzado con TiB₂ presenta alta resistencia al desgaste. Existen estudios previos con la fabricación del compuesto Al-TiB₂ in situ efectuados por James S. J. [8]. Dicho compuesto presenta cadenas, así como aglomerados de partículas como características microestructurales. El compósito de Al-TiB₂ reportado exhibe valores más altos de dureza, resistencia a la tracción y módulo elástico que la aleación base. Este compuesto manifiesta claramente propiedades sobresalientes del TiB₂ en un compuesto de matriz metálica de aluminio con respecto a resistencia al desgaste [8].

G.B. Rajú y colaboradores [9] fabricaron compósitos cerámico-cerámico $\text{TiB}_2/\text{MoSi}_2$ mediante la técnica de prensado en caliente variando en 2.5 y 10% peso la fase MoSi_2 . Las muestras se prepararon en dimensiones de 12.2 mm de diámetro y 2 mm de espesor. Encontraron que todos los compósitos tienen una densidad teórica mayor al 96%. Entre todas las composiciones, la muestra de $\text{TiB}_2/10\% \text{MoSi}_2$ presenta la mayor densidad y más baja fracción de porosidad. Se puede comprender que la adición de MoSi_2 como aditivo de sinterización, favorece la densificación de TiB_2 a baja temperatura (1700°C), comparando con el TiB_2 monolítico.

La difusividad térmica de cada muestra fue medida en un rango de 25 a 1000°C mediante el método de Laser-Flash bajo una atmósfera controlada de nitrógeno. En general, la medición de difusividad térmica de todas las muestras reportadas disminuye gradualmente con la temperatura y alcanza un valor de $\sim 0,13 \text{ cm}^2/\text{s}$ a 1000°C (Fig. 2.6). Munro y colaboradores [10] también demostraron que la difusividad térmica del TiB_2 monolítico disminuye (de 0.30 a temperatura ambiente a $0.14 \text{ cm}^2/\text{s}$ a 1200°C) con la temperatura.

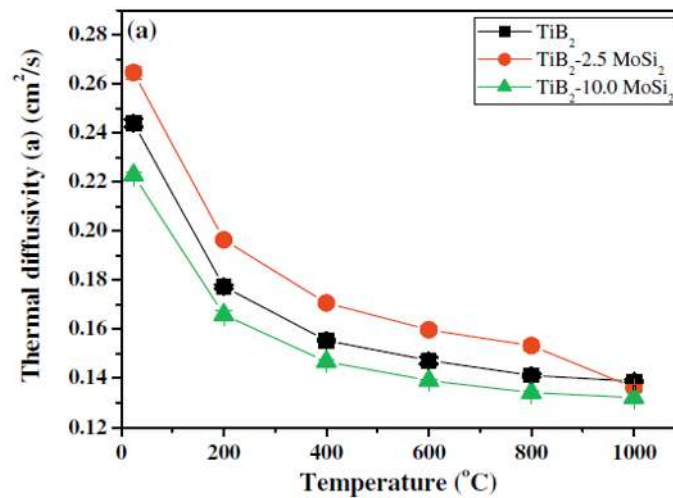


Figura 2. 6 Difusividad térmica de muestras de $\text{TiB}_2/\text{MoSi}_2$ en función de la temperatura [9].

El análisis de la conductividad térmica de estos materiales se muestra en la figura 2.7. Se puede observar que la conductividad térmica del TiB_2 aumenta de 68 a $77 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ con la adición de 2.5% de MoSi_2 , y disminuye $65 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ con adición de 10% MoSi_2 . También

compararon sus resultados experimentales con modelos teóricos establecidos para el análisis de conductividad térmica en función de la sinterización y la porosidad de las muestras. Aun cuando este sistema se trata de un compuesto del tipo cerámico-cerámico, resulta importante la caracterización termofísica que se efectúa, pues son pocos los reportes en la literatura donde se haya estudiado hasta ahora el uso del TiB_2 como componente en compósitos estudiados en su comportamiento termofísico.

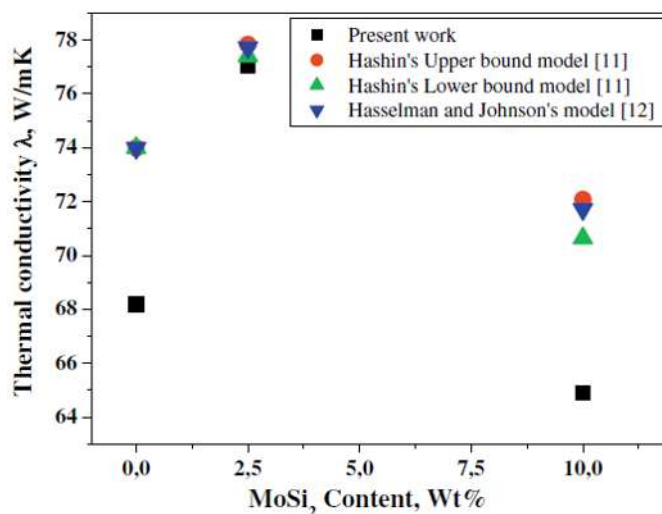


Figura 2. 7 Conductividad térmica teórica y experimental de compósitos $\text{TiB}_2/\text{MoSi}_2$ a temperatura ambiente [9].

En el caso de aleaciones ligeras de aluminio con adición de cobre, S. C. Tjong y colaboradores [11] fabricaron compósitos de $\text{TiB}_2/\text{Al-4\%Cu}$ variando el contenido de refuerzo mediante la técnica de prensado en caliente. Reportan la fabricación de cuatro compósitos: 5% vol. $\text{TiB}_2/\text{Al-4\%Cu}$, 10% vol. $\text{TiB}_2/\text{Al-4\%Cu}$, 15% vol. $\text{TiB}_2/\text{Al-4\%Cu}$ y 20% vol. $\text{TiB}_2/\text{Al-4\%Cu}$. La figura 2.8 muestra las micrografías de la aleación y el compósito con 20% vol. TiB_2 . Se observa que existe interconexión de la matriz y partículas del refuerzo bien definidas y dispersas de manera uniforme en el compósito.

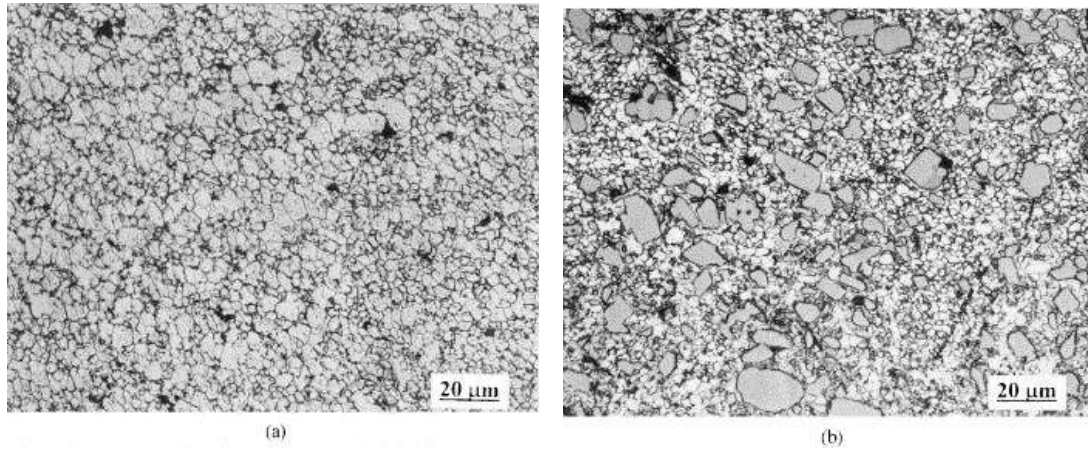


Figura 2. 8 Micrografías ópticas que muestran la estructura de (a) aleación Al-4%Cu; (b) CMM 20% vol. TiB₂/Al-4%Cu [11].

En la Tabla 2.2 se muestran los resultados de las propiedades mecánicas estudiadas para estos compósitos, variando el porcentaje en volumen del refuerzo y comparando con la aleación base. Se observa que la variación del módulo elástico entre los compósitos es poca; el cambio en el esfuerzo a la tracción también presenta cambios mínimos entre los diferentes compósitos; mientras que el límite de cedencia incrementó alrededor de 50 MPa de la aleación base al compósito con un 20% en volumen del refuerzo. Sin embargo el porcentaje de elongación se vio afectado considerablemente al adicionar refuerzo a la aleación.

Tabla 2. 2 Propiedades mecánicas de los compósitos TiB₂/Al-4%Cu [11].

Probetas	Módulo de Young (GPa)	Límite de cedencia (MPa)	Esfuerzo de tracción (MPa)	% Elongación
Al-4%Cu	67 ± 5	258 ± 5	331 ± 10	6.9
5% TiB ₂ /Al-4%Cu	78 ± 8	264 ± 5	331 ± 10	3
10% TiB ₂ /Al-4%Cu	82 ± 9	288 ± 9	342 ± 9	2.5
15% TiB ₂ /Al-4%Cu	-	309 ± 3	357 ± 3	1.6
20% TiB ₂ /Al-4%Cu	85 ± 2	302 ± 4	318 ± 9	0.4

En un estudio diferente, Chen Guo-Qin y colaboradores [12] reportan la obtención de compósitos de TiB₂/Cu mediante la técnica de infiltración por presión para aplicaciones en empaquetamiento electrónico. Variaron el porcentaje en volumen del refuerzo en 50, 58 y 60% vol. TiB₂, y observaron que a mayor volumen, menor densificación del material, como se muestra en la figura 2.9.

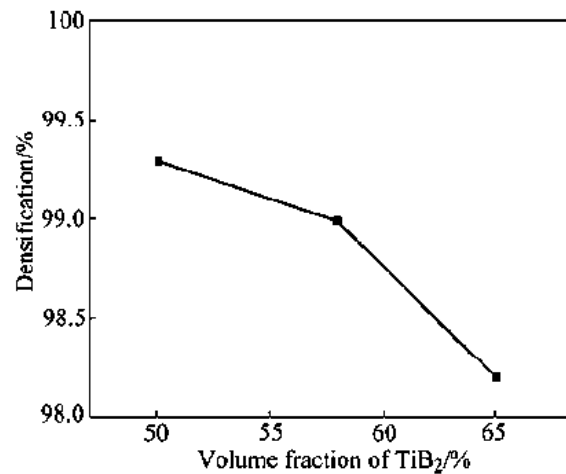


Figura 2. 9 Dependencia del % vol. TiB₂ en la densificación del compósito TiB₂/Cu [12].

Los resultados experimentales para el coeficiente de expansión térmico de los compósitos TiB₂/Cu se presentan en la Tabla 2.3. De manera general, se reporta que el CET disminuye con el incremento de la fracción volumétrica del TiB₂. En los compósitos TiB₂/Cu el CET es influenciado por la expansión térmica de la matriz de Cu [12].

Tabla 2. 3 CET experimental de los compósitos TiB₂/Cu [12].

Compósito	CET (°C ⁻¹)
50% TiB ₂ /Cu	10.4 x 10 ⁻⁶
58% TiB ₂ /Cu	9.5 x 10 ⁻⁶
65% TiB ₂ /Cu	8.9 x 10 ⁻⁶

En la evaluación del CET de los compósitos, hicieron una comparativa con los valores predichos por los modelos de Turner, Kerner y la Regla de las mezclas, como se muestra en la figura 2.10. Se observa que los valores experimentales coinciden con los valores teóricos obtenidos por el modelo de Turner.

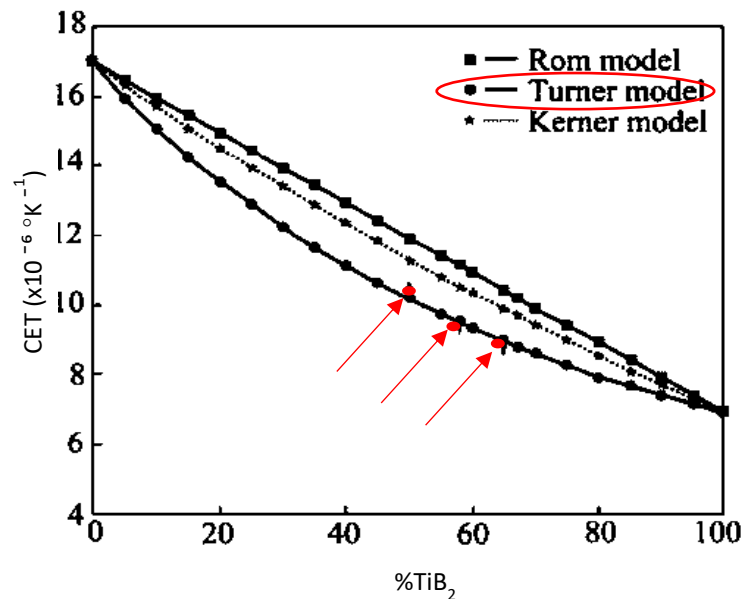


Figura 2. 10 Gráfica del CET teórico y experimental para los compósitos TiB₂/Cu [12].

La Tabla 2.4 resume los resultados teóricos y experimentales de la conductividad térmica de los compósitos TiB₂/Cu, en los cuales se obtuvieron resultados de 215.4, 180.5 y 167.3 (W/m·°K) para los compósitos con 50, 58 y 65% TiB₂, respectivamente. Los valores de conductividad térmica reportados son convenientes para aplicaciones en materiales de empaquetamiento electrónico. Esta propiedad aumentó en los compósitos con el incremento de la fracción volumétrica de la matriz metálica de Cu, lo anterior, debido a que la conductividad térmica del TiB₂ es menor que la del Cu [12].

Tabla 2. 4 Conductividad térmica teórica y experimental para los compósitos TiB₂/Cu [12].

Composite	Thermal conductivity/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)		
	Rom	Maxwell	Experimental
50% TiB _{2p} /Cu	244.0	221.2	215.4
58% TiB _{2p} /Cu	219.4	197.6	180.5
65% TiB _{2p} /Cu	197.8	177.9	167.3

Aunque la conductividad térmica de los CMM está principalmente definida por los materiales precursores, al ser el constituyente que menor aporte hace a esta propiedad, también está relacionada con la propia distribución y tamaño de partículas, así como la interfaz que se genera en la fabricación del material, entre otros [13-15]. Sin embargo, en la fabricación de los compósitos reportados, la interfaz entre el refuerzo y la matriz es completamente lisa como se observa en la figura 2.11, lo cual indica la escasa o nula reactividad entre la matriz y el refuerzo, lo cual beneficia la transferencia de calor en el material.

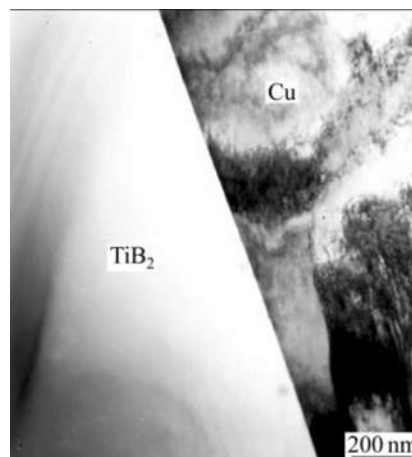


Figura 2. 11 Micrografía electrónica de transmisión en la interfaz del compósito TiB₂/Cu [12].

2.3.1 Mojabilidad del TiB₂

La mojabilidad que presenta el TiB₂ por el aluminio líquido es de suma importancia para este proyecto, ya que es indispensable que exista una buena mojabilidad para poder llevar a cabo la técnica de infiltración capilar. En la figura 2.12 se muestra una gráfica comparativa respecto a la mojabilidad que presentan los cerámicos AlN, TiB₂, TiN y TiC por el aluminio líquido en función de la temperatura, cerámicos habituales empleados como refuerzo en matrices ligeras de aluminio.

Se observa que el grado de mojabilidad aumenta de manera constante con el aumento de la temperatura en todos los casos. El sistema de Al/AlN muestra una menor mojabilidad y el sistema Al/TiC muestra la mejor mojabilidad de los cuatro sistemas; también se observa una considerable disminución en el ángulo de contacto con el aumento de la temperatura. En el caso del sistema Al/TiB₂, se muestran ángulos de contacto favorables para un proceso de infiltración.

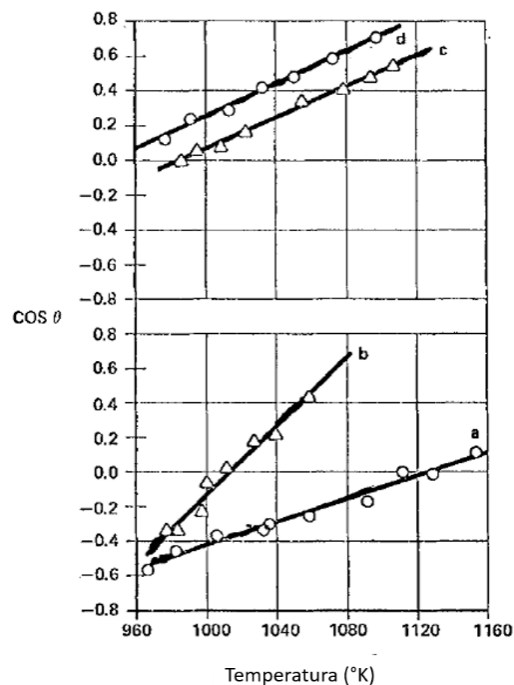


Figura 2. 12 Cambio en el ángulo de contacto (Cos θ) respecto a la temperatura (° K) para los sistemas (a) Al/AlN; (b) Al/TiC; (c) Al/TiB₂; (d) Al/TiN [16].

La figura 2.13 muestra los cambios que se presentan en el ángulo de contacto de los cuatro sistemas ya mencionados en función de la tensión superficial del aluminio líquido. Para el sistema Al/TiB₂, la presencia del titanio disuelto en la tensión superficial de aluminio se supone despreciable, ya que los elementos de metales de transición no influyen en la tensión superficial del aluminio líquido [16].

Cuando las rectas que se muestran en la figura 2.12 se extrapolan a la ecuación $\cos \theta = +1$, se obtienen las tensiones superficiales críticas de los sólidos; claramente, las tensiones superficiales críticas de sólidos se correlacionan estrechamente con sus puntos de fusión, como se muestra en la figura 2.13.

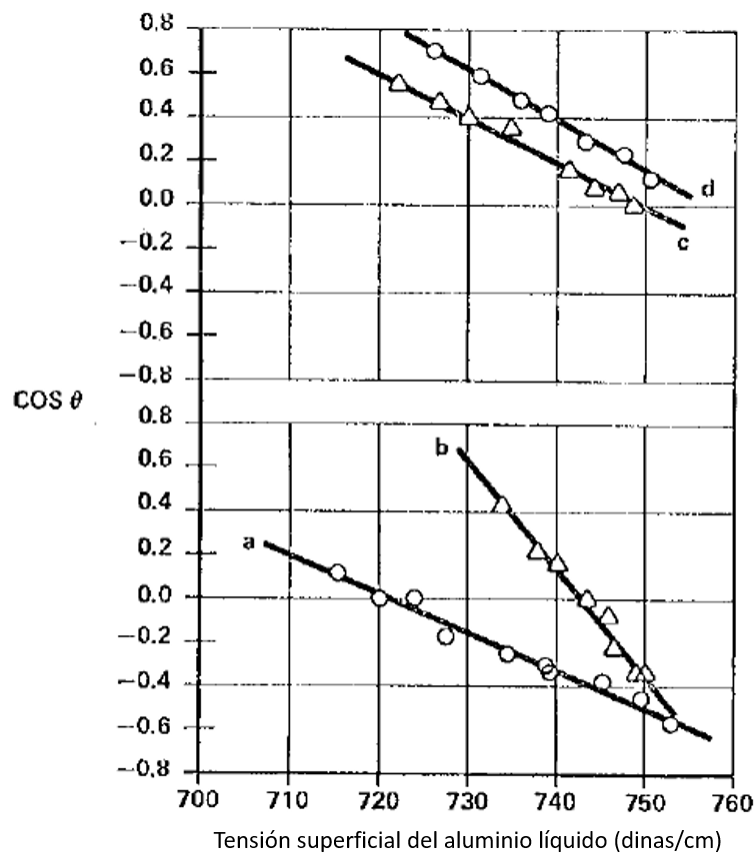


Figura 2. 13 Coseno del ángulo de contacto en función de la tensión superficial del aluminio líquido para los sistemas (a) Al/AlN; (b) Al/TiC; (c) Al/TiB₂; (d) Al/TiN [16].

Por otra parte, en la figura 2.14 se muestra que las tensiones superficiales críticas de AlN, TiB₂, TiN y TiC son de 640, 700, 713 y 725 dinas/cm, respectivamente. Mientras que la tensión superficial del aluminio líquido varía linealmente con la temperatura [16]. En términos de procesamiento de compósitos en estado líquido, es conveniente que la matriz metálica presente buena fluidez, lo que se ve favorecido con el incremento de la temperatura, que a su vez implica disminución en la viscosidad y tensión superficial de la aleación líquida.

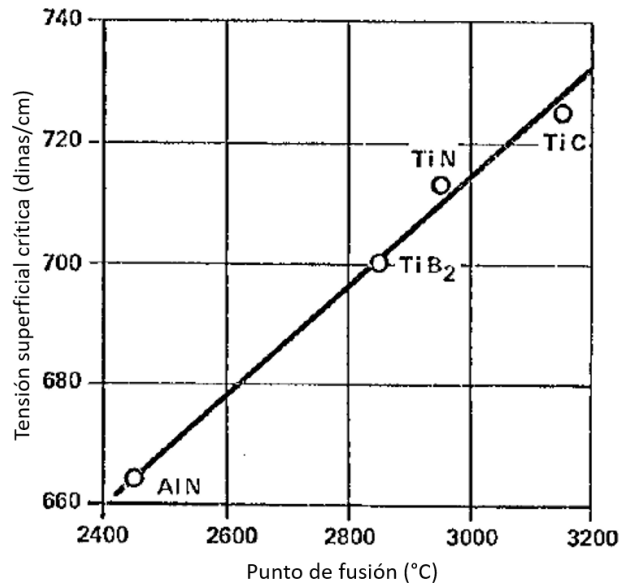


Figura 2. 14 Tensión superficial crítica respecto al punto de fusión de cada cerámico [16].

Existen diferentes tipos de diboruros que pueden ser empleados como material de refuerzo en una matriz metálica. Su elección depende de la estabilidad que tenga en contacto con la matriz metálica durante el procesamiento, y en las propiedades mismas que pueda conferir al compósito. La Tabla 2.5 resume las principales propiedades físicas de los diboruros de metales de transición. Estos diboruros son muy estables, como se puede observar en el valor de energía libre de formación; además presentan una alta rigidez y una resistividad eléctrica similar a la de sus metales bases a temperatura ambiente. Así mismo, su conductividad térmica es alta; esta propiedad tiene un alto impacto en el diseño de las barreras de protección térmica que hacen uso de ellos para explotar su alto punto de fusión, la rigidez y la dureza de la superficie.

Tabla 2. 5 Propiedades físicas de los diboruros de metales de transición [17].

Parámetro	TiB ₂	ZrB ₂	HfB ₂
Densidad (g/cm ³)	4.53	6.09	11.2
Punto de fusión (°C)	3225	3220	3380
Energía libre de formación (kJ/mol)	-355 (TA) -307 (1000 K)	-318.5 (TA) -307.3 (1000 K)	-325.5(TA) -320 (1000 K)
Calor de formación (kJ/mol)	-315	-331	-328
μDureza (GPa)	33	29.4	31.4
Módulo de Young (GPa)	224	490	450
Resistividad eléctrica (μΩ cm)	20.4 (TA) 56 (1000 °C)	7.8 (TA) 17 (1000 °C)	10.6 (TA) 45.8 (1000 °C)
Conductividad térmica (W/(m K))	64 (TA)	58 (TA)	83 (TA)

Otra propiedad importante que ofrecen los cerámicos del tipo diboruros es el coeficiente de expansión térmica. Respecto de otros cerámicos, el CET de estos materiales suele ser elevado, según su pureza química, lo que los hace candidatos a ser la fase de relleno de matrices metálicas en materiales compósitos con aplicaciones a la disipación térmica. La Tabla 2.6 presenta el CET de cerámicos diboruros evaluado en función de la temperatura [17].

Tabla 2. 6 CETs en función de la temperatura para TiB₂, ZrB₂ y HfB₂ [17].

	Coefficiente lineal de expansión térmica en función de la temperatura (K ⁻¹)
TiB₂	$k_1 = 5.351 \cdot 10^{-6} + 1.933 \cdot 10^{-9} T$; $k_2 = 7.884 \cdot 10^{-6} + 2.051 \cdot 10^{-9} T$
ZrB₂	$k_1 = 5.061 \cdot 10^{-6} + 2.243 \cdot 10^{-9} T$; $k_2 = 5.298 \cdot 10^{-6} + 2.091 \cdot 10^{-9} T$
HfB₂	$k_1 = 4.465 \cdot 10^{-6} + 2.506 \cdot 10^{-9} T$; $k_2 = 5.501 \cdot 10^{-6} + 1.784 \cdot 10^{-9} T$

Finalmente, la Tabla 2.7 muestra el ángulo de contacto como una medida del grado de mojabilidad del TiB₂ en contacto con diferentes líquidos metálicos. Como se recordará, ángulos de contacto debajo de 90° indican condiciones de mojado, lo cual permite el esparcimiento de la fase líquida en la superficie de las partículas cerámicas, favoreciendo el

procesamiento por infiltración de estos materiales. Como se observa, a elevadas temperaturas se adquieren bajos ángulos de contacto en el sistema Al-TiB₂.

Tabla 2. 7 Ángulos de contacto de diferentes metales con TiB₂ [17].

Metal	Ángulo de contacto	Temperatura (°C)	Medio
Ag	126	1100	Helio
Ag	91	1600	Helio
Ni	38.5	1480	Helio
Ni	0	1500	Vacío
Cu	158-154	1100-1500	Argón
Cu	135-132	1100-1300	Argón
Al	140-38	900-1250	Vacío
In	124	300-500	Argón
Si	15	1500	Argón
Sn	114	250	Argón
Pb	106	350-800	Argón
Bi	141	320	Argón
Ga	115	800	Vacío

2.4 Modelos matemáticos propuestos en la literatura para definir propiedades termofísicas

2.4.1 Regla de las mezclas

La regla de las mezclas constituye un modelo simple comúnmente empleado en compósitos para la predicción de propiedades físicas. El modelo no tiene consideración alguna respecto de la geometría de las fases involucradas, considerando solamente el volumen de fases presentes. En el caso particular de la aplicación del modelo para la predicción de la densidad,

se considera que la masa total del compósito es la suma de las masas de la matriz y la masa del refuerzo:

$$m_c = m_m + m_r \quad (2.1)$$

donde m representa la masa y los subíndices c , m y r indican compósito, matriz y refuerzo, respectivamente. El volumen del compósito debe incluir el volumen de huecos o poros (v_h). Así para el volumen del compósito se usa la siguiente ecuación:

$$v_c = v_m + v_r + v_h \quad (2.2)$$

De tal manera que la expresión final para el cálculo de la densidad del compósito $\rho_c = \frac{m_c}{v_c}$ esta dada por:

$$\rho_c = \frac{m_c}{v_c} = \frac{m_r + m_m}{v_c} = \frac{\rho_r v_r + \rho_m v_m}{v_c} \quad (2.3)$$

2.4.2 Modelo Kerner

El modelo Kerner [18] supone que la fase de refuerzo es de geometría esférica y mojada por una capa uniforme de la matriz; así se establece que el coeficiente de expansión térmico (CET) es idéntico al del elemento en volumen, compuesto de una partícula de refuerzo esférica rodeado con una coraza matriz, teniendo ambas fases la fracción volumétrica en el compósito. Este modelo define el CET del compósito como:

$$\alpha_c = \alpha_m - (\alpha_m - \alpha_r) \times \frac{k_p(3k_m + 4G_m)V_r}{k_m(3k_r + 4G_m) + 4(k_r - k_m)G_m V_r} \quad (2.4)$$

donde α es el CET, k y G son el módulo volumétrico y cortante, V es la fracción volumétrica y c , m y r representan compósito, matriz y refuerzo respectivamente.

El modulo volumétrico se calcula usando la relación estándar

$$k = \frac{E}{3(3 - E/G)} \quad (2.5)$$

donde E representa en modulo elástico, también conocido como módulo de Young.

2.4.3 Modelo de Rayleigh

Otra de las propiedades a estudiar es la conductividad térmica. Para la predicción de la conductividad térmica, es posible obtener una buena estimación a partir del modelo propuesto por Lord Rayleigh [19]. El modelo es una relación matemática que considera los volúmenes de cada una de las fases, así como las conductividades del refuerzo y la matriz.

$$K = K_m \frac{1+2V_r \left[\frac{1-\left(\frac{K_m}{K_r}\right)}{\left(\frac{2K_m}{K_r}\right)+1} \right]}{1-V_r \left[\frac{1-\left(\frac{K_m}{K_r}\right)}{\left(\frac{K_m}{K_r}\right)-1} \right]} \quad (2.6)$$

donde K es la conductividad térmica.

2.4.4 Modelo de Hashin-Shtrikman

El modelo matemático de Hashin-Shtrikman [20] permite predecir el módulo elástico E de un material compósito. El modelo está basado en valores experimentales.

$$E_c = \frac{E_m[E_m V_m + E_r(V_r + 1)]}{E_r V_m + E_m(V_r + 1)} \quad (2.7)$$

donde E representa el módulo elástico o módulo de Young, V la fracción volumétrica y c , m y r , compuesto, matriz y refuerzo respectivamente.

3. Desarrollo experimental

El presente capítulo presenta la descripción de las diferentes etapas experimentales en la síntesis de los materiales compósitos $TiB_2/Al-Cu$, además de las técnicas y condiciones empleadas en la caracterización micro estructural y propiedades de los compósitos. La figura 3.1 resume gráficamente el procedimiento experimental.

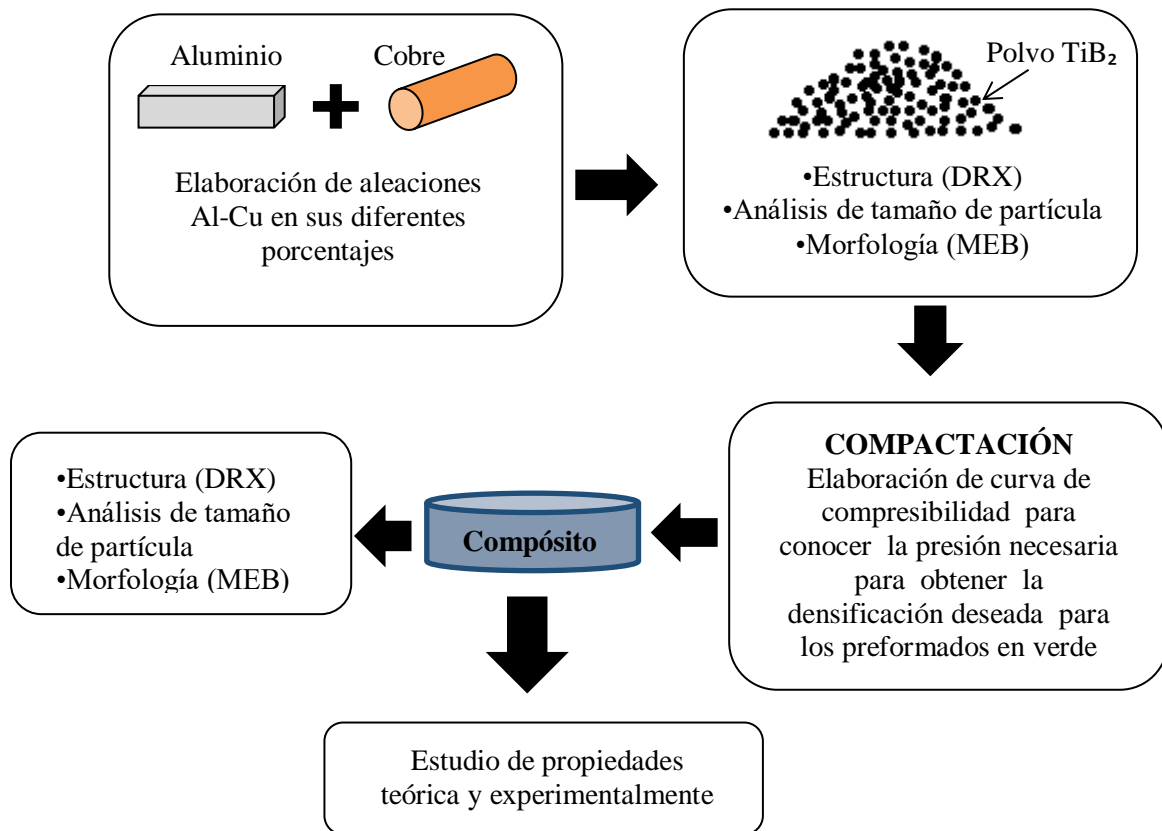


Figura 3.1 Diagrama de desarrollo experimental.

3.1 Materiales

Para la síntesis del compuesto se utilizaron aluminio y cobre comercial en lingote y barra, respectivamente, y como refuerzo partículas de TiB_2 (*Sigma-Aldrich Chemistry*), peso molecular 69.49 g/mol y densidad de 4.5 g/cm³ según especificación del fabricante.

3.1.1 Tamaño de partícula

Se analizó el tamaño promedio y distribución de tamaño de partícula del cerámico TiB_2 en el equipo HORIBA CAPA 300. La muestra es colocada en una celda de medición donde se desplaza por fuerza gravitacional, habiendo un láser que emite luz que es dispersada por las partículas a un sistema detector de distribución de intensidad de luz angular completa. El valor del tamaño medio de partícula D_{50} se obtuvo de los gráficos acumulativo y distribución de frecuencia.

3.1.2 Difracción de rayos-x

Se estudió la estructura de los polvos de TiB_2 por medio de difracción de rayos-x (DRX) en un equipo *BRUKER* modelo *D8 ADVANCE*. El análisis se realizó a condiciones de $20-90^\circ$ con un paso de $0.02^\circ/1s$ con radiación de lámpara de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$).

3.1.3 Microscopía electrónica de barrido

La morfología de los polvos de TiB_2 se examinó con un microscopio electrónico de barrido *JEOL* modelo *JSM-6400* y un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo *JEOL JSM-7600F FEG-SEM* en modo de electrones secundarios. Las aleaciones preparadas fueron examinadas en modo de electrones secundarios y retrodispersados. Se efectuaron microanálisis químicos mediante un detector *Bruker* modelo *XFlash 6/30* acoplado al microscopio electrónico de barrido.

3.2 Preparación de preformas de TiB_2

La primera etapa en la síntesis de los compósitos consistió en la elaboración de preformados porosos del cerámico TiB_2 . Las características pretendidas fueron barras porosas con 50%

volumen del material cerámico. Para determinar la presión de compactación requerida, se efectuaron ensayos de compresibilidad.

3.2.1 Ensayos de compresibilidad

Se realizaron curvas de compresibilidad para determinar la presión requerida que debió aplicarse a la masa de polvos de TiB_2 para generar una porosidad de 50% vol., aproximadamente. Para esto, se compactó una pastilla de 13 mm de diámetro y una altura final de 5 mm, usando un dado cilíndrico de acero en una prensa *CARVER modelo 3925*. Se aplicaron cargas desde 1 hasta 15 toneladas.

3.2.2 Presinterización de preformados de TiB_2

Con la información a partir del ensayo de compresibilidad, se prepararon por compactación axial en frío preformas del refuerzo TiB_2 con dimensiones 4 x 4 x 25 mm, empleando dados de acero en la prensa *CARVER modelo 3925*. Una vez prensadas, con el propósito de facilitar la manipulación y evitar fracturas en el momento de la infiltración, las barras fueron presinterizadas en un horno horizontal *LINDBERG/BLUE* bajo atmósfera controlada de argón de alta pureza (99.9%), a temperatura de 1250°C y tiempo aproximado de 65 minutos. El proceso de presinterización en atmósfera inerte evita la oxidación del material en su superficie, lo que evita problemas para una infiltración efectiva. En esta etapa de sinterizado únicamente sucede la adhesión fuerte entre partículas en contacto, por lo que el volumen y tamaño de poros es prácticamente invariable.

3.3 Preparación de aleaciones Al-Cu

Se fabricaron las aleaciones Al-Cu con porcentajes Al-2%Cu, Al-4%Cu y Al-8%Cu en peso. En un crisol de grafito de 3 cm de diámetro, se colocaron el aluminio y cobre en las cantidades estequiométricas. El crisol se introdujo en un horno vertical *LINDBERG/BLUE* hasta

alcanzar la temperatura de 1050°C durante 40 minutos, para posteriormente dejar enfriar por convección natural hasta temperatura ambiente. El proceso se realizó en atmósfera controlada de argón grado comercial (99%) con la finalidad de evitar la oxidación de las aleaciones.

3.4 Infiltración de compósitos TiB₂/Al-Cu

Para la infiltración de los compósitos, las barras presinterizadas de TiB₂ fueron colocadas en posición horizontal en un crisol de grafito que contenía trozos de la aleación de trabajo. El crisol con las muestras se introdujo en un horno de tubo horizontal *LINDBERG/BLUE* para llevar a cabo la infiltración de la aleación. Durante todo el ciclo térmico se mantuvo una atmósfera dinámica de argón de alta pureza (99.9%). Una vez lograda la temperatura de trabajo de 1000°C, la muestra se mantuvo durante 30 minutos. Los compósitos infiltrados enfriaron a temperatura ambiente por convección en el interior de la cámara bajo la atmósfera inerte de argón.

3.5 Caracterización de los compósitos TiB₂/Al-Cu

La caracterización micro estructural de los diferentes compósitos TiB₂/Al-Cu se realizó mediante difracción de rayos-x (*BRUKER modelo D8 ADVANCE*) y microscopía electrónica de barrido (*JEOL modelo JSM-6400*). Mientras que por DRX se analizaron las fases presentes, mediante análisis químicos EDS se efectuaron análisis químicos puntuales y mapeos de distribución elemental.

Se determinó la densidad de los compósitos mediante el método de Arquímedes (norma ASTM C20-00) [21], y la porosidad se obtuvo a partir de las densidades teórica y experimental. Para los objetivos y alcance del presente trabajo, se determinó el módulo elástico por una técnica de ensayos no-destructivos de acuerdo a la norma ASTM E1876-99 [22], empleando un equipo GrindoSonic MK5 (*J. W. LEMMENS N. V.*). La dureza del material fue determinada a través de un indentador *Vickers Zwick Indentec* empleando una

carga de 100 g y un tiempo de indentación de 10 seg. El valor de la microdureza reportado corresponde al promedio de 7 indentaciones en el compósito.

Para los objetivos y alcance del presente trabajo, se determinó el coeficiente de expansión térmica (CET) en un dilatómetro *NETZSCH modelo Dil 402 PC/4* bajo atmósfera de argón alta pureza (99.9%), en el rango de temperatura ambiente hasta 350°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Al no ser posible por limitaciones técnicas determinar otras propiedades termofísicas de los compósitos, se aplicaron los modelos teórico-experimentales descritos en la revisión bibliográfica para predecir la conductividad térmica y resistividad eléctrica de los materiales; empleando los mismos modelos, también se calcularon las propiedades de módulo elástico y CET, y los resultados se compararon con los valores experimentales. La tabla 3.1 presenta las propiedades físicas de los componentes Al, Cu y TiB₂ empleadas en la predicción de las propiedades. Para cada compósito, se trabajó con las composiciones correspondientes de la aleación Al-Cu de la matriz.

Tabla 3. 1 Especificaciones de los componentes Al, Cu y TiB₂, empleadas en la predicción de propiedades físicas y termofísicas de los compósitos TiB₂/Al-Cu.

Parámetros	Al	Cu	TiB₂
Estructura cristalina	FCC	FCC	HCP
Densidad absoluta	2.7 g/cm ³	8.5 g/cm ³	4.5 g/cm ³
Punto de fusión	660°C	1084°C	~3000°C
CET	2.4x10 ⁻⁵ °C ⁻¹	1.7x10 ⁻⁵ °C ⁻¹	9.6x10 ⁻⁶ °C ⁻¹
Conductividad eléctrica	37.7x10 ⁶ S/m	37.7x10 ⁶ S/m	~10 ⁷ S/m
Resistividad eléctrica	2.65x10 ⁻⁸ Ω·m	1.68x10 ⁻⁸ Ω·m	~1.4x10 ⁻¹⁰ Ω·m
Módulo elástico	71 GPa	26.3 GPa	530 GPa

4. Resultados y discusión

El presente capítulo describe y discute los resultados obtenidos en la síntesis y caracterización de los compósitos TiB₂/Al-Cu. La caracterización micro estructural comprende los ensayos de difracción de rayos-x y examinación por microscopía electrónica de barrido; en las propiedades del material se presentan resultados experimentales de densidad, dureza, módulo elástico y coeficiente de expansión térmica, además del uso de modelos teórico-experimentales en la predicción de las propiedades termofísicas y un estudio termodinámico del proceso de elaboración del material.

4.1 Caracterización de los materiales precursores.

Se determinó el tamaño de partícula de los polvos de TiB₂, encontrando una distribución de tamaños en el rango de 1 a 7 micras, con tamaño promedio de $D_{50}=2.6 \mu\text{m}$. Como se muestra en el histograma de distribución de la figura 4.1, hay predominancia en las partículas en la frecuencia de 0-2 micras y de 5-6 micras. Esta distribución bimodal favorece el proceso de compactación de la masa de polvos, presentándose mecanismos de reacomodo de partículas bajo carga, lo que permite densificar en mayor grado los compactos, como se explica en la siguiente sección.

La figura 4.2 muestra micrografías del polvo de TiB₂ suelto. Las imágenes fueron adquiridas en modo de electrones secundarios y muestran la morfología de los polvos. Se observa una amplia distribución del tamaño de partícula, lo que confirma la distribución del histograma adquirido experimentalmente con el medidor de dispersión del haz láser. La morfología de las partículas es irregular, mostrando cortes planos que se asocian con mecanismos de reducción de tamaños por acción mecánica. Aun cuando no existe aglomeración aparente, las partículas finas reposan en la superficie de las partículas más grandes. El tamaño de partícula corresponde en buena medida al determinado experimentalmente.

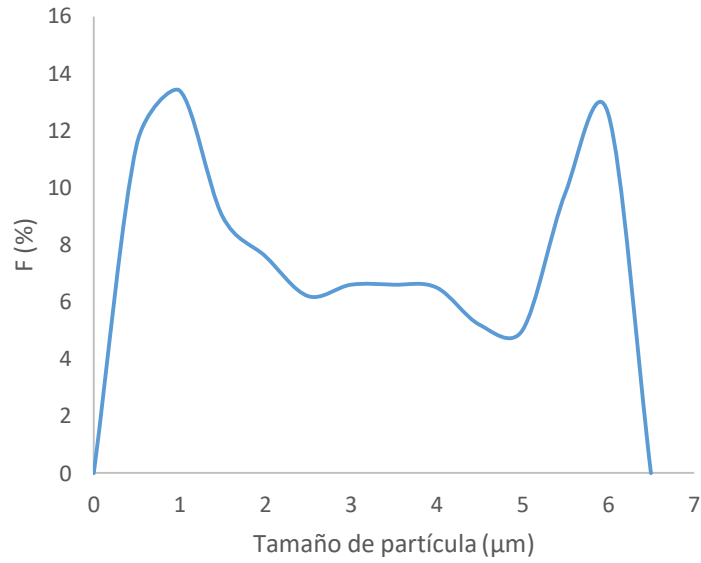


Figura 4. 1 Tamaño y distribución de partículas de polvo de TiB₂.

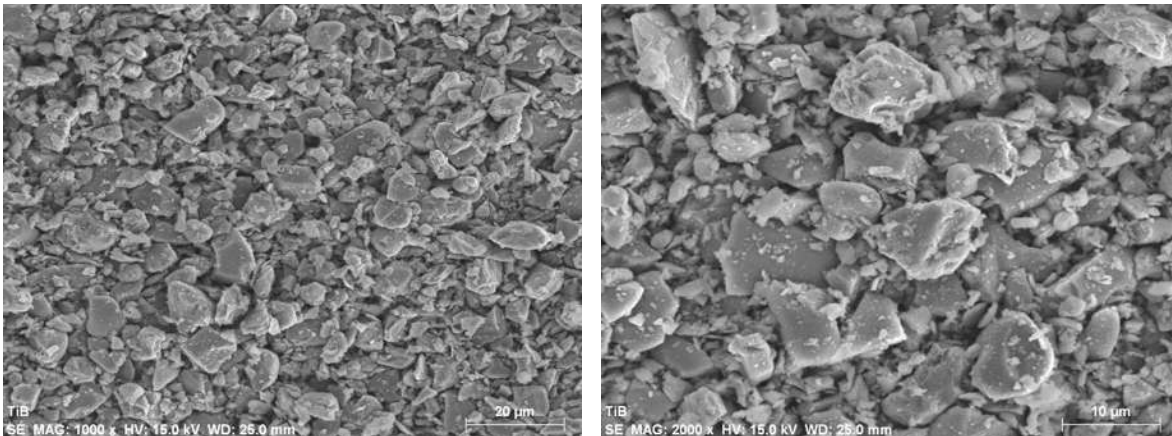


Figura 4. 2 Micrografías por microscopía electrónica de barrido de polvo de TiB₂.

4.2 Ensayo de compresibilidad de polvos de TiB₂

Con la finalidad de determinar la presión de compactación a aplicar para lograr el grado de densificación deseado en las barras en verde del cerámico TiB₂, se efectuaron ensayos de compresibilidad en seco. Los ensayos se realizaron por compactación de briquetas cilíndricas, como se explica en la sección experimental. La figura 4.3 presenta la curva de

compresibilidad resultante. Se observa que a la mínima carga aplicada, debido a la distribución de tamaños, las partículas sufren un reacomodo del bulto del material. De acuerdo a la teoría de compactación de partículas duras, el reacomodo de partículas se da cuando las partículas pequeñas logran ubicarse en los intersticios que quedan en los contactos de partículas grandes. Este fenómeno se presenta en dos dimensiones: a nivel del bulto del compactado, y a nivel localizado en ciertas regiones del mismo. Conforme incrementa la carga aplicada, se encontró una conducta lineal del grado de compactación con la presión ejercida. Usualmente, bajo carga elevada las partículas alcanzan su límite de resistencia a la fractura, presentándose un porcentaje de partículas fragmentadas por la acción mecánica. La generación de nuevas superficies induce un reacomodo subsecuente que incrementa la densificación del compactado.

De acuerdo a condiciones de diseño del compuesto en estudio, es de interés conocer la presión a ejercer para lograr compactados con 50% de porosidad. De acuerdo a la curva de compresibilidad, es suficiente la aplicación de aproximadamente 74 MPa para tal propósito. Este valor de presión a aplicar fue extrapolado a las dimensiones del área expuesta de las barras cerámicas, encontrando a partir de las dimensiones del compactado, y su relación con la densidad del polvo de TiB_2 , que efectivamente el ejercicio de compresibilidad se reproduce, logrando barras en verde de 4x4x25 mm con 50% de porosidad.

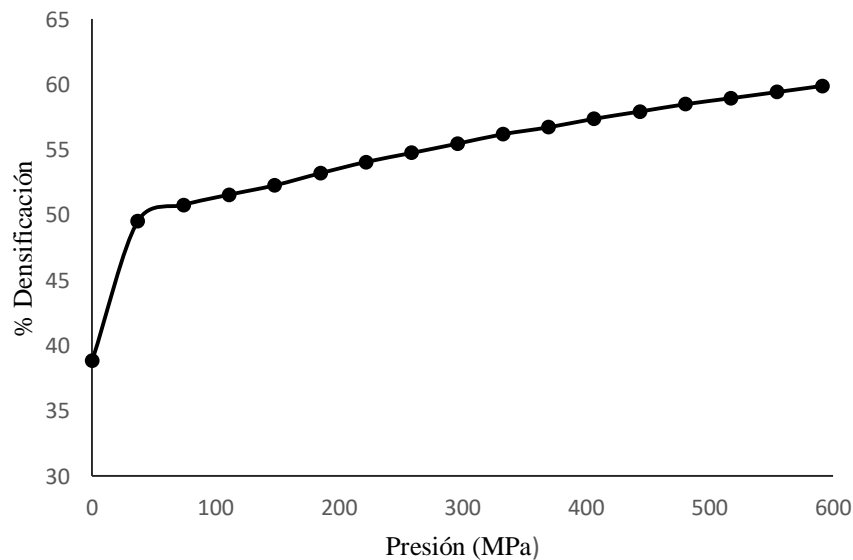


Figura 4. 3 Curva de compresibilidad para los polvos de TiB_2 .

4.3 Sinterización de preformas porosas de TiB₂

Con el propósito de mantener preformados porosos de TiB₂ que sean fácilmente manipulables durante la infiltración, los compactos en verde se sometieron a un proceso de presinterización en atmósfera de argón de alta pureza (99.997%). La figura 4.4 muestra micrografías a diferentes magnificaciones de una barra de TiB₂ una vez sinterizada; la muestra fue fracturada en su sección transversal con el propósito de examinar la estructura porosa. Debido a la elevada temperatura de fusión del TiB₂, la temperatura de trabajo sirve solamente para promover la adhesión entre partículas. No se presentan cuellos entre partículas en contacto, pero se observa un elevado número de contactos en comparación con los polvos sueltos de la figura 4.2. El contacto que presentan las partículas promueve el transporte de masa, lo que fortalece la preforma porosa, disminuyendo así la probabilidad de que sufra fractura por el flujo de metal líquido por los canales porosos durante la infiltración.

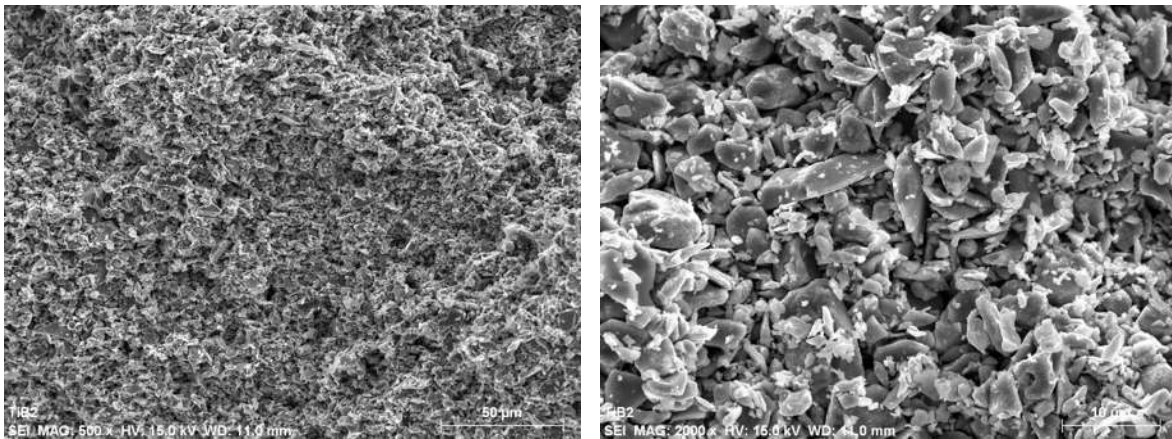


Figura 4. 4 Micrografías por microscopía electrónica de barrido de la fractura de la preforma de TiB₂ presinterizada.

De las micrografías se observa una red interconectada de porosidad abierta con una separación entre partículas menor al tamaño de éstas; el ancho de los canales porosos parece ser $< 2-3 \mu\text{m}$. Este tamaño de poro es conveniente para permitir la infiltración de la matriz del metal líquido en el cerámico. El proceso de presinterización fortaleció las preformas de

TiB₂, obteniendo esqueletos porosos y permeables con una densidad aproximada de 2.3 g/cm³ y 50% volumen de porosidad. Al comparar la muestra compactada y presinterizada con la muestra de polvos sueltos, es evidente que hubo una ligera reducción de tamaño por fractura de las partículas más grandes de TiB₂, lo que favorece la compactación del material.

En la figura 4.5 se muestra un difractograma de rayos-X característico de las preformas sinterizadas de TiB₂. Se observan únicamente reflexiones de la fase del refuerzo (TiB₂); por tal motivo, se concluye que no hubo oxidación ni formación de fases adicionales durante la presinterización de la preforma, al menos no en cantidades del bulto, que la técnica de análisis pueda resolver.

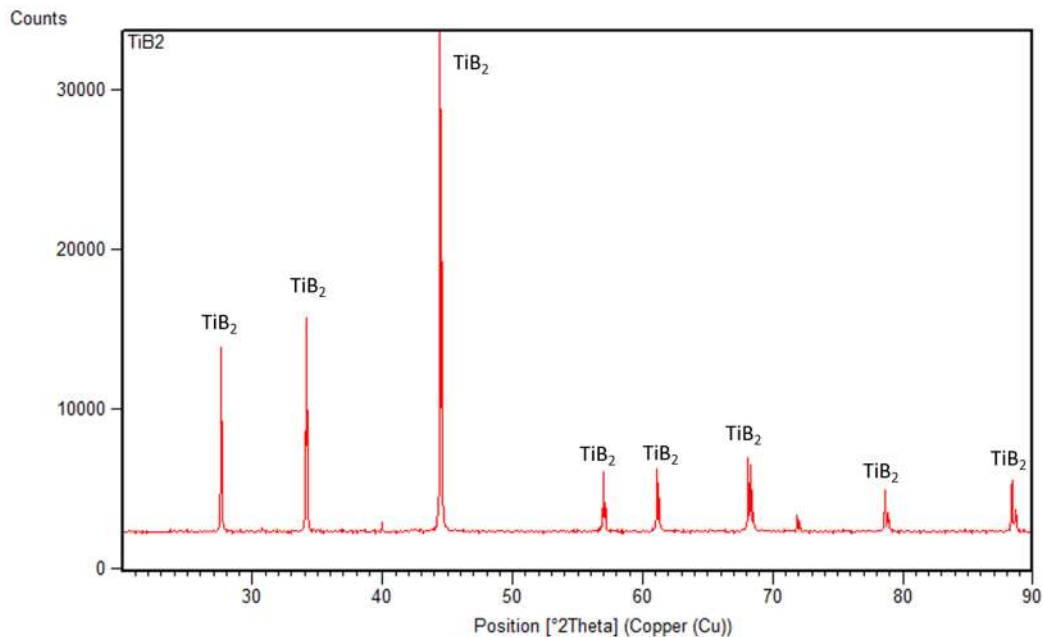


Figura 4. 5 Patrón de difracción de rayos-X de la preforma de TiB₂ sinterizada.

4.4 Fabricación de aleaciones matriz

El trabajo comprende estudiar el efecto de la composición de la fase matriz en las características micro estructurales y propiedades de los compósitos. Se fabricaron en el laboratorio aleaciones binarias Al-Cu de composición Al-2Cu, Al-4Cu y Al-8Cu, con

adiciones de porcentaje en peso de cobre. Las aleaciones se prepararon bajo atmósfera de argón grado industrial (99.9%) con la finalidad de evitar la oxidación y formación de nuevas fases.

Para efectos de comparación, la figura 4.6 se muestra el difractograma de la matriz Al puro, donde es evidente que no hay presencia de ningún otro componente en el metal, perfil indexado con la tarjeta 01-089-2769. La estructura corresponde a un arreglo cristalino cúbico centrado en las caras con parámetro de red $a=4.0497 \text{ \AA}$. Las principales reflexiones del aluminio corresponden a los planos (111) y (200).

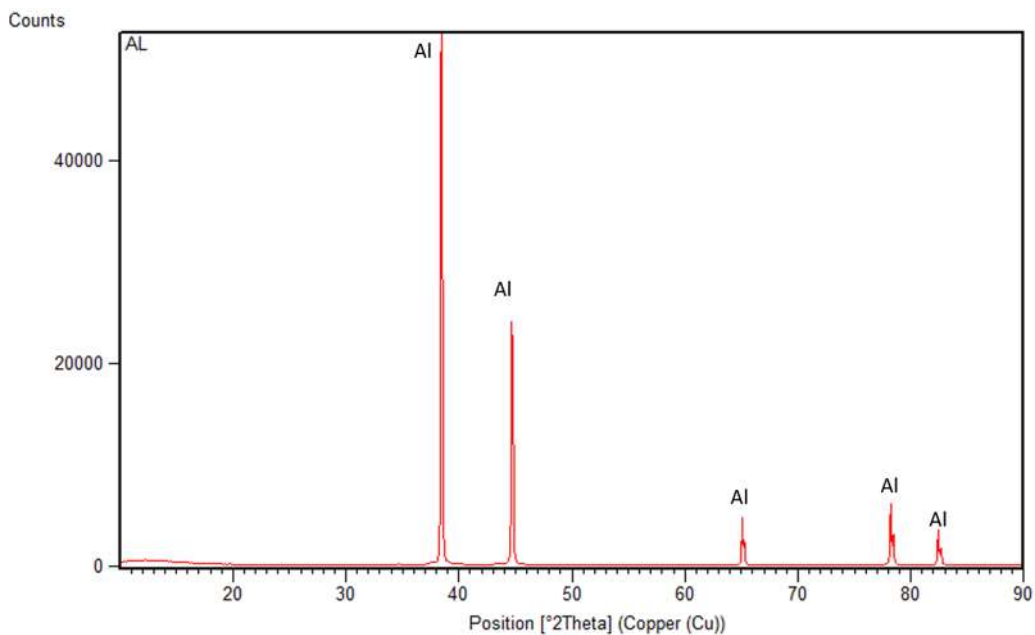


Figura 4. 6 Patrón de difracción de rayos-X de la matriz de Al puro.

Las figuras 4.7, 4.8 y 4.9, muestra los patrones de difracción de las aleaciones Al-2Cu, Al-4Cu y Al-8Cu, respectivamente. Se observan reflexiones del aluminio y la presencia del intermetálico Al_2Cu , caracterizado con la tarjeta 01-089-1980. La estructura de esta fase corresponde a un arreglo cristalino tetragonal con parámetros de red de $a,b=6.067 \text{ \AA}$ y $c=4.877 \text{ \AA}$. Las principales reflexiones del Al_2Cu corresponden a los planos (110), (112) y (310).

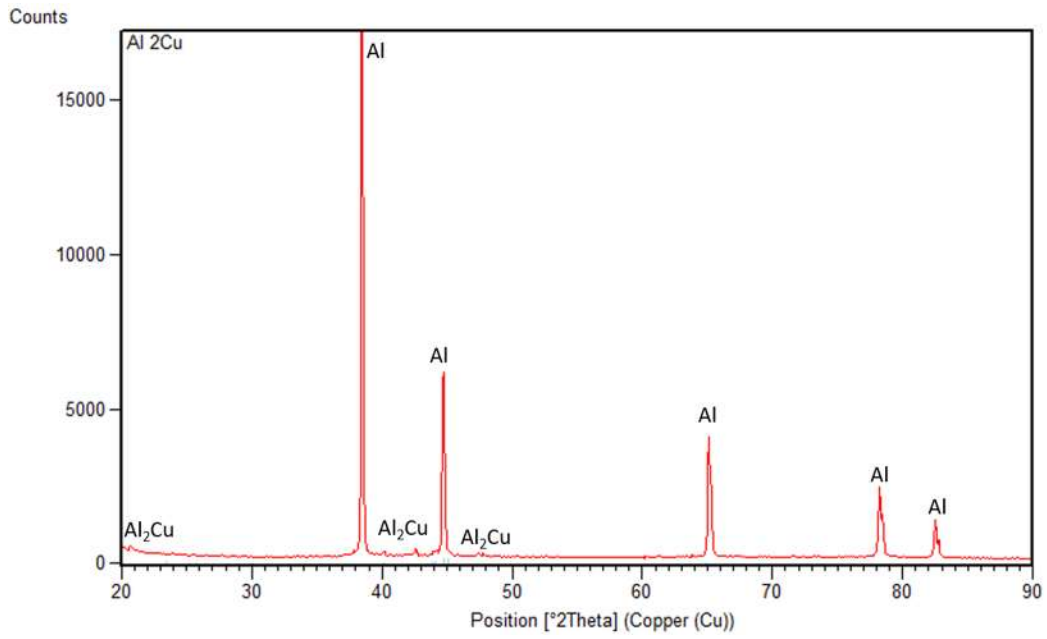


Figura 4. 7 Patrón de difracción de rayos-X de la matriz Al-2Cu

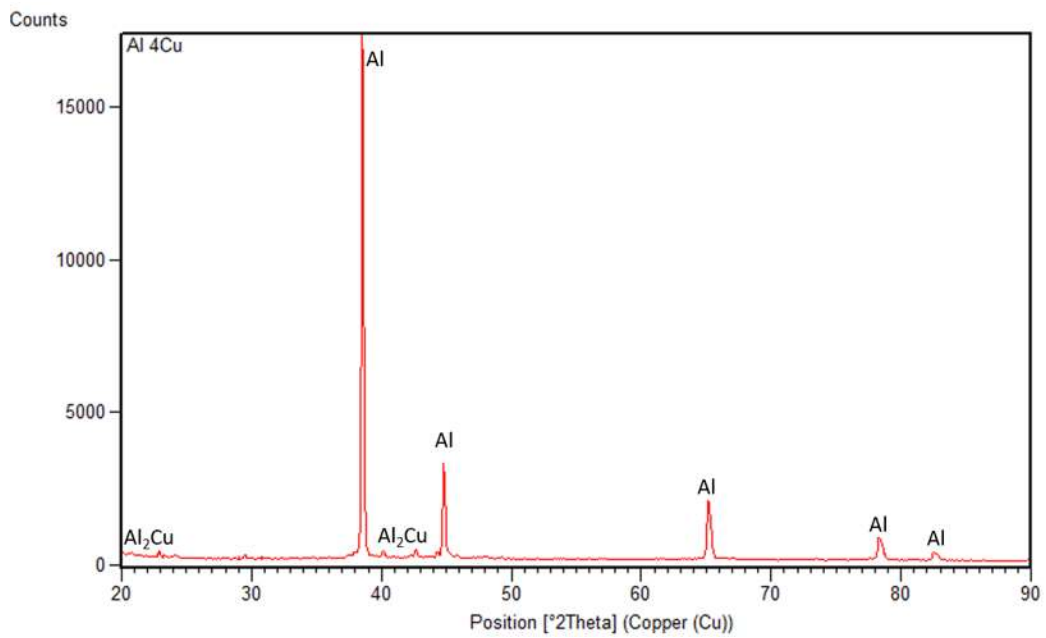


Figura 4. 8 Patrón de difracción de rayos-X de la matriz Al-4Cu.

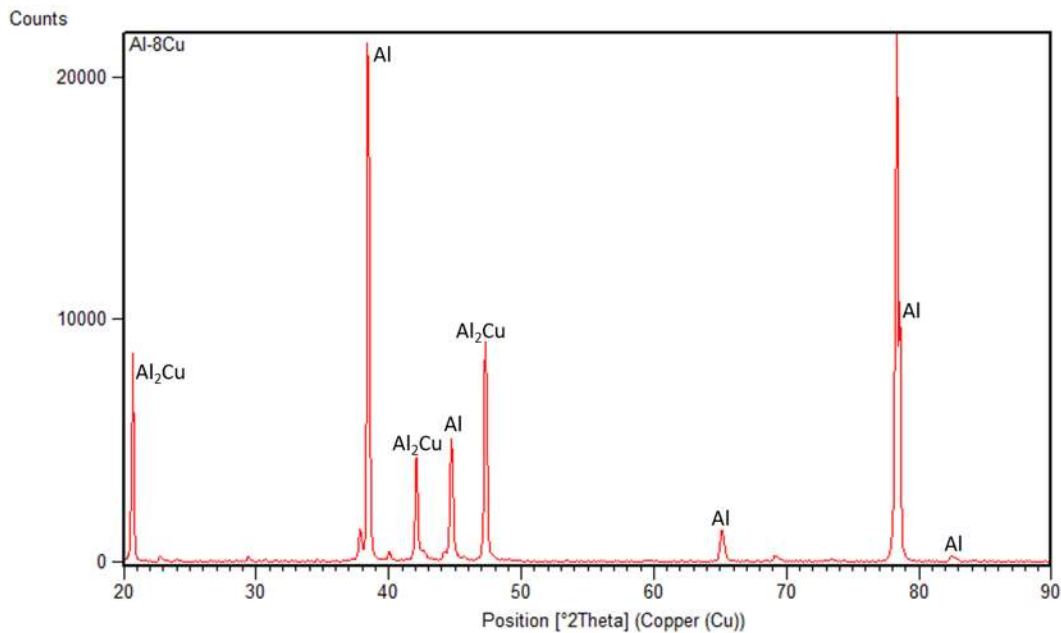


Figura 4. 9 Patrón de difracción de rayos-X de la matriz Al-8Cu.

En el proceso de preparación de las aleaciones, una vez que el ciclo térmico alcanza la temperatura de fusión del aluminio, el aluminio funde; con el ascenso de la temperatura el metal líquido permite en solución al cobre adicionado, el cual funde por completo y pasa a constituir el metal líquido. Puesto que la aleación se prepara en un horno tubular de cámara cerrada en atmósfera controlada para evitar la oxidación, es necesario sobrecalentar el metal para lograr un buen mezclado, al no ser posible el mezclado mecánico en el arreglo experimental empleado. Homogeneizada la aleación, se deja enfriar por convección con la formación de la fase intermetálica Al₂Cu.

Todos los patrones de las aleaciones Al-Cu muestran la formación de la fase Al₂Cu, la que de acuerdo a la intensidad de los picos, incrementa en proporción con la cantidad de cobre adicionado a la aleación. La mayor cantidad de fase intermetálica corresponde a la aleación Al-8Cu, de tal manera que las aleaciones consisten de una solución sólida de Al-Cu coprecipitación de fase intermetálica.

Las micrografías de las aleaciones se muestran en la figura 4.10. De acuerdo al diagrama de equilibrio del sistema Al-Cu, el Al retiene en solución sólida hasta un 5.65% de Cu a la temperatura de 548 °C. A medida que la temperatura cae rápidamente, lo hace la solubilidad del Cu en el Al y a la temperatura ambiente solubiliza solamente 0.5% de Cu. En estas estructuras suele aparecer como constituyente disperso la solución sólida α de cobre en el aluminio, y como constituyente matriz la eutéctica de 33% de Cu, formada por solución sólida α y el constituyente CuAl_2 , ésta última la región brillante de las micrografías.

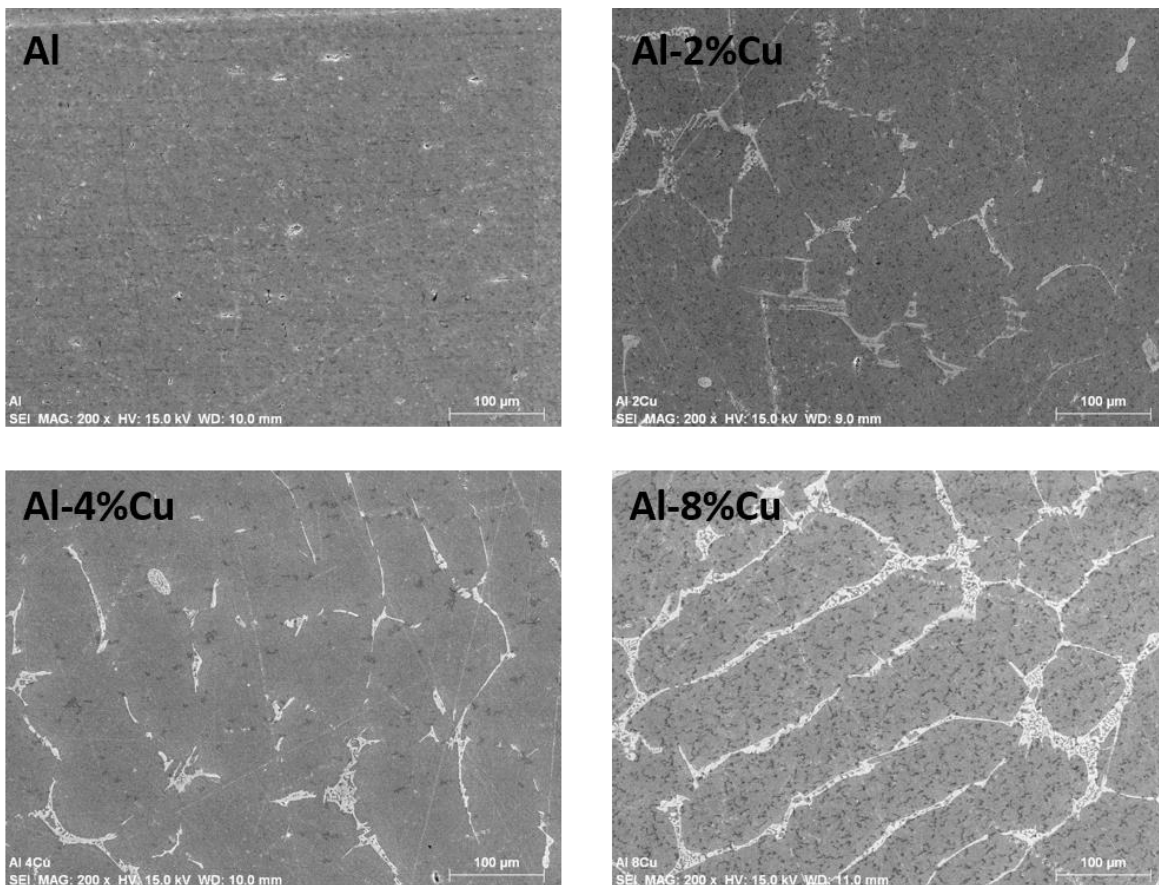


Figura 4. 10 Micrografías de las aleaciones matriz Al-Cu.

La Tabla 4.1 resume la composición química de las fases presentes en las aleaciones determinada mediante microanálisis químicos EDS. Se muestra la composición química estequiométrica para el intermetálico CuAl_2 (fase brillante) y la solución sólida (fase oscura).

En todos los casos, la composición experimental es similar a aquella del intermetálico. En el caso de la solución sólida, el contenido de cobre va desde 3.67 hasta 5.86%, incrementando el cobre en solución con el incremento de cobre adicionado a la aleación.

La figura 4.11 complementa los análisis químicos cuantitativos mediante el perfil de reflexión de los elementos Al y Cu presentes en las aleaciones preparadas. Aunque marginal, es claro el aumento del elemento Cu en aquellos compósitos con mayor aporte de cobre en la matriz metálica.

Tabla 4. 1 Composición química de las fases presentes en las aleaciones Al-Cu

Fase	Aleación	% peso teórico	% peso experimental
Al ₂ Cu	Al-2Cu	Al: 54.08 Cu: 45.92	Al: 44.83 Cu: 55.17
	Al-4Cu	Al: 54.08 Cu: 45.92	Al: 54.63 Cu: 45.37
	Al-8Cu	Al: 54.08 Cu: 45.92	Al: 55.86 Cu: 44.14
Soln. Al-Cu	Al-2Cu		Al: 96.33 Cu: 3.67
	Al-4Cu		Al: 96.69 Cu: 4.61
	Al-8Cu		Al: 94.14 Cu: 5.86

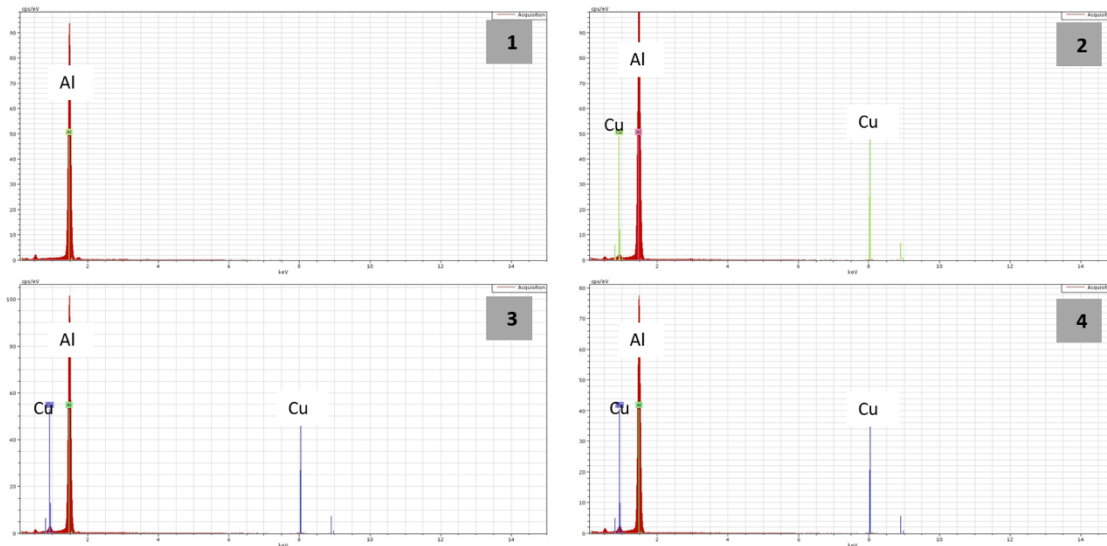


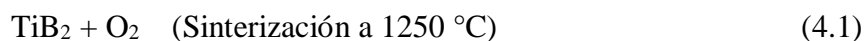
Figura 4. 11 Microanálisis químico de (1) Al puro, (2) Al-2Cu, (3) Al-4Cu, (4) Al-8Cu.

4.5 Análisis termodinámico

Para predecir los posibles productos de reacción en los sistemas TiB_2/Al , $\text{TiB}_2/\text{Al-2Cu}$, $\text{TiB}_2/\text{Al-4Cu}$ y $\text{TiB}_2/\text{Al-8Cu}$, a las condiciones de temperatura y atmósfera de infiltración, se efectuó un estudio termodinámico en el equilibrio empleado el software *FactSage 7.0* [23].

Debido a que la atmósfera de sinterización e infiltración es argón de grado alta pureza (99.997%), y considerando que la diferencia al cien por ciento la constituyen trazas diversas, la máxima cantidad posible de oxígeno en la atmósfera es de 0.003%. Al conocer las dimensiones del tubo que constituye la cámara de reacción donde se efectúan la sinterización y la infiltración, se calcula que para ese volumen de trabajo, el aporte másico de O_2 es de 2.715×10^{-7} g.

Se efectuaron cálculos para la reacción de sinterización de la barra de 1.73 g de TiB_2 , la cual en la posibilidad de reaccionar con la atmósfera de trabajo (con 2.715×10^{-7} g de O_2) a la temperatura de 1250 °C, puede dar paso a la siguiente reacción:



De acuerdo a la reacción a las condiciones de temperatura y oxígeno presentes, en el equilibrio es factible la formación de trazas de las fases oxidadas Ti_3O_5 y B_2O_3 durante el sinterizado, de tal manera que el bulto del cerámico TiB_2 no se ve afectado. La Tabla 4.2 muestra los resultados numéricos de la reacción.

Tabla 4. 2 Reactivos y productos de la sinterización de TiB_2 calculados por FactSage

Preforma en verde	Preforma sinterizada
1.73 g TiB_2	1.73 g TiB_2
2.715×10^{-7} g O_2	2.7102×10^{-7} g Ti_3O_5
	2.5316×10^{-7} g B_2O_3

Relativo al proceso de infiltración por las aleaciones Al-Cu a 1000 °C en la misma atmósfera de argón (99.997%), y considerando que el sinterizado tiene una densificación del 50%, es decir, el 50% volumen restante es ocupado por porosidad y debe ser reemplazado por la matriz; a través de la densidad de las aleaciones y en el supuesto de que se logra el cien por ciento de infiltración, se calculó la masa que corresponde a cada aleación una vez infiltrada (Tabla 4.3).

Tabla 4. 3 Relación entre densidad y masa requerida para la infiltración de los compósitos.

Aleación	Densidad	Masa requerida	Masa de Al	Masa de Cu
Al	2.7 g/cm ³	1.16 g	1.16 g	0 g
Al-2Cu	2.8252 g/cm ³	1.21 g	1.1858 g	0.0242 g
Al-4Cu	2.9504 g/cm ³	2.53 g	2.4288 g	0.1012 g
Al-8Cu	3.2008 g/cm ³	2.74 g	2.5208 g	0.2192 g

De esta manera, los posibles productos de reacción en la infiltración de cada compósito, considerando que la preforma tiene la composición de la tabla 4.2, y que reacciona con las diferentes aleaciones, son los que se presentan en la Tabla 4.4. Este cálculo considera que la reacción ocurre a la máxima temperatura y los productos ahí mostrados son aquellos que subsisten a 1000°C.

Tabla 4. 4 Reactivos y productos presentes en la infiltración de los compósitos a 1000°C

Compósito	Reactivos	Productos
TiB ₂ /Al	1.73 g TiB ₂ 2.715x10 ⁻⁷ g O ₂ 1.16 g Al	1.73 g TiB ₂ 2.715x10 ⁻⁷ g O ₂ 1.16 g Al
TiB ₂ /Al-2%Cu	1.73 g TiB ₂ (1.1858 g Al 0.0242 g Cu) 2.715x10 ⁻⁷ g O ₂	1.73 g TiB ₂ 1.1774 g Al (líq.) 3.2607x10 ⁻² Al ₉ Cu ₁₁
TiB ₂ /Al-4%Cu	1.73 g TiB ₂ (2.4288 g Al 0.1012 g Cu) 2.715x10 ⁻⁷ g O ₂	1.73 g TiB ₂ 2.3936 g Al (líq.) 0.1363 g Al ₉ Cu ₁₁
TiB ₂ /Al-8%Cu	1.73 g TiB ₂ (2.5208 g Al 0.2192 g Cu) 2.715x10 ⁻⁷ g O ₂	1.73 g TiB ₂ 2.4447 g Al (líq.) 0.29535 g Al ₉ Cu ₁₁

De la tabla anterior se observa que a la temperatura de infiltración, en el compósito de TiB₂/Al no se presenta ningún producto de reacción, mientras que en los compósitos TiB₂/Al-2Cu, TiB₂/Al-4Cu y TiB₂/Al-8Cu, existe la formación del producto Al₉Cu₁₁ en diferentes cantidades. Sin embargo, simulando el enfriamiento de la barra infiltrada hasta temperatura ambiente, con la solidificación de la matriz infiltrada, este producto desaparece para generar precipitados del intermetálico Al₂Cu, como se muestra en la Tabla 4.5.

Tabla 4. 5 Reactivos y productos de solidificación de los compósitos enfriados de 1000 a 25°C

Compósito	Reactivos	Productos
TiB ₂ /Al	1.73 g TiB ₂ 2.715x10 ⁻⁷ g O ₂ 1.16 g de Al	1.73 g TiB ₂ 2.715x10 ⁻⁷ g O ₂ 1.16 g Al
TiB ₂ /Al-2%Cu	1.73 g TiB ₂ 1.1774 g Al (líquido) 3.2607x10 ⁻² Al ₉ Cu ₁₁	1.73 g TiB ₂ 1.1653 g Al 4.4750x10 ⁻² g Al ₂ Cu
TiB ₂ /Al-4%Cu	1.73 g TiB ₂ 2.3936 g Al (líq.) 0.1363 g Al ₉ Cu ₁₁	1.73 g TiB ₂ 2.3428 g Al 0.18711 g Al ₂ Cu
TiB ₂ /Al-8%Cu	1.73 g TiB ₂ 2.4447 g Al (líq.) 0.29535 g Al ₉ Cu ₁₁	1.73 g TiB ₂ 2.3347 g Al 0.40534 g Al ₂ Cu

4.6 Infiltración de los compósitos TiB₂/Al-Cu

El proceso de infiltración se llevó a cabo bajo una atmósfera dinámica de argón de grado alta pureza (99.997%) para evitar la oxidación de la matriz. La figura 4.12 presenta la microestructura característica de los cuatro compósitos infiltrados; se observa el incremento de la fase intermetálica Al₂Cu conforme incrementa el contenido de cobre en la aleación matriz. Las imágenes a menor magnificación presentan la distribución homogénea de las partículas de TiB₂ en la matriz; no hay formación de grandes cavidades ni segregación composicional en la matriz o discriminación de partículas por tamaños. La matriz es continua en el compósito y como se observa en las imágenes a mayor magnificación, existen pocos contactos entre partículas. Esta característica microestructural es importante, pues con tal arreglo la matriz distribuye mejor la carga al refuerzo, y mejoran las propiedades de transporte térmico y eléctrico.

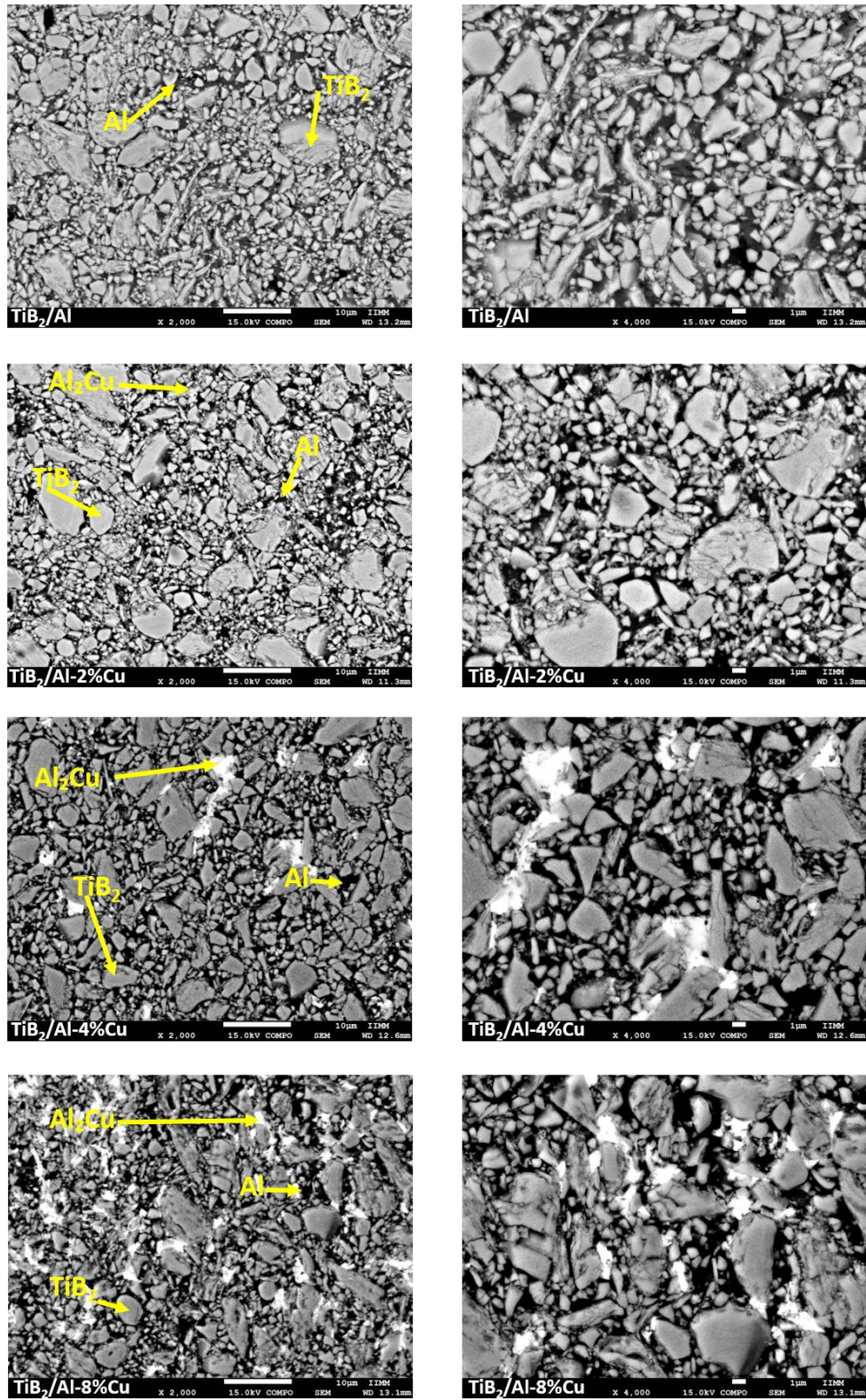


Figura 4. 12 Micrografías a 2000X (izquierda) y 4000X (derecha) de los compósitos TiB_2/Al , $TiB_2/Al-2\%Cu$, $Al-4\%Cu$ y $Al-8\%Cu$ en peso.

A efecto de conocer de la distribución del cobre en los compósitos, se efectuaron mapeos de composición para los elementos Al y Cu, como se muestra en la figura 4.13. Todas las zonas oscuras corresponden a la ubicación de las partículas de refuerzo TiB_2 . De manera general, es clara la mayor presencia de Cu en el compósito conforme incrementa su contenido en la aleación matriz. También se aprecia como tiende a concentrarse en algunas regiones donde corresponde la precipitación de la fase intermetálica Al_2Cu . La distribución casi homogénea de Al y Cu en el compósito, también corresponde al hecho de que no necesariamente el Cu pasa a formar parte de la fase intermetálica. Aun cuando la base de datos para el cálculo termodinámico realizado predice únicamente la presencia de Al y Al_2Cu , en las aleaciones Al-Cu, además de la fase que precipita, suele existir la fase continua de Al con Cu en solución. Es decir, la matriz del compósito además del intermetálico, está constituida por una solución sólida Al-Cu, recordando que el Al retiene en solución sólida hasta un 5.65% de Cu a la temperatura de 548 °C, con una solubilidad máxima de 0.5% de Cu en el Al a temperatura ambiente.

El estudio micro estructural se complementa con análisis por difracción de rayos-x de los compósitos, como se muestra en la en la Figura 4.14.

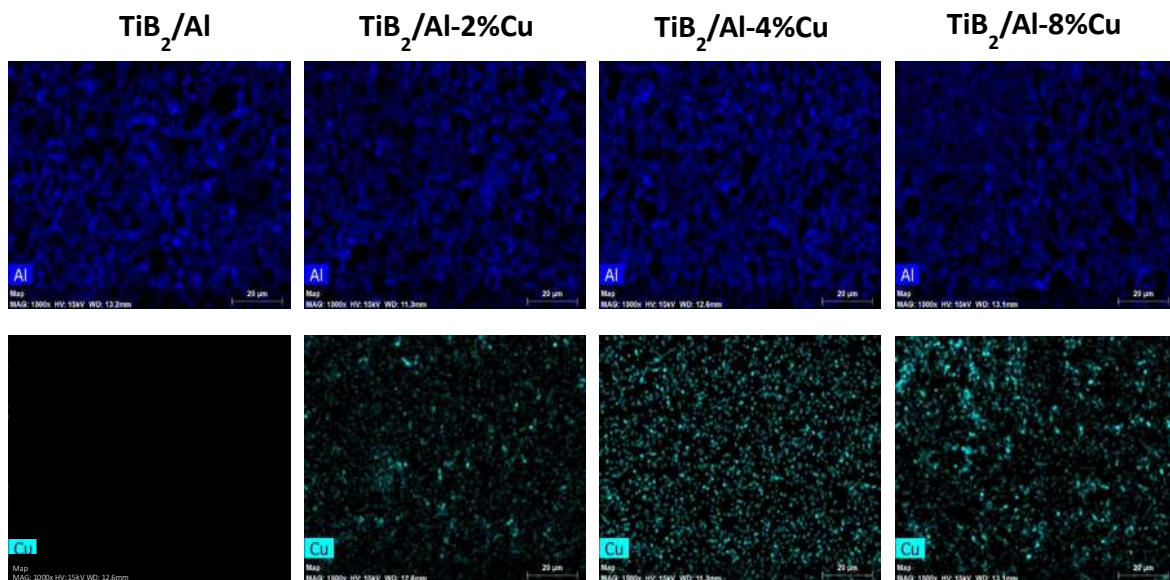


Figura 4. 13 Mapeo de distribución de los elementos Al y Cu a 1000X magnificaciones, para los compósitos TiB_2/Al , $\text{TiB}_2/\text{Al-2Cu}$, $\text{TiB}_2/\text{Al-4Cu}$ y $\text{TiB}_2/\text{Al-8Cu}$.

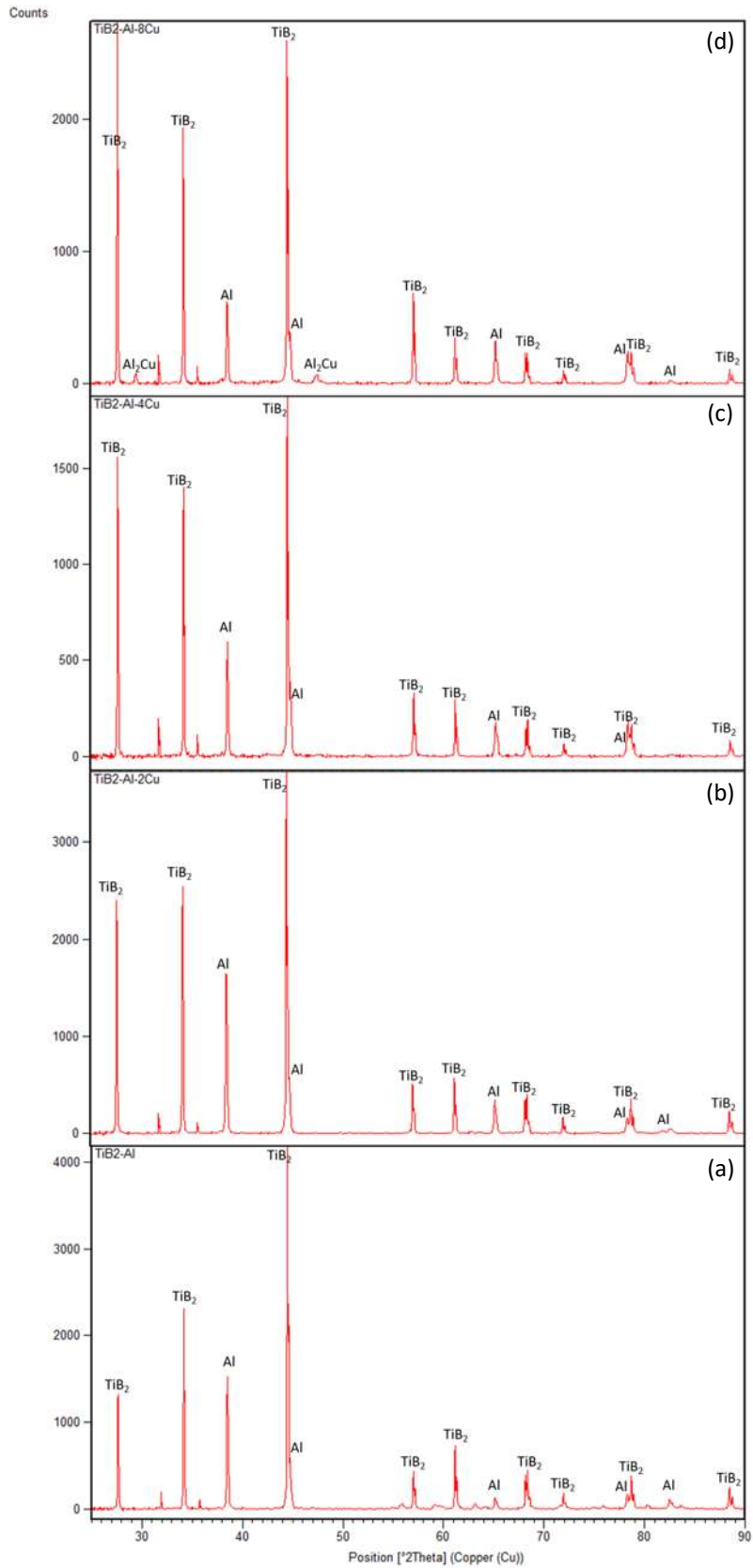


Figura 4. 14 Patrón de difracción de rayos-x de los compósitos infiltrados.

De los difractogramas se aprecia de manera clara las reflexiones características para el refuerzo TiB₂. No se observa algún pico característico para el elemento Cu puro, y los picos de Al se encuentran bien definidos. Por la precipitación del intermetálico Al₂Cu en los compósitos de matriz Al-Cu, y que se manifiesta de manera más clara en el compósito TiB₂/Al-8Cu, el Cu que solubiliza en la matriz de Al debe ser en mínima cantidad, que no se aprecia modificación en el ancho de los picos de Al.

4.7 Caracterización física de compósitos TiB₂/Al y TiB₂/Al-Cu

4.7.1 Densidad

La densidad real de los compósitos se determinó mediante el método de Arquímedes (ASTM C20-00), mientras que la densidad final teórica se obtuvo por medio de la regla de las mezclas. El Al es un metal ligero con una densidad de 2.7 g/cm³, el Cu tiene densidad de 8.9 g/cm³ y el TiB₂ de 4.5 g/cm³. La tabla 4.6 muestra la comparativa de ambos métodos, obteniendo compósitos con una densidad mayor al 97% en todos los casos. Esto se debe a la buena mojabilidad de la aleación matriz en el refuerzo cerámico, además del tamaño fino de los capilares porosos que activan el proceso capilar de infiltración espontánea del líquido metálico en la preforma porosa. Los compósitos presentan un valor de densidad moderadamente bajo, en beneficio de las propiedades específicas de los mismos, además que la porosidad residual cerrada es favorable en aplicaciones funcionales y estructurales.

Tabla 4. 6 Densidad de los compósitos TiB₂/Al, TiB₂/Al-2Cu y TiB₂/Al-8Cu.

Probeta	Teórico (g/cm ³)	Experimental (g/cm ³)	Porosidad (%)
TiB ₂ /Al	3.6	3.5	3.0
TiB ₂ /Al-2%Cu	3.7	3.6	2.4
TiB ₂ /Al-4%Cu	3.8	3.7	2.8
TiB ₂ /Al-8%Cu	3.9	3.8	2.6

4.7.2 Dureza

La dureza de los compósitos se determinó en la superficie de cortes transversales de las barras infiltradas. Se practicaron un mínimo de siete mediciones de Dureza Vickers por muestra, bajo la aplicación de 100 gramos de carga. La Tabla 4.7 presenta la dureza promedio para los compósitos fabricados.

Tabla 4. 7 Microdureza de los compósitos TiB₂/Al-Cu.

Compósito	TiB ₂ /Al	TiB ₂ /Al-2Cu	TiB ₂ /Al-4Cu	TiB ₂ /Al-8Cu
HV ₁₀₀	177.6 HV ₁₀₀	200.7 HV ₁₀₀	225.3 HV ₁₀₀	249.8 HV ₁₀₀

La figura 4.15 representa de manera gráfica los valores observados. El TiB₂ es un material altamente duro (2100 HV) [19], que si bien incrementa la dureza de la aleación monolítica, es claro que la dureza del compósito incrementa también con la adición de Cu, lo que se asocia a una mayor presencia de la fase dura Al₂Cu, en un mecanismo de auto endurecimiento que sucede in-situ por la dispersión del intermetálico en la matriz. En los valores extremos, el compósito con 8 por ciento de cobre, TiB₂/Al-8Cu, incrementa más de 40% la dureza respecto al compósito de matriz de aluminio puro TiB₂/Al. Aunque no es motivo de este estudio, los valores de dureza y estabilidad del compósito los hace convenientes para aplicaciones de desgaste abrasivo.

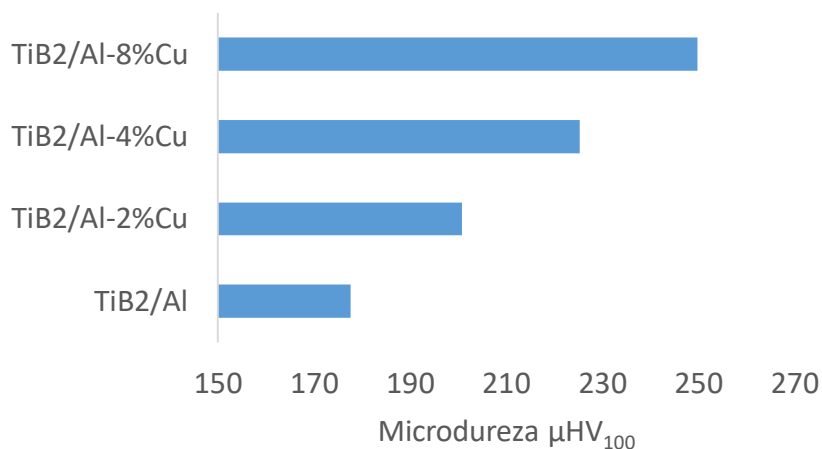


Figura 4. 15 Relación entre la microdureza de los compósitos de TiB₂.

4.7.3 Módulo de elasticidad

La adición del refuerzo cerámico genera que el módulo elástico de los compósitos aumente considerablemente. Por lo general, los materiales cerámicos presentan un módulo elástico mucho mayor a los metales, en este caso, el Al y Cu tienen módulos elásticos de 71 y 26.3 GPa, respectivamente, mientras que el módulo elástico del TiB_2 es de 574 GPa [10, 12]. La figura 4.16 presenta la predicción del módulo elástico de los compósitos aplicando los modelos de la regla de las mezclas y de Hashin-Shtrikman [20].

En el caso de la regla de las mezclas, el comportamiento del módulo elástico es lineal en todo el rango de composición estudiado; el comportamiento lineal se debe a que el modelo únicamente considera una relación directa de la contribución volumen de los componentes que conforman el compósito, ignorando otros factores como el tamaño y geometría de partículas, interfaces, y demás. De este modo, los valores experimentales distan mucho de los valores predichos.

La Tabla 4.8 presenta los valores experimentales de módulo elástico de los compósitos obtenidos por la técnica no-destrucciona con equipo GrindoSonic bajo la norma ASTM E1876-99 [22]. La misma tabla presenta los valores calculados por el modelo de Hashin-Sthrikman [20]. Primeramente, respecto a la conducta de la predicción por el modelo Hashin-Sthrikman, se observa que tiene un comportamiento distinto a la regla de las mezclas. El modelo Hashin-Sthrikman está basado en la micromecánica de materiales heterogéneos a nivel de sus constituyentes individuales; se basa en asumir una isotropía macroscópica y homogeneidad en el compósito; en este modelo la forma del material de relleno no es un factor limitante, su objetivo es establecer un límite superior e inferior para el compósito basándose en los principios generales de la elasticidad.

Comparando entre valores, de la Tabla 4.8 se observa que el modelo Hashin-Sthrikman ofrece una buena aproximación con los resultados experimentales para los cuatro compósitos. El valor predicho está de 9 a 13% por encima del valor experimental, lo que es una excelente aproximación para un modelo matemático-experimental. El módulo elástico de los compósitos de aleación Al-Cu es prácticamente el mismo, y su incremento respecto al

compósito con Al puro es marginal. En el rango estudiado, no existe efecto de la adición de Cu a la aleación en su propiedad de módulo de elasticidad.

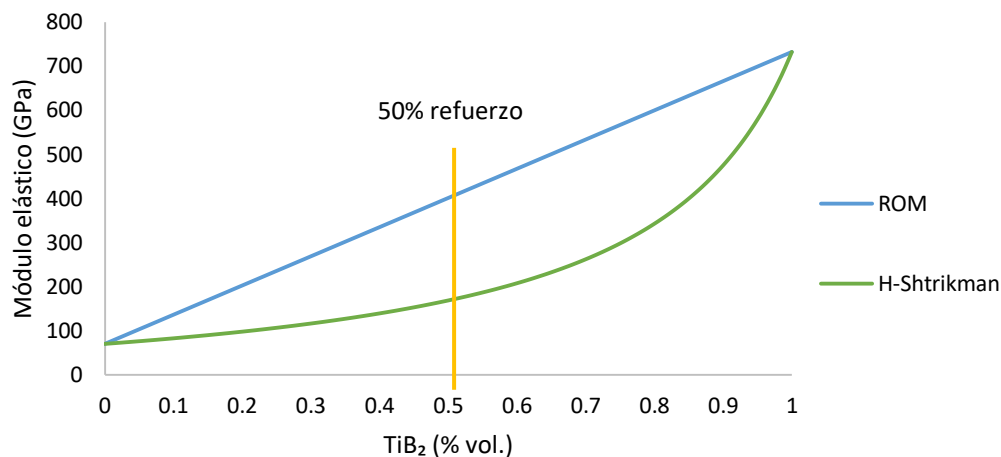


Figura 4. 16 Predicción teórica del módulo elástico de compósitos TiB₂/Al-Cu por los modelos de la regla de las mezclas y Hashin-Shtrikman [20], en función del contenido de refuerzo.

Tabla 4. 8 Relación del módulo elástico para los compósitos TiB₂/Al-Cu.

Compósito	E, teórico (GPa)	E, experimental (GPa)
TiB ₂ /Al	234	206
TiB ₂ /Al-2Cu	235	215
TiB ₂ /Al-4Cu	235	215
TiB ₂ /Al-8Cu	237	216

4.7.4 Coeficiente de expansión térmica

El coeficiente de expansión térmica es el cambio porcentual de la longitud que presenta un sólido para un incremento de temperatura determinado. Los materiales metálicos presentan un CET mayor que los cerámicos, tal es el caso de los materiales precursores de los compósitos fabricados; el Al y Cu tienen un CET de 24×10^{-6} y $17 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, respectivamente, mientras que el CET del TiB₂ es de $6.9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [10, 12]. Es de esperarse que la adición de

la fase TiB_2 a las aleaciones Al-Cu reduzca la expansión térmica de los compósitos; al combinar estos materiales para la fabricación de compósitos $TiB_2/Al-Cu$, las partículas dispersas del TiB_2 limitan el desplazamiento longitudinal de la matriz metálica, por lo que se justifican valores intermedios entre ambos materiales.

La literatura propone diversos modelos teóricos para predecir el comportamiento del CET en materiales compósitos. Por lo general, estos modelos consideran una distribución homogénea tanto del refuerzo como de la matriz. En particular, para este trabajo se utilizaron los modelos de la regla de las mezclas y el de Kerner [18]. La figura 4.17 presenta la representación gráfica de ambos modelos para el caso del compósito $TiB_2/Al-4Cu$. Nuevamente se observa la conducta lineal del modelo de las mezclas, y un comportamiento del modelo de Kerner que debiera ser más próximo al resultado experimental.

La figura 4.18 muestra las curvas experimentales de dilatación térmica para los diferentes compósitos en el rango de 25 a 350°C. La linealidad del cambio $\Delta L/L_0$ con la temperatura es evidente, por lo que se calculó un solo valor de CET para este rango de temperatura. Se aprecia una mínima desviación entre las pendientes, por lo que se espera que los valores experimentales del CET entre compósitos sean similares, como se comprueba con los datos de la Tabla 4.9.

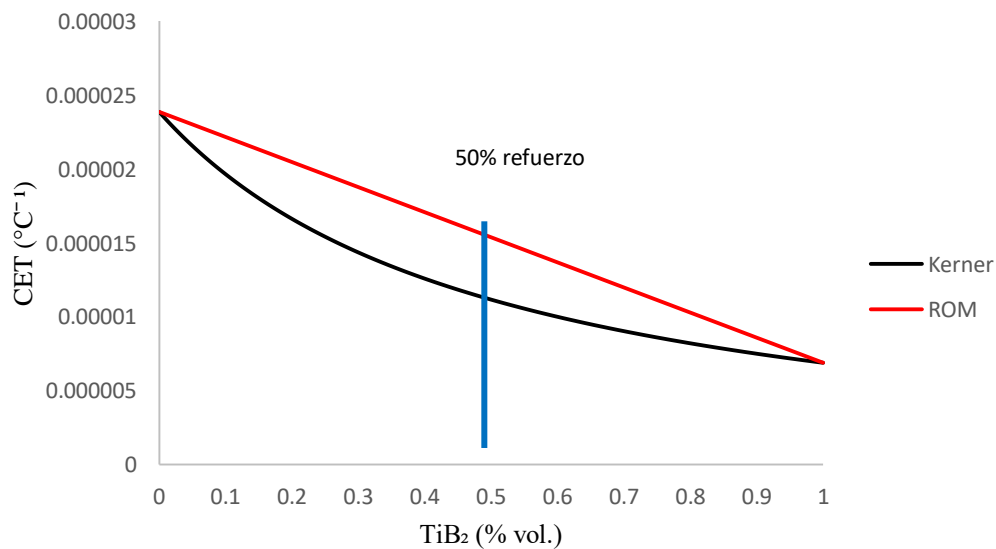


Figura 4. 17 Predicción teórica del CET por Kerner [18] y regla de las mezclas en función del refuerzo compuesto $TiB_2/Al-4Cu$.

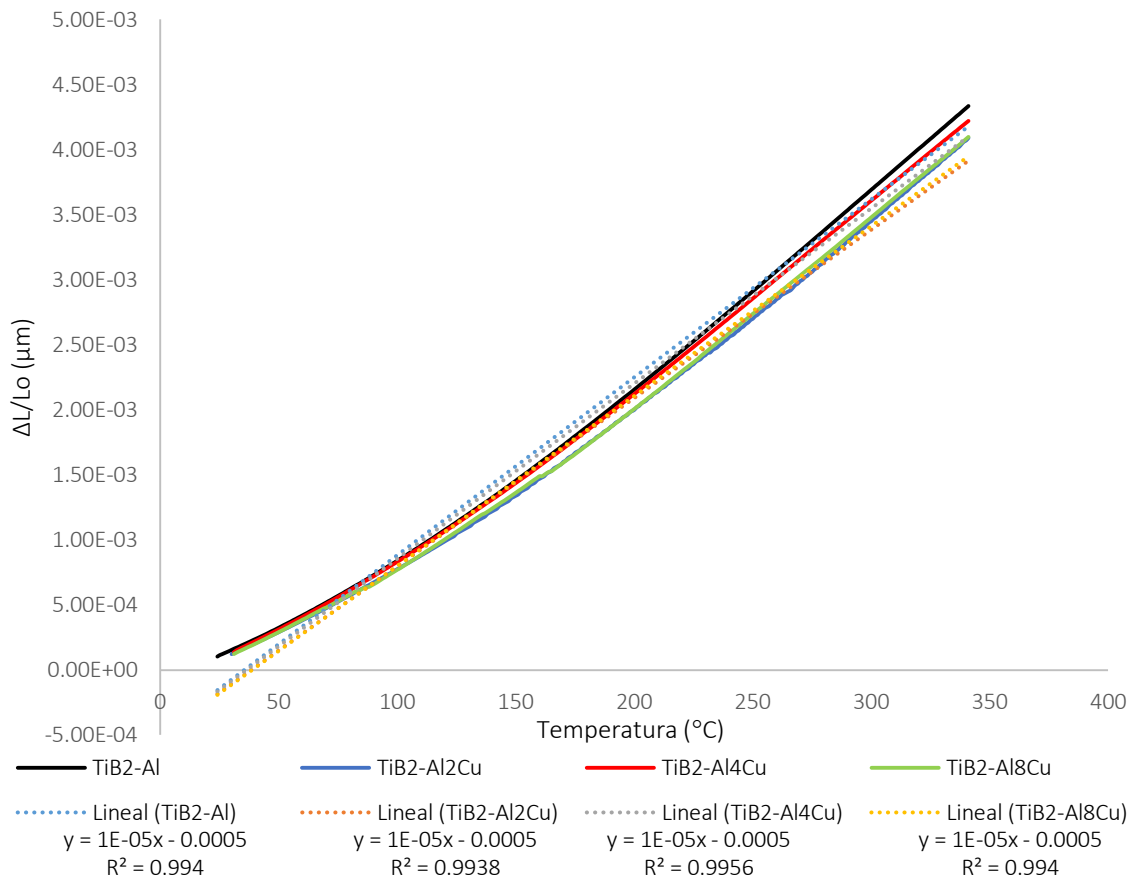


Figura 4. 18 Datos experimentales del CET de los compósitos TiB₂/Al-Cu.

Al comparar los valores experimentales de CET, al igual que sucede con el módulo elástico, es claro que no hay diferencia marcada entre las muestras por efecto del contenido de cobre en la matriz. El propio valor evaluado a través del modelo de Kerner es prácticamente el mismo entre muestras. Esto indica que por un lado, el cambio en la dilatación térmica de las aleaciones Al-Cu es prácticamente insensible en el rango de 0-8% peso de cobre. Por otro lado, al ser los presentes compósitos constantes en su contenido cerámico, es claro que es la fase de menor dilatación térmica, en este caso el relleno de TiB₂, quien determina la dilatación del material compósito.

Tabla 4. 9 CET teórico y experimental para los compósitos TiB₂/Al-Cu.

Compósito	CET Kerner (°C ⁻¹)	CET Experimental (°C ⁻¹)
TiB ₂ /Al	11.379 x 10 ⁻⁶	13.4 x 10 ⁻⁶
TiB ₂ /Al-2%Cu	11.378 x 10 ⁻⁶	12.8 x 10 ⁻⁶
TiB ₂ /Al-4%Cu	11.364 x 10 ⁻⁶	13.2 x 10 ⁻⁶
TiB ₂ /Al-8%Cu	11.335 x 10 ⁻⁶	12.8 x 10 ⁻⁶

4.7.5 Conductividad térmica

Debido a limitaciones técnicas no fue posible determinar experimentalmente la conductividad térmica de los compósitos. Sin embargo, se aplicaron los modelos de Johnson, Rayleigh y Maxwell en la estimación de esta propiedad, valores mostrados gráficamente en la figura 4.19. Es clara la diferencia entre estimaciones para los diferentes modelos, así como la reducción de la conductividad térmica con la adición de TiB₂ debido a la diferencia de conductividad entre los constituyentes matriz y refuerzo. De acuerdo a las predicciones de los diferentes modelos, la conductividad térmica de los compósitos debe estar entre 96 y 160 W/mK. El gráfico de la figura 4.19 está hecho para el compósito TiB₂/Al-4%Cu.

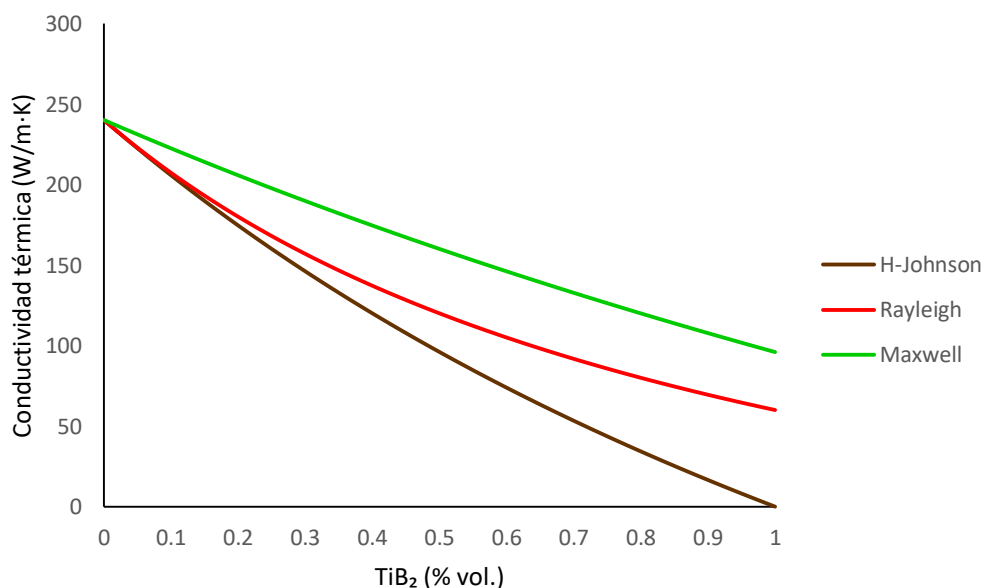


Figura 4. 19 Predicción teórica de la conductividad térmica para el compósito TiB₂/Al-4%Cu.

5. Conclusiones

- Se logró con éxito la síntesis de los compósitos TiB_2/Al , $\text{TiB}_2/\text{Al-2Cu}$, $\text{TiB}_2/\text{Al-4Cu}$ y $\text{TiB}_2/\text{Al-8Cu}$ por el método de infiltración capilar, obteniendo porosidades residuales menores al 3%, lo que beneficia la conducta mecánica y funcional de los compósitos.
- Ensayos de compresibilidad permitieron determinar la presión óptima a aplicar en la obtención de preformados en verde con 50% de porosidad. Se encontró que con la aplicación de una presión de compactación de 73.9 MPa, a través de un mecanismo de reacomodo y fragmentación parcial de partículas bajo carga axial, se logran cuerpos en verde, que una vez presinterizados, tienen canales porosos interconectados con un ancho de poro menor a 3 micras, lo que beneficia el ascenso capilar del metal líquido.
- Un estudio termodinámico de factibilidad de productos de reacción, simulando las condiciones de temperatura y atmósfera de presinterizado e infiltración, indica el incremento de formación del intermetálico Al_2Cu con el contenido de cobre en la aleación.
- La atmósfera de trabajo dinámica de argón de alta pureza garantiza el buen mojado del Al y aleaciones Al-Cu con las partículas de TiB_2 en la preparación de los compósitos TiB_2/Al y $\text{TiB}_2/\text{Al-Cu}$.
- La dureza de los compósitos es mayor en más de 1000% respecto de la matriz de aluminio puro. Se encontró que la dureza es altamente sensible a la composición de la matriz, incrementando hasta en un 40% en los valores extremos de TiB_2/Al a $\text{TiB}_2/\text{Al-8Cu}$ por la precipitación del intermetálico duro Al_2Cu .

- El módulo elástico de los compósitos resultó casi invariable respecto de la composición de la matriz, pero es mayor en un 200% que aquel del aluminio puro, por la presencia y contribución del refuerzo TiB_2 .
- El coeficiente de expansión térmico experimental de los compósitos mostró poco efecto con la composición de la matriz, sin embargo, se logra una reducción aproximada al 50% respecto del aluminio puro, con valores CET de $\sim 13 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.
- El valor experimental del CET y los valores predichos de conductividad térmica por modelos teóricos, indican el potencial de los presentes compósitos $\text{TiB}_2/\text{Al-Cu}$ a ser empleados en aplicaciones de disipación térmica. Para ello, es recomendable concluir su caracterización termofísica por medición experimental de conductividad térmica y eléctrica.

Referencias

- [1] MIRACLE D B. Metal matrix composites – From science to technological significance. *Composites Science and Technology*. 65(15–16), 2526-2540, 2005.
- [2] AGARWAL A, DAHOTRE N B. Synthesis of Boride Coating on Steel using High Energy Density Processes: Comparative Study of Evolution of Microstructure. *Materials Characterization*. 42(1), 31-44, 1999.
- [3] WU J, ZHANG H, ZHANG Y, LI J, WANG X. Effect of copper content on the thermal conductivity and thermal expansion of Al–Cu/diamond composites. *Materials & Design*. 39(0), 87-92, 2012.
- [4] CHAWLA K K, CHAWLA N. *Metal matrix composites*. USA. 2006.
- [5] SMITH A V, CHUNG D D L. Titanium diboride particle-reinforced aluminium with high wear resistance. *Journal of Materials Science*. 31(5961-5973), 1996.
- [6] ZHANG X, HONG C, HAN J, ZHANG H. Microstructure and mechanical properties of TiB₂/(Cu, Ni) interpenetrating phase composites. *Scripta Materialia*. 55(6), 565-568, 2006.
- [7] XIE F, XUE Z-H. Characterizing an in Situ TiB₂ Particulates Reinforced Aluminium- based Composite and its Heat Treatment. *Physics Procedia*. 50(13-18), 2013.
- [8] JAMES S J, VENKATESAN K, KUPPAN P, RAMANUJAM R. Comparative Study of Composites Reinforced With SiC and TiB₂. *Procedia Engineering*. 97(0), 1012-1017, 2014.
- [9] RAJU G B, BASU B, SURI A K. Thermal and electrical properties of TiB₂–MoSi₂. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 28(2), 174-179, 2010.
- [10] MUNRO R G. Material properties of titanium diboride. *J Res Natl Inst Stand Technol* 2000;105(5):709–20.
- [11] S.C. TJONG, K.C. LAU. Properties and abrasive wear of TiB₂/Al-4%Cu composites produced by hot isostatic pressing. *Composites Science and Technology* 59 (2005-2013) 2013.

- [12] CHEN G Q, XIU Z Y, MENG S H, WU G H, ZHU D Z. Fabrication and thermophysical properties of TiB₂/Cu composites for electronic packaging applications. *Trans. Nonferros Met. Soc. China* 19 (448-452) 2009.
- [13] TEKCE H S. Effect of particle shape on thermal conductivity of copper reinforced polymer composites [J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2007, 26(1): 113–121.
- [14] MOLINA J M, NARCISO J, WEBER L. Thermal conductivity of Al-SiC composites with monomodal and bimodal particle size distribution. *Mater Sci Eng A*, 2008, 480(1/2): 483–488
- [15] WEBER L, TAVANGAR R. On the influence of active element content on the thermal conductivity and thermal expansion of Cu-X (X=Cr, B) diamond composites. *Scripta Materialia*, 2007, 57(11): 988–991.
- [16] RHEE S K. Wetting of Ceramics by Liquid Aluminum. Research Laboratories, The Bendix Corporation (386-389), 1970.
- [17] PASSERONE A, MUOLO M L, PASSERONE D. Wetting of Group IV diborides by liquid metals. *Journal Materials Science*. 41(5088-5098), 2006.
- [18] KERNER E H L. *Process Physic Society*. 69B(808), 1946.
- [19] COUTURIER R, DUCRET D, MERLE P, DISSON J P, JOUBERT P. Elaboration and characterization of a metal matrix composite: Al/AlN. *Journal of the European Ceramic Society*. 17(15–16), 1861-1866, 1997.
- [20] ZHANG L, QU X H, HE X B, DUAN B H, REN S B, QIN M L. Thermo-physical and mechanical properties of high volume fraction SiCp/Cu composites prepared by pressureless infiltration. *Materials Science and Engineering: A*. 489(1–2), 285-293, 2008.
- [21] ASTM C20-00. Standard Test Method for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity and Bulk Density by Boiling Water.; 2015.
- [22] ASTM E1876 - 99. Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration.; 2001.
- [23] C. W. Bale, A. D. Pelton, W. T. Thompson and G. Eriksson: FactSage 7.0.

Anexo 1

I. Name and formula

Reference code: 00-035-0741
PDF index name: Boron Titanium
Empirical formula: B_2Ti
Chemical formula: TiB_2

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
Space group: P6/mmm
Space group number: 191

a (Å): 3.0303
b (Å): 3.0303
c (Å): 3.2295
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 120.0000

Calculated density (g/cm³): 4.49
Volume of cell (10⁶ pm³): 25.68
Z: 1.00

RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Alloy, metal or intermetallic
Common Phase
Forensic
NBS pattern
Quality: Star (S)

Comments

Color: Dark gray
Sample source: The sample was obtained from CERAC, Incorporated, Milwaukee, Wisconsin, USA.
Additional pattern: To replace 00-008-0121.
Temperature: The temperature of data collection was approximately 25 C.

References

Primary reference:

Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 21, 125, (1985)

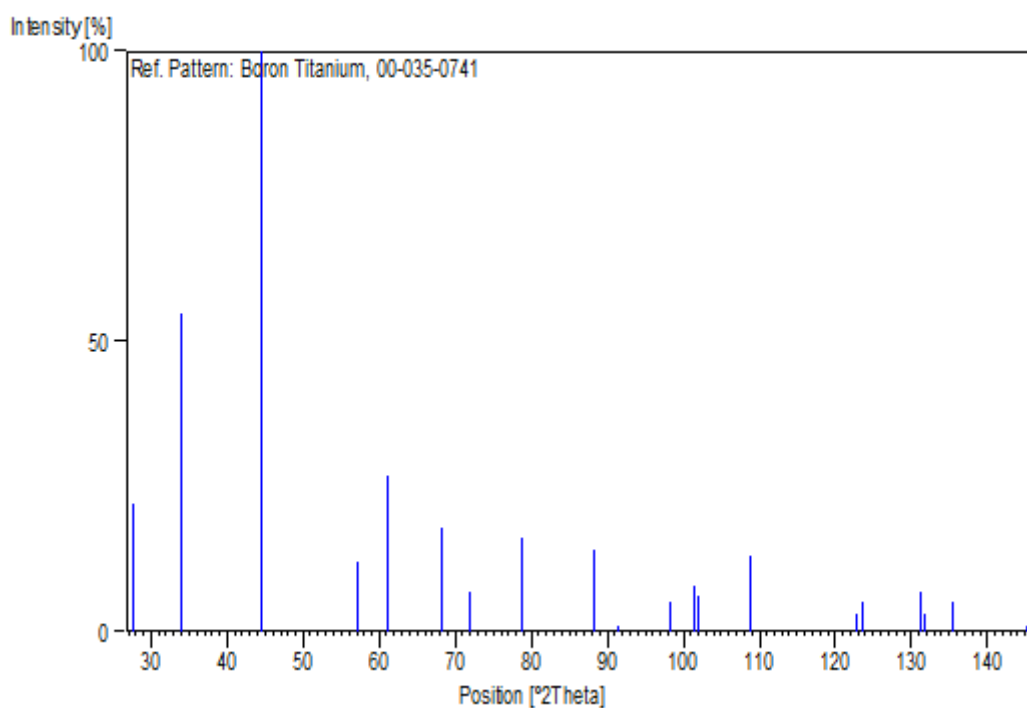
Structure:

Norton, J. et al., *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.*, **185**, 749, (1949)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	1	3.22954	27.598	22.0
2	1	0	0	2.62469	34.133	55.0
3	1	0	1	2.03703	44.438	100.0
4	0	0	2	1.61455	56.992	12.0
5	1	1	0	1.51534	61.106	27.0
6	1	0	2	1.37514	68.134	16.0
7	1	1	1	1.37170	68.328	18.0
8	2	0	0	1.31217	71.895	7.0
9	2	0	1	1.21563	78.642	16.0
10	1	1	2	1.10490	88.400	14.0
11	0	0	3	1.07660	91.367	1.0
12	2	0	2	1.01833	98.302	5.0
13	1	0	3	0.99589	101.334	8.0
14	2	1	0	0.99193	101.895	6.0
15	2	1	1	0.94821	108.656	13.0
16	1	1	3	0.87753	122.757	3.0
17	3	0	0	0.87472	123.436	5.0
18	2	1	2	0.84523	131.386	7.0
19	3	0	1	0.84437	131.644	3.0
20	2	0	3	0.83229	135.492	5.0
21	0	0	4	0.80739	145.132	1.0

Stick Pattern



II. Name and formula

Reference code: 01-089-2769

ICSD name: Aluminum

Empirical formula: Al

Chemical formula: Al

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
 Space group: Fm-3m
 Space group number: 225

a (Å): 4.0497
 b (Å): 4.0497
 c (Å): 4.0497
 Alpha (°): 90.0000
 Beta (°): 90.0000
 Gamma (°): 90.0000

Calculated density (g/cm³): 2.70
 Measured density (g/cm³): 2.70
 Volume of cell (10⁶ pm³): 66.42
 Z: 4.00

RIR: 4.10

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Alloy, metal or intermetallic
ICSD Pattern
Quality: Calculated (C)

Comments

Additional pattern: See PDF 01-085-1327.
ICSD collection code: 043423
Test from ICSD: No R value given.
At least one TF missing.

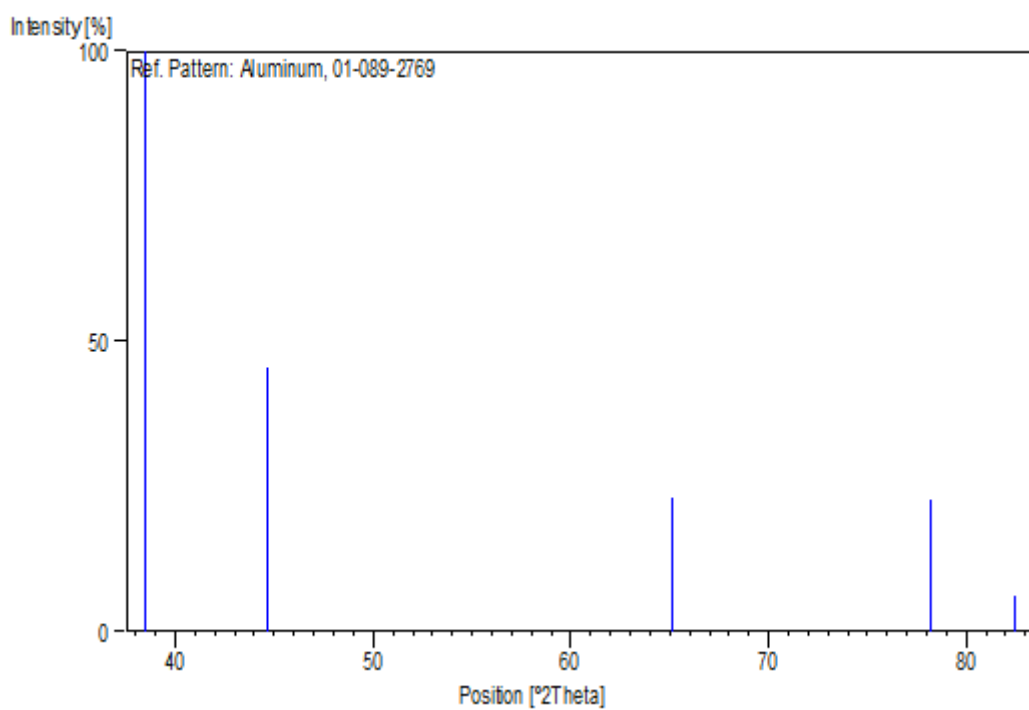
References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*
Structure: Cooper, A.S., *Acta Crystallogr.*, **15**, 578, (1962)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	2.33813	38.471	100.0
2	2	0	0	2.02488	44.719	45.4
3	2	2	0	1.43180	65.094	22.9
4	3	1	1	1.22105	78.226	22.6
5	2	2	2	1.16906	82.433	6.2

Stick Pattern



III. Name and formula

Reference code: 01-089-1980

Mineral name: Khatyrkite, syn
Common name: Aluminium copper
ICSD name: Aluminum Copper

Empirical formula: Al_2Cu
Chemical formula: Al_2Cu

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
Space group: I4/mcm
Space group number: 140

a (Å): 6.0670
b (Å): 6.0670
c (Å): 4.8770
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000

Calculated density (g/cm³): 4.35
Volume of cell (10⁶ pm³): 179.51
Z: 4.00

RIR: 2.71

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Mineral
Alloy, metal or intermetallic
ICSD Pattern

Quality: Calculated (C)

Comments

Additional pattern: See PDF 01-089-1981 and PDF 03-065-2695.
ICSD collection code: 042517
Test from ICSD: At least one TF missing.

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*
Structure: Meetsma, A., de-Boer, J.L., van-Smaalen, S., *J. Solid State Chem.*, **83**, 370, (1989)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	4.29002	20.688	100.0
2	2	0	0	3.03350	29.421	28.5
3	0	0	2	2.43850	36.829	0.4
4	2	1	1	2.37102	37.917	54.4
5	2	2	0	2.14501	42.091	28.4
6	1	1	2	2.11996	42.613	65.4
7	3	1	0	1.91855	47.344	61.1
8	2	0	2	1.90057	47.820	50.7
9	2	2	2	1.61057	57.146	9.7
10	3	2	1	1.59067	57.928	0.5
11	4	0	0	1.51675	61.043	0.8
12	3	1	2	1.50782	61.444	5.0
13	3	3	0	1.43001	65.186	0.1
14	4	1	1	1.40874	66.296	4.8
15	2	1	3	1.39451	67.061	7.1
16	4	2	0	1.35662	69.195	9.4
17	4	0	2	1.28793	73.467	12.5
18	3	3	2	1.23354	77.286	14.0
19	0	0	4	1.21925	78.363	3.5
20	5	1	0	1.18984	80.691	2.4
21	4	2	2	1.18551	81.047	3.5
22	4	3	1	1.17750	81.715	0.1
23	1	1	4	1.17280	82.113	1.5
24	3	2	3	1.16916	82.424	0.8
25	2	0	4	1.13129	85.829	0.9
26	5	2	1	1.09771	89.133	3.2
27	4	1	3	1.09093	89.836	1.6

Stick Pattern

