



Universidad Michoacana de San
Nicolás de Hidalgo



Instituto de Investigación en Metalurgia y
Materiales

**PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ENSAMBLES
HÍBRIDOS DE UN MATERIAL COMPUESTO DE AlN-
MgAZ91E**

TESIS

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

PRESENTA

Ing. Estefania Ortega Silva

ASESOR

Dr. José Lemus Ruiz

Morelia, Mich. México

Agosto 2016



A mi familia y amigos.



AGRADECIMIENTOS

Al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales en donde fue desarrollado el proyecto en su totalidad, así como al Dr. José Lemus Ruiz asesor y titular de la investigación, al personal técnico y comité tutorial por su valiosa participación en el desarrollo y conclusión de ésta etapa de desarrollo profesional.

Mi reconocimiento a mi familia, por su apoyo incondicional y ánimo para concluir cada etapa que se inicia, en especial a mis padres, ya que sin su esfuerzo no hubiera sido posible para mi llegar a donde estoy en este momento.

A mis amigos, sobre todo a aquellos con los que hemos estado juntos desde la etapa de licenciatura y a los que conocí en esta etapa de postgrado, hemos ido avanzando juntos desde hace ya seis años y espero que esa relación nunca termine ni se vea afectada por las nuevas rutas que cada uno de nosotros tomaremos.

Un reconocimiento especial a la Dra. Azucena Arellano cuya participación y orientación en este proyecto fue muy importante para lograr su conclusión.

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| RESUMEN | 10 |
| ABSTRACT | 11 |
| INTRODUCCIÓN | 12 |
| OBJETIVOS | 17 |
| Objetivo general | 17 |
| Objetivos específicos | 17 |
| JUSTIFICACIÓN | 17 |
| HIPÓTESIS | 18 |
| 1. CAPÍTULO 1 | 19 |
| 1.1 Compuestos de matriz metálica (CMM) | 20 |
| 1.2 Métodos de procesamiento de los CMM | 21 |
| 1.3 Infiltración | 22 |
| 1.3.1 Infiltración no asistida | 23 |
| 1.3.2 Aspectos sobre mojabilidad | 29 |
| 1.4 Uniones | 31 |
| 1.5 Técnicas de unión de materiales | 32 |
| 1.6 Procesos de unión en fase líquida | 33 |
| 1.6.1 Fase líquida transitoria | 33 |
| 1.6.2 Brazing y Soldering | 34 |
| 1.7 Procesos de unión en estado sólido | 42 |
| 1.7.1 Soldadura de fase sólida por deformación plástica | 42 |
| 1.7.2 Soldadura por difusión en fase sólida | 43 |
| 2. CAPÍTULO 2 | 46 |
| 2.1 Infiltración | 49 |
| 2.2 Unión de ensambles CMM/Metal | 50 |
| 2.3 Densidad de Arquímedes (verdadera) | 51 |
| 2.4 Distribución de Tamaño de Partícula (DTP) | 52 |
| 2.5 Difracción de Rayos X (DRX) | 52 |
| 2.6 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) | 53 |
| 2.7 Dilatometría | 54 |

| | | |
|---------|--|-----|
| 2.8 | Dureza Vickers (HV) | 54 |
| 3 | CAPÍTULO 3 | 56 |
| 3.1 | Materias primas para la infiltración del CMM | 57 |
| 3.1.1 | Polvos cerámicos de AlN..... | 57 |
| 3.1.2 | Aleación de MgAZ91E..... | 64 |
| 3.2 | Producción del material compuesto por infiltración..... | 67 |
| 3.2.1 | Difracción de Rayos X (DRX)..... | 67 |
| 3.2.2 | Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)..... | 69 |
| 3.3 | Producción de uniones híbridas | 75 |
| 3.3.1 | Unión por difusión en estado sólido AlN-MgAZ91E / MgAZ91E..... | 75 |
| 3.3.1.1 | Difracción de Rayos X (DRX) de la unión AlN-MgAZ91E / MgAZ91E. .. | 77 |
| 3.3.1.2 | Caracterización interfacial de la unión AlN-MgAZ91E / MgAZ91E..... | 79 |
| 3.3.2 | Unión por difusión en estado sólido AlN-MgAZ91E / Ti..... | 86 |
| 3.3.2.1 | Difracción de Rayos X (DRX) de la unión AlN-MgAZ91E / Ti..... | 88 |
| 3.3.2.2 | Caracterización interfacial de la unión AlN-MgAZ91E / Ti..... | 89 |
| 3.3.3 | Influencia del tiempo de permanencia sobre la microestructura del CMM de unión. 93 | |
| 4 | CAPÍTULO 4 | 99 |
| | CONCLUSIONES..... | 100 |
| | REFERENCIAS | 101 |
| | ANEXOS | 107 |
| A. | Prensado uniaxial..... | 107 |
| B. | Densidad de Arquímedes (verdadera)..... | 108 |
| C. | Ensayo de Dureza Vickers (HV) | 109 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1.1 Métodos de procesamiento de compuestos metal/cerámico [1]..... | 21 |
| Figura 1.2 Representación esquemática del método de procesamiento por infiltración, (a) Infiltración asistida por presión o vacío, (b) Infiltración no asistida [18]..... | 23 |
| Figura 1.3 Representación esquemática que muestra como sube el líquido en un canal capilar formado entre partículas de un cuerpo poroso [23]..... | 24 |
| Figura 1.4 Micrografía y DRX del CMM AZ91E/AlN [21]. | 26 |
| Figura 1.5. Imagen obtenida por MET y EDS del compuesto AZ91E/AlN donde se aprecia la formación de algunos precipitados de a)Mg ₂ Al ₃ y b)MgO [21]. | 27 |
| Figura 1.6 Micrografía y patrones de mapeo del CMM en verde infiltrado AlN- MgAZ91E y DRX del mismo compuesto [25]..... | 28 |
| Figura 1.7 Configuraciones de la gota estática para las situaciones en que el líquido moja el sólido, (a) y el líquido no moja al sólido, (b) [17]. | 31 |
| Figura 1.8 Clasificación básica de los tipos de uniones para materiales disímiles. | 33 |
| Figura 1.9 Modelo y microestructura de la unión con brazing Sn-30Zn, apreciando la zona de fractura influenciada por el contenido de Zn. a) Microestructura de la región central de la unión Mg/Sn-30Zn/Al. b) Microestructura de la zona de brazing cercana al metal base Al [32]..... | 35 |
| Figura 1.10 a)Estudio por DRX para la unión realizada a 15min y micrografías de unión por brazing para b) 5min y c) 15min [34]. | 37 |
| Figura 1.11 Superficie de la fractura de la región unida al acero por brazing, a) 5 minutos, b) 10 minutos y c) 15 minutos [34]. | 38 |
| Figura 1.12 Micrografía y perfilometría de Si ₃ N ₄ /Cu-Ga-Ti/Si ₃ N ₄ [39]..... | 39 |
| Figura 1.13 Gráfico comparativo de la presión parcial de N ₂ calculada como función de las temperaturas de disociación para Si ₃ N ₄ , BN, AlN y TiN [6]..... | 40 |
| Figura 1.14 Esquema ilustrativo de los diferentes defectos en uniones metal-cerámico [33]..... | 41 |
| Figura 1.15 Propiedades mecánicas de Al/SiCp-MMC contra SiCp en porcentaje en volumen [40]..... | 42 |
| Figura 1.16 Sección transversal de la interfase observada en las muestras de WC-Co/Ni producida a a)980 °C por 5 minutos, b) 980 °C por 25 minutos y c) 1100°C por 5 minutos [44]..... | 45 |
| Figura 2.1 Diagrama del desarrollo experimental. | 48 |
| Figura 2.2 Ciclo térmico de infiltración en atmósfera de Ar a 850 °C por 12 minutos de permanencia..... | 49 |
| Figura 2.3 3 Acomodo de preformas de AlN con la aleación Mg-AZ91E para el proceso de infiltración..... | 49 |
| Figura 2.4 Montaje de los materiales para la etapa de unión. | 50 |
| Figura 2.5 Ciclo térmico de las uniones por difusión en estado sólido. | 51 |
| Figura 2.6 Equipo de distribución de tamaño de partícula. | 52 |
| Figura 2.7 Equipos utilizados para microscopía electrónica de barrido..... | 53 |
| Figura 2.8 Dilatómetro vertical marca LINSEIS..... | 54 |

| | |
|--|----|
| Figura 2.9 Durómetro Vickers marca NANOVEA para dureza y tenacidad a la fractura. | 55 |
| Figura 3.1 Difractograma del polvo de AlN calentado a 1500° a 20 °C/min con un tiempo de residencia de 30 minutos en aire. | 58 |
| Figura 3.2 Micrografía a 5000x de la muestra calentada convencionalmente de AlN a 1500 °C. | 59 |
| Figura 3.3 Posiciones atómicas del Al-N-O durante la oxidación [46]. | 60 |
| Figura 3.4 Gráfica de dilatometría para el polvo cerámico de AlN (7-10 µm) calentado a 1500° a 20 °C/min con un tiempo de residencia de 30 minutos en aire. | 61 |
| Figura 3.5 a) Módulo de Young para los CMM de AlN-MgAZ91E reforzados con diferentes tamaños de partícula y su comparativa con la matriz del compuesto. b) Microdureza Vickers para los mismos compuestos AlN-MgAZ91E y su comparativa con los materiales monolíticos que los conforman [25]. Se resaltan los valores del compuesto más elevados. | 62 |
| Figura 3.6 Distribución de tamaño de partícula para la muestra en polvo de AlN y su respectiva micrografía obtenida en SEM a 5000x. | 63 |
| Figura 3.7 Difractograma de los polvos de AlN de tamaño de partícula de 7-10µm mostrando la fase pura del nitruro y sus respectivos planos principales. | 63 |
| Figura 3.8 Diagrama binario de fases Mg-Al, se resalta la zona donde se encuentra la aleación MgAZ91E [51]. | 64 |
| Figura 3.9 Micrografía a 250x de la aleación de MgAZ91E, se observa indentación provocada por la prueba de dureza HV y la presencia de la solución sólida $\gamma\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ (zona 1) característica de esta aleación. | 65 |
| Figura 3.10 Difractograma de la aleación de MgAZ91E. | 66 |
| Figura 3.11 Difractograma del compuesto infiltrado por la aleación de MgAZ91E. | 68 |
| Figura 3.12 Micrografías del CMM infiltrado por la aleación MgAZ91E calentado a 850 °C por un tiempo de permanencia de 12 minutos; a) vista a 1000x muestra la morfología y distribución de las partículas dentro de la matriz, b) vista a 5000x donde se aprecia a mayor detalle la interfase formada entre refuerzo (1) y matriz (2). | 69 |
| Figura 3.13 Mapeo cualitativo de la muestra infiltrada a 850 °C, se muestran los contrastes por colores entre los diferentes elementos presentes. | 70 |
| Figura 3.14 Análisis por EDS para las diferentes zonas presentes en el CMM de AlN-MgAZ91E de la Figura 3.12a. | 71 |
| Figura 3.15 Gráfica de la relación de Dureza Vickers (GPa) contra Densidad Relativa a los diferentes compuestos fabricados. | 73 |
| Figura 3.16 Gráfica de la relación de Dureza / Densidad Relativa / Tamaño de partícula a las diferentes preformas de CMM. | 74 |
| Figura 3.17 Difractograma de la unión por difusión en estado sólido CMM/MgAZ91E a 600 °C por 5 horas de permanencia en atmósfera de Ar. | 77 |
| Figura 3.18 Micrografía a 250x de la zona de unión entre AlN-MgAZ91E/MgAZ91E a 600 °C a 5 horas de permanencia en atmósfera de Ar. | 79 |

| | |
|--|-----|
| Figura 3.19 Micrografía a 500x de la unión AlN-MgAZ91E/MgAZ91E enfocando la zona donde se aprecia la variada morfología presente en el metal de unión (600 °C a 5 horas de permanencia en atmósfera de Ar). | 80 |
| Figura 3.20 Análisis por EDS para metal de unión MgAZ91E procesado a 600 °C por 5 horas de permanencia. | 81 |
| Figura 3.21 Micrografía a 2500x sobre la zona de unión para análisis por EDS de las zonas de relevancia. | 83 |
| Figura 3.22 Mapeo cualitativo de la unión AlN-MgAZ91E/MgAZ91E a 600 °C por 5 horas. | 85 |
| Figura 3.23 Análisis en línea de la muestra unida en estado sólido con aleación MgAZ91E. | 85 |
| Figura 3.24 Difractograma de Ti, metal de unión para difusión en estado sólido. | 87 |
| Figura 3.25 Difractograma de la unión en estado sólido de CMM/Ti a 600 °C por 5 horas en atmósfera de Ar. | 88 |
| Figura 3.26 Micrografía a 1000x de la unión CMM/Ti a 600 °C por 5 horas en atmósfera de Ar, se muestran pequeñas grietas en el compuesto. | 89 |
| Figura 3.27 Micrografía a 1000x sobre el metal de unión para análisis por EDS de las zonas de relevancia. | 90 |
| Figura 3.28 Análisis por EDS para metal de unión Ti procesado a 600 °C por 5 horas de permanencia en atmósfera de Ar. | 91 |
| Figura 3.29 Mapeo cualitativo de la unión AlN-MgAZ91E/Ti a 600 °C por 5 horas de permanencia en atmósfera de Ar. | 92 |
| Figura 3.30 Análisis en línea de la muestra unida en estado sólido con Ti a 600 °C por 5 horas de permanencia en atmósfera de Ar. | 93 |
| Figura 3.31 Evolución del tamaño de partícula para las uniones CMM/MgAZ91E durante los diferentes tiempos de permanencia a 600°C. | 95 |
| Figura 3.32 Evolución del tamaño de partícula para las uniones CMM/Ti durante los diferentes tiempos de permanencia a 600°C. | 96 |
| Figura 3.33 Gráfica de la relación de Dureza Vickers / Tiempo / Tamaño de partícula de las uniones con MgAZ91E. | 97 |
| Figura 3.34 Gráfica de la relación de Dureza Vickers / Tiempo / Tamaño de partícula de las uniones con Ti. | 98 |
| Figura 0.1 a) Prensa NT-5H de 10 ton. b) Ciclo de compactación de polvos por prensado uniaxial [45]. | 107 |
| Figura 0.2 Medición de la densidad de un cuerpo por el método de Arquímedes. | 108 |
| Figura 0.3 Método de Arquímedes para medición de densidad de sólidos porosos. a) Peso de la muestra en seco, b) Peso de la muestra sumergida, c) Peso de la muestra húmeda. (Manual Equipo de Arquímedes para medición de densidad real). | 109 |
| Figura 0.4 Sobre el ensayo de Vickers (tomado del estándar ASTM E-92) [45]. | 110 |



ÍNDICE DE TABLAS.

| | |
|--|----|
| Tabla 1.1 Composición de la aleación de MgAZ91E, [13, 20] | 26 |
| Tabla 3.1 Cálculo de los índices de Miller para la α -alúmina a 1500 °C. | 58 |
| Tabla 3.2 EDS de análisis cuantitativo por zonas la aleación AZ91E. | 66 |
| Tabla 3.3 EDS de análisis cuantitativo por zonas de un CMM infiltrado a 850 °C con MgAZ91E de la Figura 3.12a. | 72 |
| Tabla 3.4 EDS de análisis cuantitativo por zonas del metal de unión MgAZ91E procesado a 600 °C por 5 horas de permanencia. | 82 |
| Tabla 3.5 EDS de análisis cuantitativo por zonas del área perteneciente a la zona de unión. | 84 |
| Tabla 3.6 EDS de análisis cuantitativo por zonas del área perteneciente al metal de unión. | 91 |



RESUMEN

Los materiales compuestos de matriz metálica (CMM) han sido estudiados tanto para aplicaciones estructurales como funcionales debido a las características superiores que presentan en comparación con los materiales monolíticos que los componen. Sin embargo, estos materiales son usados en conjunto con materiales metálicos por lo que la unión juega un rol importante durante su acoplamiento. La demanda de materiales especiales, requiere el desarrollo de técnicas de unión disímiles CMM/Metal que puedan incrementar el potencial práctico de los compuestos. La producción de una unión exitosa depende del establecimiento de un contacto íntimo entre las piezas a unir, de la conversión de ese contacto superficial en una superficie unida a nivel atómico y de la habilidad de las interfases de unión de acomodar los esfuerzos residuales, producidos por la diferencia del coeficiente de expansión térmica (CET). El desarrollo experimental para este proyecto constó de tres etapas principalmente; 1) obtención de materias primas, 2) infiltración y finalmente 3) unión. La primera etapa manifiesta la caracterización de materias primas, en este caso polvos cerámicos comerciales de nitruro de aluminio (AlN) de tamaño de partícula $<10\mu\text{m}$ y la aleación de MgAZ91E. La segunda etapa es el proceso de fabricación del CMM AlN-MgAZ91E por infiltración espontánea y finalmente la unión de ensambles híbridos por difusión en estado sólido, en un horno con atmósfera inerte de Ar variando el tiempo de permanencia para los arreglos CMM/Metal (AZ91E o Ti), para la caracterización de las uniones se hizo uso de las técnicas de MEB y DRX principalmente. En lo que respecta a la fabricación del compuesto, se puede observar una infiltración espontánea con una distribución de fases matriz-refuerzo homogénea. Para las uniones por difusión en estado sólido, se encontró que la unión con AZ91E presenta una mayor formación de compuestos intermetálicos a diferencia de la unión con Ti, que provocan la disminución de propiedades mecánicas y la adhesión de la unión se puede suponer que será menor en esta, así como la gran variación de morfología de grano en la zona cercana a la interfase del CMM y el metal de unión, esta falta de homogeneidad se espera que repercuta directamente en las propiedades finales de la unión. En cuanto a la unión con Ti, también se observaron la presencia de fases secundarias generadas durante el proceso, sin embargo, estas presentan ser fases estables de óxidos que pueden proporcionar mejoras a las propiedades finales de la unión, no obstante, la generación a elevadas velocidades del TiO_2 provoca el agrietamiento del material compuesto, lo que se puede considerar como falta de control de la atmósfera del proceso por lo que el uso de vacío sería de gran ayuda para evitar este fenómeno.

Palabras clave: Unión, infiltración, difusión, estado sólido.

ABSTRACT

The metal matrix composites (MMC) were studied both as functional structural applications due to the superior characteristics compared to that present monolithic component materials. However, these materials are used in conjunction with metallic materials so that the union plays an important role during coupling. The demand for special materials, requires the development of bonding dissimilar techniques CMM / Metal that can increase the practical potential of the compounds. The production of a successful marriage depends on establishing intimate contact between the pieces together, the conversion of that surface contact in a bonded surface at the atomic level and the ability of the interfaces connecting to accommodate residual stresses produced by the difference in the coefficient of thermal expansion (CTE). Experimental development for this project mainly consisted of three stages; 1) obtaining raw materials, 2) infiltration and finally 3) union. The first stage shows the characterization of raw materials, in this case commercial ceramic powders aluminum nitride (AlN) particle size <10 microns and MgAZ91E alloy. The second stage is the process of making the CMM AlN-MgAZ91E by spontaneous infiltration and finally joining assemblies hybrid diffusion in the solid state in a furnace with an inert atmosphere of Ar varying the residence time for the CMM / Metal arrangements (AZ91E or Ti), for characterization of the joints was done using techniques SEM and XRD mainly. Regarding the manufacture of the compound, one can observe a spontaneous infiltration with a matrix-reinforcement distribution homogeneous phases. For diffusion bonds in the solid state, it was found that the union with AZ91E has increased formation of intermetallic compounds unlike union with Ti, causing the decrease in mechanical properties and adhesion of the bonding can be assumed to be less in this, and the great variation in grain morphology near the interface of the CMM and the bonding metal area, this lack of homogeneity is expected that directly affects the final properties of the union. As for union with Ti, the presence of secondary phases generated during the process were also noted, however, these have to be stable oxide phases that can provide improvements to the final properties of the union, however, the generation at elevated TiO₂ speeds causes cracking of the composite, which can be seen as lack of control of the process atmosphere so the use of vacuum would help to prevent this phenomenon.

Keywords : bonding, infiltration, solid state diffusion.



INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos se obtienen al unir en forma macroscópica dos o más materiales para conseguir una combinación de propiedades que no es posible obtener en los materiales monolíticos. Están formados por una fase continua llamada matriz que puede ser metálica, cerámica u orgánica, así como una fase de refuerzo dispersa en la matriz y puede encontrarse en forma de fibras o partículas. Generalmente, los componentes son significativamente distintos en propiedades, siendo uno ligero, fuerte y frágil, mientras el otro suele ser tenaz y dúctil. Las combinaciones en materiales compuestos pueden ser metal/metal, metal/cerámico, metal/polímero, cerámico/polímero, cerámico/cerámico o polímero/polímero [1]. La unión de estos materiales disímiles dará lugar a materiales con propiedades poco usuales como rigidez, resistencia, densidad, rendimiento a elevada temperatura, resistencia a la corrosión, dureza, o conductividad eléctrica y térmica.

Los materiales compuestos de matriz metálica (CMM) han sido destinados especialmente a aplicaciones estructurales en la industria automotriz, aeroespacial y militar, que exigen alta rigidez, resistencia y módulo específico. Para el caso de las aplicaciones en el sector eléctrico y electrónico, el diseño de propiedades termomecánicas y termofísicas con una máxima transferencia de calor combinada con una mínima distorsión térmica es la clave para que estos materiales sean los candidatos ideales. Las técnicas de producción para CMM se clasifican básicamente en cuatro tipos según el estado de la matriz durante el proceso: a) En estado líquido (fundición, infiltración); b) en estado sólido (pulvimetalurgia o metalurgia de polvos (PM), sinterización, prensado en caliente; c) en estado semisólido (compcasting) y d) gaseoso (deposición de vapor, atomización, electrodeposición), éste último de poca difusión, pero bastante utilizado en la obtención de CMM para el sector electrónico [2–5]. Los porcentajes de uso de los métodos de procesado de CMM para el sector electrónico están representados por las técnicas en estado líquido con un 69% (una de las técnicas de mayor uso para la producción de CMM) y pulvimetalurgia con un 31% [3].

Se ha comprobado que, según la ruta de procesamiento, los CMM tienden a poseer propiedades diferenciales (expansión, contracción, cambios en volumen, dureza). Para las



rutas de mayor porcentaje de uso, la aleación en estado líquido entra en contacto directo con el material reforzante o se realiza una infiltración de preformas haciendo posible obtener CMM con baja conductividad térmica [6]. La mayoría del trabajo publicado, considera compuestos base Al, por su baja densidad, amplia gama de aleaciones, capacidad de ser tratado térmicamente y flexibilidad de procesamiento, sin embargo, muchas de estas características se presentan también en sistemas base Mg sin embargo, este presenta un módulo elástico menor que el Al lo que logra la mejora de las propiedades con el refuerzo [7].

La selección del refuerzo no es arbitraria pues es definida por diferentes factores: 1. *La aplicación:* Si el compuesto es para ser usado en aplicaciones estructurales, por ejemplo, el módulo, resistencia y densidad del compuesto será importante. La forma de las partículas es importante, dado que partículas angulares pueden actuar como concentradores de esfuerzos, reduciendo la ductilidad del material. 2. *El método de manufactura del compuesto:* Para compuestos procesados en estado líquido en algunos casos, las partículas cerámicas pueden pasar un considerable tiempo en contacto con la matriz en estado líquido, esto puede resultar en generación de reacción química entre ambas. Por ejemplo, el SiC es termodinámicamente inestable en la mayoría de las aleaciones fundidas de Al, reaccionando en carburo de aluminio, mientras que es estable en muchas aleaciones de Mg fundidas [7]. Se ha reportado la elaboración de CMM usando como refuerzo partículas de AlN utilizando diferentes rutas de procesamiento [8–12], ya que es un excelente material que por lo general tiene bajo coeficiente de expansión térmica y alto coeficiente de conductividad térmica. Como resultado, de esto, la combinación de las propiedades mecánicas del AlN con las del Mg y sus aleaciones dan origen a un compuesto muy atractivo para aplicaciones electrónicas y estructurales. Las propiedades de los compuestos están determinadas por diferentes factores, tales como las propiedades individuales de los materiales que constituyen la matriz y el refuerzo, así como de su interacción interfacial, además de la morfología, orientación y distribución de la fase reforzante y de la técnica de fabricación [13].

El uso práctico de los compuestos requiere el desarrollo de técnicas apropiadas de unión. Estas técnicas pueden ser usadas para la fabricación de componentes de mayor tamaño

o complejidad mediante el acoplamiento de partes más pequeñas y sencillas. En muchos casos la unión de compuesto-compuesto es también muy necesitada y las uniones deben mantener sus propiedades a elevadas temperaturas [14].

Las uniones disímiles son importantes ya que permiten incrementar el potencial práctico y funcional de los diferentes materiales. Los motivos por los que se desea producir una unión pueden estar en su mayoría, asociados al diseño, manufactura o factores económicos. Sin importar el método de unión empleado, la producción de una unión exitosa depende principalmente del establecimiento de un contacto íntimo entre las piezas a unir, de la conversión de ese contacto superficial en una superficie unida a nivel atómico y de la habilidad de las interfases de unión de acomodar los esfuerzos residuales, producidos por la diferencia del coeficiente de expansión térmica (CET), generados durante el enfriamiento después de la fabricación o por los cambios de temperatura en las condiciones de operación.

Existen diversas técnicas de unión que pueden ser utilizadas dependiendo de las características de los materiales que se pretenden unir, están clasificadas de manera general en tres categorías, iniciando por; i) *uniones mecánicas*, en donde se tiene una interacción física propiciada por la rugosidad de la superficie de los materiales, ii) *uniones directas*, donde los componentes están unidos por medio de procesos en estado sólido o por fusión, y finalmente iii) *uniones indirectas*, teniendo una capa intermedia de material de unión que puede ser un adhesivo, cemento o metal de *brazing*.

En lo referente a las uniones directas, se tiene en cuenta que los procesos de unión en estado sólido no involucran la fusión y solidificación, por lo que son adecuados para la unión de materiales iguales y disímiles. Una de las técnicas más usadas es la unión por difusión en estado sólido, la cual permite la unión de una gran variedad de materiales estructurales, tanto metales como no metales. Sin embargo, las uniones por difusión requieren una superficie extremadamente limpia y lisa que provea el contacto íntimo entre las superficies a unir, así como elevada temperatura y presión, primero para permitir el adecuado contacto a lo largo de toda la interfase de unión, seguido por la deformación plástica de las superficies microscópicas ásperas, y finalmente promover la difusión a través de la interfase de unión.

La resistencia de la unión final es más elevada cuando el par de metales unidos son mutuamente solubles, pero se pueden obtener buenas uniones con materiales disímiles. Cuando un acabado superficial excepcional es difícil de lograr, puede insertarse entre los materiales una capa intermedia de bajo punto de fusión metalúrgicamente compatible para fundirse y actuar como metal de aporte, por lo que subsecuentemente durante el enfriamiento, esta fase líquida se someterá a una solidificación progresiva ayudada por la difusión a través de la interfase sólido/líquido. Este proceso es similar a los procesos de unión por *brazing* y *soldering* [15].

Las uniones por *brazing* o soldadura fuerte en ensamblajes disímiles requieren mojado a ángulos menores de 90° , lo que es difícil de lograr debido a la alta estabilidad de los compuestos cerámicos, ya que son estos los materiales más usados para este tipo de técnicas de unión. Al entrar en contacto en la interfase, el metal de aporte con el material cerámico reacciona químicamente teniendo en algunos casos, formación de una gran variedad de compuestos en esta zona, por lo que la resistencia de la unión es más difícil de analizar y depende de las propiedades de adhesión de las nuevas fases formadas. Teniendo en cuenta que las reacciones interfaciales son un proceso irreversible, las reacciones químicas en la interfase metal/cerámico son consideradas termodinámicamente desde el punto de vista de equilibrio, donde los posibles productos y condiciones de reacción están determinados por datos disponibles para varios sistemas como función del tiempo, temperatura y presión [16].

Los métodos de unión por *brazing* y *soldering*, debido a su simplicidad, bajo costo de inversión y potencial como proceso de producción en masa, han sido ampliamente usados en uniones de cerámicos o compuestos de matriz cerámica (CMC), aunque la principal limitación que presenta este método es encontrar la composición ideal de la aleación de *brazing* que tendrá las propiedades deseadas para el material final [14], lo cual no es un problema para técnicas de unión de materiales disímiles en estado sólido, una de las técnicas usadas más ampliamente es la difusión en estado sólido, la cual se realiza únicamente por el contacto entre las caras de los materiales que se requieren unir, sus especificaciones solicitan superficies de contacto limpias y pulidas, así como el uso de presión, tiempos prolongados

de unión y temperaturas menores a las de fusión de los materiales, siendo la principal ventaja de esta técnica.

En este trabajo se desarrollaron uniones disímiles con un material CMM reforzado con partículas cerámicas de AlN en una matriz de aleación de MgAZ91E, usando la técnica de unión por difusión en estado sólido.



OBJETIVOS.

Objetivo general

El objetivo principal del presente proyecto de investigación está dirigido a la producción, caracterización y evaluación de muestras disímiles de un material compuesto reforzado con partículas de AlN con Ti y MgAZ91E, empleando el método de unión en estado sólido, con el fin de establecer los parámetros principales en que estos ensambles puedan ser logrados, para que en estudios posteriores se determinen las posibles áreas de aplicación de este tipo de uniones.

Objetivos específicos

- Producir un material compuesto reforzado con partículas de AlN empleando una aleación de MgAZ91E como matriz.
- Encontrar las condiciones que permitan producir la unión disímil CMM/Metal para el método de difusión en estado sólido haciendo uso del compuesto AlN-MgAZ91E con la aleación monolítica MgAZ91E y Ti, considerando la naturaleza y propiedades de los materiales base utilizados.
- Evaluar y caracterizar la interfase de unión en función de los parámetros experimentales definidos (preparación de las superficies, tiempo, temperatura, atmósfera, capacidad de difusión).

JUSTIFICACIÓN.

En procesos de unión de materiales disímiles, el material cerámico por su estabilidad química hace difícil la unión, aunado a ello los coeficientes de expansión térmica para cerámicos son menores que para metales, por lo que durante el enfriamiento se dificulta el acoplamiento, debido a esto controlar las variables del proceso (temperatura, atmósfera, tiempo) durante la unión resulta de gran dificultad, siendo así que las uniones disímiles resultan de gran interés. Es por ello que los CMM reforzados con partículas cerámicas

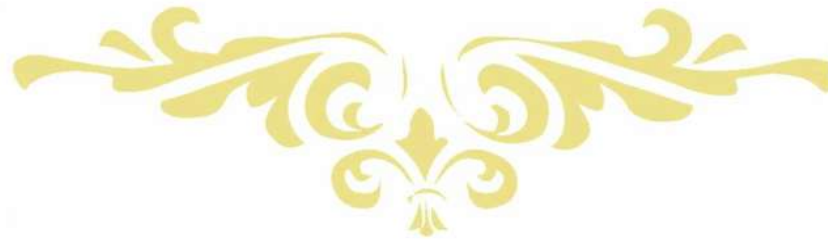


permiten conjugar las propiedades únicas de los cerámicos con las de los metales, permitiendo desarrollar uniones de mejor calidad.

De esta forma, el presente proyecto de investigación se enfoca en estudiar el proceso de unión e integración de muestras de CMM reforzado con partículas de AlN en una matriz de Mg con un metal. Se caracterizará la zona de integración de los materiales disímiles ampliando el conocimiento del proceso de unión desarrollado a las diferentes condiciones experimentales.

HIPÓTESIS.

Al hacer uso de un CMM en ensambles disímiles con aproximadamente 50% de matriz metálica, el contacto de las superficies de los materiales a unir se espera que presente una mayor similitud en las propiedades características de los metales en estado monolítico lo que se refleja directamente en la capacidad de adherencia entre ambas superficies. La aplicación de la aleación de MgAZ91E como metal de unión al CMM resulta ser el ensamble con la mayor compatibilidad termodinámica al estar presente la aleación en la matriz del compuesto, mientras que para la unión con Ti se tiene el sistema de mayor reactividad y capacidad de difusión.



CAPÍTULO 1

MARCO TEÓRICO



1.1 Compuestos de matriz metálica (CMM)

Los compuestos se definen como un sistema de materiales formado por una mezcla o combinación de dos o más constituyentes que difieren en su forma y composición química. La idea original de utilizar los CMM, es el de incorporar una segunda fase de alto desempeño en un material convencional de ingeniería para producir una combinación con características no obtenibles a partir de los constituyentes individuales [17]. Los CMM reforzados con partículas cerámicas son materiales de gran interés para muchas aplicaciones, tanto por sus elevadas propiedades mecánicas debido a su relación resistencia-peso, en comparación con las aleaciones no reforzadas, como por su capacidad de mantener su comportamiento en ambientes agresivos o a temperaturas relativamente altas. La combinación de un refuerzo cerámico, capaz de soportar cargas elevadas, con una matriz ligera, proporciona estas propiedades.

Las propiedades de los materiales compuestos particulados, dependen de las cantidades y propiedades relativas de sus constituyentes, la regla de las mezclas puede ayudarnos a predecir algunas de estas propiedades, por ejemplo, la densidad de un compuesto particulado se representa como:

$$\rho_c = \sum f_i \rho_i = f_1 \rho_1 + f_2 \rho_2 + \dots + f_n \rho_n \quad \text{Ec. (1)}$$

Donde ρ_c , es la densidad del compuesto; $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_n$ son las densidades de cada uno de los constituyentes dentro del compuesto y f_1, f_2, \dots, f_n son las fracciones volumétricas de cada constituyente [17].

La primera aplicación comercial de los CMM fueron pistones para motores diesel por la Toyota (1982) para después usarlos en partes de transmisión. También Honda ha aplicado estos materiales en los cilindros de motores de aluminio [17]. La mayor parte del trabajo comercial sobre los CMM se ha enfocado en el aluminio como la matriz metálica. La combinación de peso ligero, resistencia al medio ambiente y propiedades mecánicas han

hecho que las aleaciones de aluminio sean muy populares. Estas propiedades también hacen que el aluminio sea una buena elección para ser utilizado como una matriz metálica; el punto de fusión del aluminio (660 °C) es lo suficientemente alto para satisfacer muchos requisitos de aplicaciones térmicas pero lo suficientemente bajo para proporcionar un procesamiento óptimo del compuesto [17]. Cabe mencionar que la mayor parte de los CMM se desarrollaron originalmente para la industria aeroespacial. Sin embargo, en la actualidad algunos de estos materiales han encontrado aplicación en partes de automóviles, blindaje balístico e inclusive en artículos deportivos [17].

1.2 Métodos de procesamiento de los CMM

Los compuestos cerámico-metal, con microestructura interconectada, es decir, que consisten en una red interconectada tridimensional de ambas fases, pueden fabricarse por varios métodos tales como infiltración, infiltración bajo presión o sinterización [18]. Los métodos de procesamiento de los CMM se pueden agrupar en categorías, como las que se muestran en la Figura 1.1.

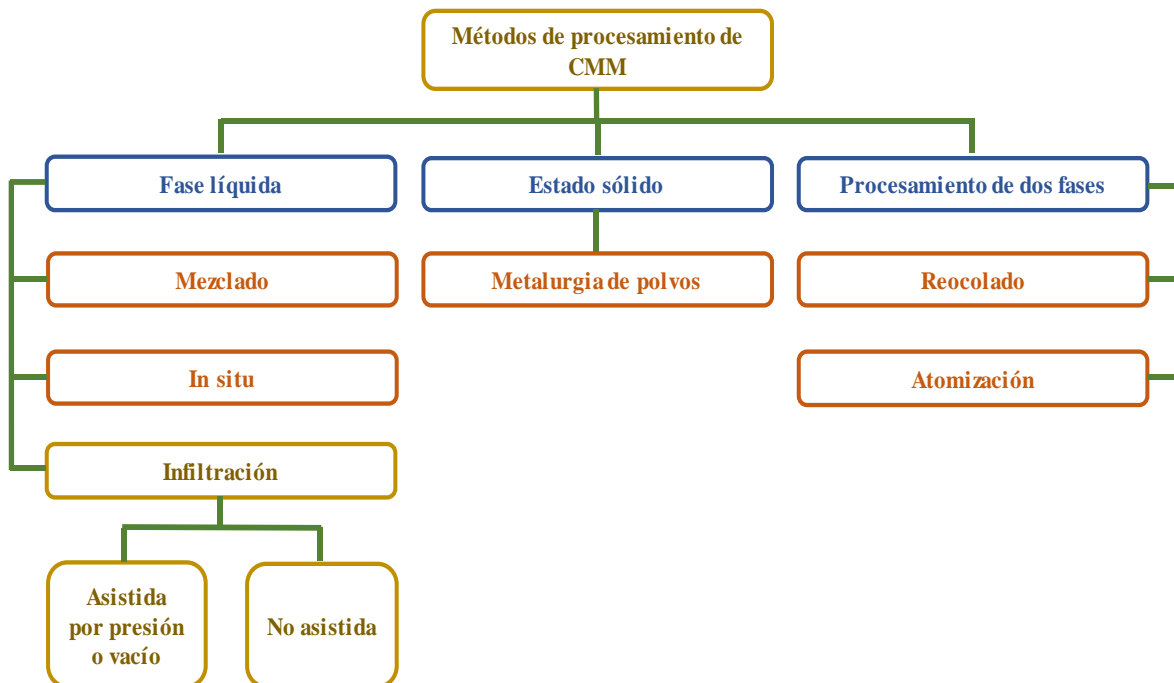


Figura 1.1 Métodos de procesamiento de compuestos metal/cerámico [1].

El método en estado sólido ha sido muy exitoso, pero tiene la desventaja de ser muy costoso, comparado con el proceso en estado líquido. Con respecto a la categoría de procesamiento con el metal en estado líquido, el método de infiltración ofrece flexibilidad en cuanto a la forma y operaciones de acabado debido al uso de preformas cerámicas. Por ejemplo, la obtención de formas cuasi-netas permite minimizar el proceso de maquinado para el acabado de las piezas fabricadas. Además, mediante el empleo de preformas cerámicas con una porosidad controlada se obtiene una buena distribución de las partículas de reforzamiento dentro del compuesto [17].

1.3 Infiltración

Los compuestos metal/cerámico son generalmente procesados por infiltración de cerámicos porosos por metales líquidos. De acuerdo con Eustathopoulos y col. [19], en la práctica las condiciones atmosféricas y de temperatura no permiten que los cerámicos (alúmina, carburo de silicio, grafito, etc.) sean mojados por el metal líquido (Cu, Al, Mg, etc.), por esta razón, la infiltración es obtenida mediante la aplicación de una presión (P_0) lo suficientemente alta para rebasar la presión capilar (P_C).

Para la infiltración espontánea o sin asistencia, cuando se hace interactuar un material cerámico con un metal con el propósito de formar una red metálica continua que refuerce al sustrato cerámico, el principal requerimiento es que el metal líquido moje la superficie del sustrato cerámico. Esta interacción puede dar lugar a enlaces de tipo físico o químico de acuerdo con Sánchez y col. [18]. La Figura 1.2, muestra los diferentes mecanismos de infiltración. Trabajos anteriores han mostrado que las adiciones de un elemento reactivo, por ejemplo, el Ti, provoca que las aleaciones presenten excelente mojabilidad en la matriz cerámica, obteniéndose ángulos de contacto inferiores a 45°. Sin embargo, existe la posibilidad de producir una cantidad excesiva de productos de reacción, los cuales pueden generar inconvenientes durante la etapa de infiltración, impidiendo el llenado total de la porosidad.

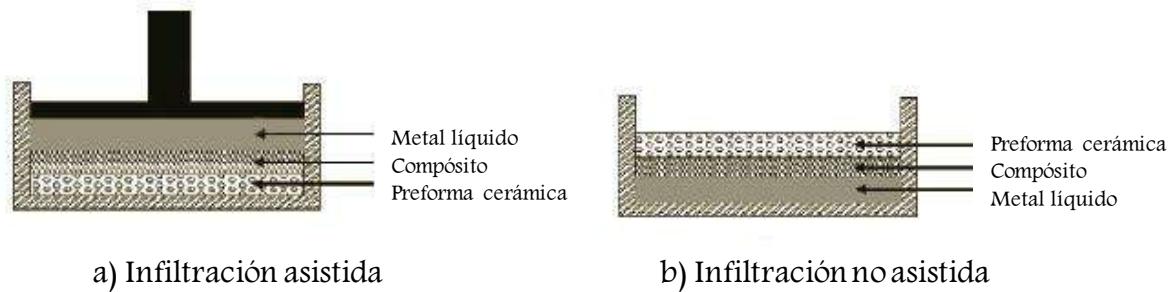


Figura 1.2 Representación esquemática del método de procesamiento por infiltración, (a) Infiltración asistida por presión o vacío, (b) Infiltración no asistida [18].

En numerosos estudios desde 1990, se ha encontrado que la distancia de infiltración (h) incrementa parabólicamente tanto con el tiempo (t) como también con la presión excesiva $\Delta P = P_0 - P_c$, de acuerdo con la ley de Darcy (o la equivalente, ecuación de Washburn) para la infiltración limitada por fricción viscosa. En contraste con la infiltración, la resistencia viscosa tiene poco efecto en la cinética de propagación de las gotas metálicas de tamaño milimétrico en la superficie sólida, excepto para los sistemas con ángulo de contacto de equilibrio cercanos a cero [19].

Cabe destacar que el método de infiltración más usado a nivel industrial es la infiltración asistida, las ventajas de éste proceso es la alta productividad, facilidad de fabricación y capacidad de infiltrar preformas que no son mojadas por el metal líquido. Una de las desventajas de este proceso es que el arreglo del proceso y el dado o molde son costosos por el uso de las altas presiones requeridas que van de 50 a 100 MPa [20].

1.3.1 Infiltración no asistida.

El término "infiltración espontánea" puede ser confundido con la idea de que la infiltración ocurre "instantáneamente". En realidad, la infiltración espontánea no se refiere a la cinética del proceso, sino a que las condiciones termodinámicas del proceso son tales que la infiltración es auto-promovida. La infiltración de un cuerpo poroso por un líquido es convenientemente modelada aproximando el cuerpo poroso como una multitud de capilares

cilíndricos a través de los cuales sube el líquido, como se ilustra en la Figura 1.3. La infiltración por capilaridad sin presión externa de preformas cerámicas, es una técnica atractiva para la fabricación de materiales compuestos, debido a que permite manufacturar materiales con alto contenido de cerámico [13, 20, 21]. Sin embargo, las temperaturas altas que se requieren para fabricar el compuesto por esta técnica, pueden generar una cantidad considerable de productos de reacción en la interfase.

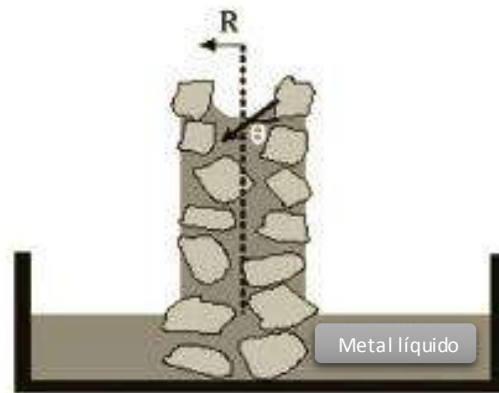


Figura 1.3 Representación esquemática que muestra como sube el líquido en un canal capilar formado entre partículas de un cuerpo poroso [23].

De la Figura 1.3, se tiene que R es el radio del capilar y θ es el ángulo de contacto entre las partículas sólidas y el líquido. La infiltración espontánea de un líquido en un medio poroso, ocurre cuando el ángulo de contacto de equilibrio en las paredes del poro es mucho menor a 90° . Esta ruta ofrece la ventaja de obtener un compuesto con una forma y dimensiones cercanas a la final, ya que se tiene una contracción volumétrica inferior al 1%. En el caso de la sinterización se tienen contracciones volumétricas de hasta un 15%. Cuando en la interacción del metal y el cerámico se crea un enlace químico, se pueden distinguir dos casos: uno es el relacionado con la formación de una solución sólida y el otro con la formación de una capa de reacción [18]. Existen ciertas barreras en el procesamiento que pueden limitar su aceptación comercial, por ejemplo, la presencia de porosidad residual en los compuestos y el desarrollo de reacciones indeseables en la interfase metal/cerámico.

Una relación matemática conveniente para la modelación de la infiltración de preformas fabricadas por compactación de polvos con un control de la fracción de volumen de las partículas, está dada por la ecuación 2:

$$\Delta P = \frac{6\lambda\gamma_{lv}\cos\theta(1-\omega)}{D\omega} \quad \text{Ec. (2)}$$

Propuesta por Oh y col. [24], donde ΔP es la presión capilar o presión crítica necesaria para iniciar la infiltración, D es el diámetro promedio de las partículas, ω es la fracción de poros en la preforma, λ es un factor geométrico (usualmente igual a 1.4), γ_{lv} es la tensión superficial líquido-vapor y θ es el ángulo de contacto.

Las características de infiltración de una preforma cerámica se ven afectadas tanto por las condiciones de procesamiento (tiempo, temperatura, atmósfera, etc.), como por la composición de la aleación y los parámetros de la preforma (porcentaje de porosidad, tipo de reforzamiento, condición superficial del reforzamiento, etc.).

Se ha reportado en la literatura la elaboración de CMM usando como refuerzo AlN utilizando diferentes rutas [8–10, 12]. Sin embargo, en estos estudios, se ha empleado muy poco el magnesio y sus aleaciones, no obstante que el uso de éste se ha venido incrementando en los últimos años en la industria automotriz debido a su peso ligero. La densidad del Mg es alrededor de 2/3 de la del Al, 1/4 de la del Zn y 1/5 de la del acero, como resultado, las aleaciones de Mg ofrecen una resistencia específica alta comparada con las de aleaciones convencionales de aluminio, además éstas aleaciones tienen buena capacidad de amortiguamiento, excelente colada y muy buena maquinabilidad [13]. Por otro lado, el AlN policristalino tiene una conductividad térmica de 80 a 200 $\text{KWm}^{-1}\text{K}^{-1}$ y un coeficiente de expansión térmica de $4.4 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, por lo que se espera que al formar un material compuesto con matriz de una aleación base Mg reforzado con partículas AlN, el coeficiente de expansión térmica tienda a aumentar sobre el cerámico [21].

En el caso de procesamiento en estado líquido para fabricación de materiales compuestos, la mayor dificultad que se presenta es la no mojabilidad de la fase cerámica por los metales líquidos. Por lo tanto, es de gran importancia obtener una buena mojabilidad para lograr una unión fuerte entre la matriz y el refuerzo [13].

Tabla 1.1 Composición de la aleación de MgAZ91E, [13, 20].

| Elemento | Mg | Al | Zn | Si | Mn | Cu | Ni | Fe |
|----------|----|---------|-------|-----|-----------|-------|--------|--------|
| % peso | 90 | 8.1-9.3 | 0.4-1 | 0.2 | 0.17-0.35 | 0.015 | 0.0010 | 0.0050 |

Bedolla y col. 2013 [21], desarrollaron un material compuesto usando como matriz la aleación de Mg-AZ91E (Tabla 1) y como refuerzo partículas de cerámico de AlN, utilizando la técnica de infiltración por capilaridad. En su proceso fabricaron preformados de AlN en forma de barras rectangulares de 6.5x1x1 cm aplicando 15 MPa de presión, llevando a cabo un proceso previo a la infiltración de calentamiento (pre-sinterizado) a 1450 °C por 60 min en atmósfera inerte de N₂, posteriormente el proceso de infiltración se llevó a cabo en un horno tubular horizontal a una temperatura de 900 °C por 10 minutos en atmósfera de Ar.

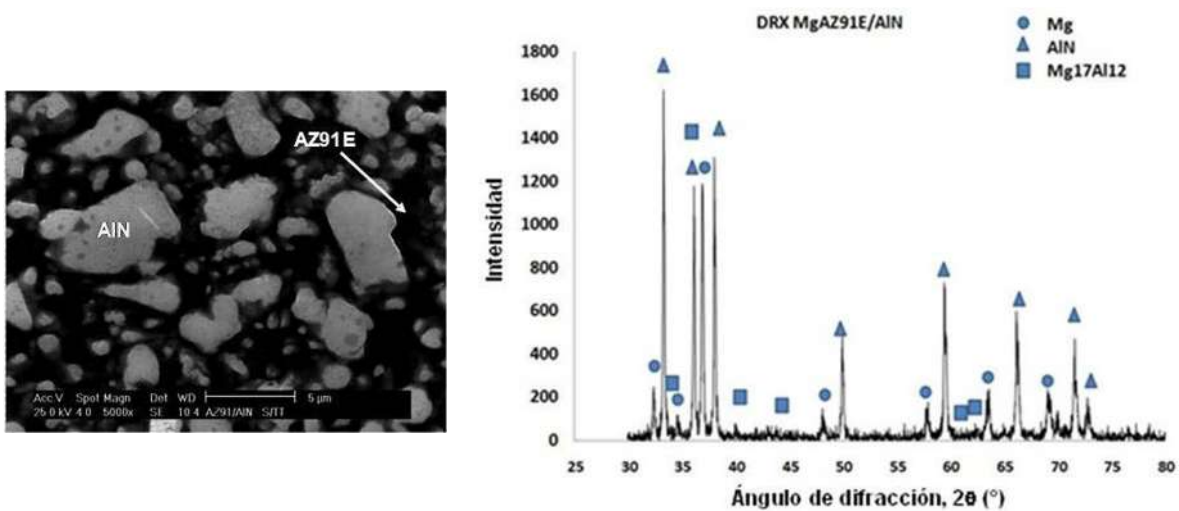


Figura 1.4 Micrografía y DRX del CMM AZ91E/AlN [21].

Los resultados de su trabajo presentan una distribución homogénea entre refuerzo y matriz (Figura 1.4) comprobándose con las pruebas de dureza realizadas en los especímenes, debido a que no observaron variaciones significativas en las diferentes posiciones en que se tomaron lecturas; por medio de las diferentes técnicas de caracterización se pudo comprobar la presencia de pequeños precipitados de Mg_2Al_3 y MgO (Figura 1.5) que obtuvieron para el compuesto $AlN-MgAZ91E$ con un CET de $9.53 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ en el rango de temperatura de entre 27 y 227 $^\circ\text{C}$ [21].

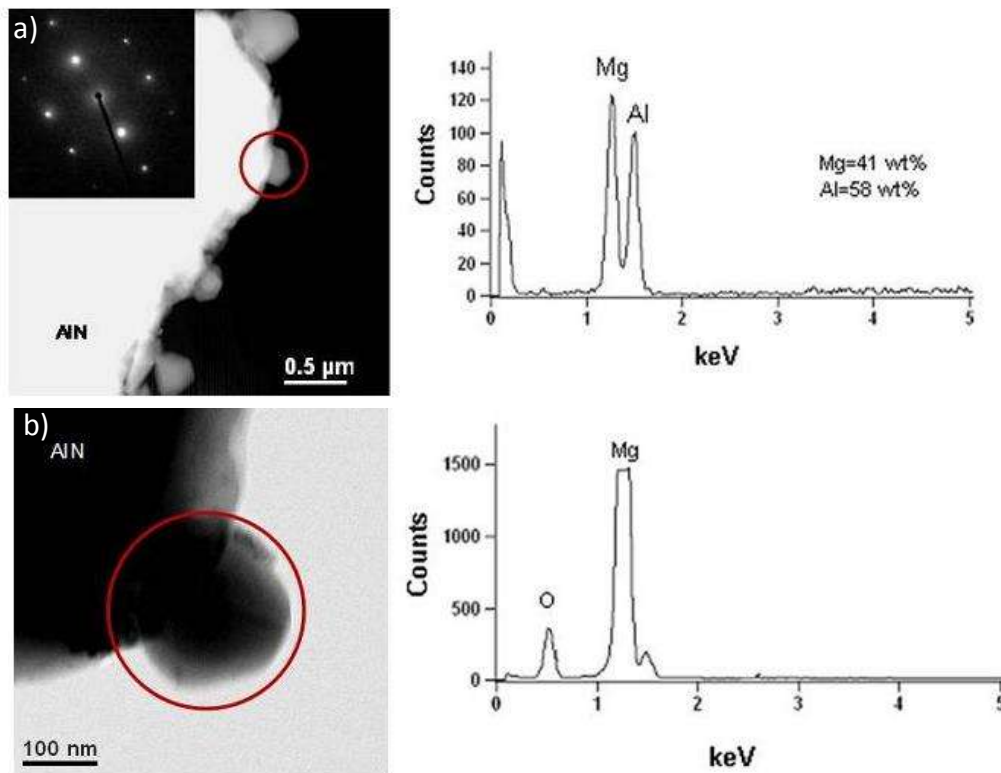


Figura 1.5. Imagen obtenida por MET y EDS del compuesto AZ91E/AlN donde se aprecia la formación de algunos precipitados de a) Mg_2Al_3 y b) MgO [21].

En estudios posteriores realizados por el mismo equipo de trabajo [25–27], demuestran que se pueden obtener materiales compuestos $AlN-MgAZ91E$ de características similares sin el proceso previo de pre-sinterizado, modificando los parámetros de tiempo y temperatura de infiltración, teniendo una temperatura y tiempo de permanencia de 850 $^\circ\text{C}$ por 12 min en atmósfera inerte de Ar. En los primeros estudios realizados se obtuvieron valores de dureza de 24 HRC (260 HV) en un compuesto de $AlN-MgAZ91E$ producido con

pre-sinterización de la preforma porosa, mientras que en estudios posteriores los resultados obtenidos se encontraron en el mismo orden del valor de 26.34 HRC (276.49 HV), las variaciones en módulo elástico pasaron de ser de 136 GPa a 108 GPa, entre otros datos que se presentaron en este trabajo se concluye que es posible la fabricación de materiales compuestos con el uso de preformas en verde, lo que permite un gran ahorro energético del proceso (Figura 1.6).

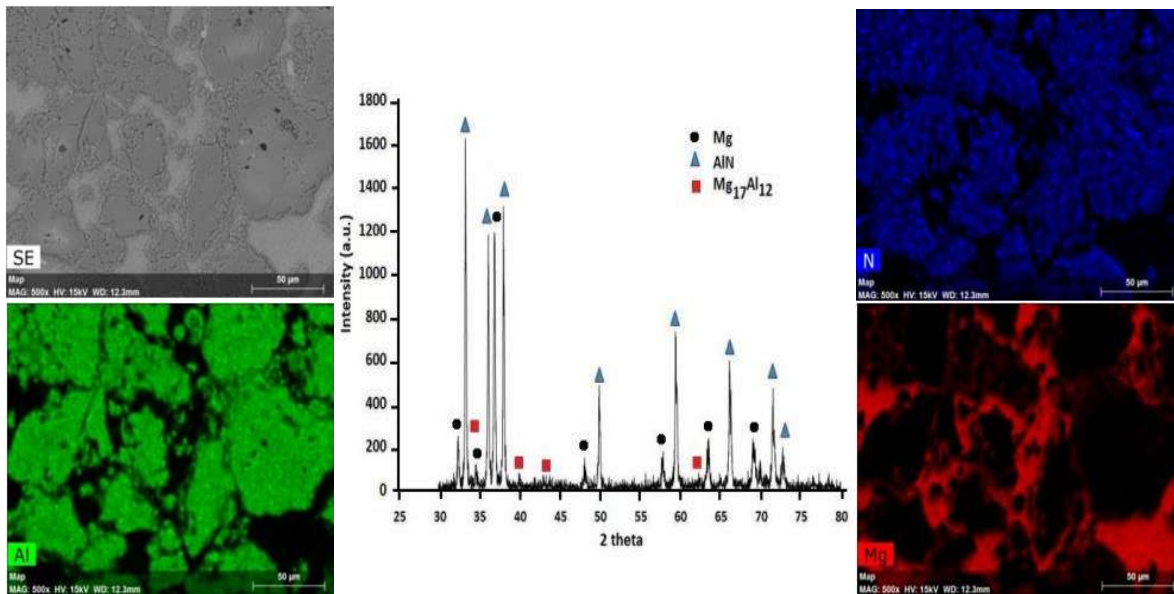


Figura 1.6 Micrografía y patrones de mapeo del CMM en verde infiltrado AlN-MgAZ91E y DRX del mismo compuesto [25].

Estos estudios [25–27] reportan exitosamente la formación de CMM reforzados con partículas de AlN, sin embargo, las ventajas que presenta hacer la infiltración en verde es que mejora la difusión del refuerzo en la matriz. Donde se puede observar por DRX que a ángulos bajos ($< 25^\circ$) disminuye la fase amorfa, denotada por la disminución de la pendiente hacia la línea de equilibrio (0°), esto es provocado por la difusión de Mg, por lo tanto, aumenta la cristalinidad de la fase de AlN detectada por la intensidad del pico a 37° , por otro lado, también este proceso ayuda a la estabilidad termodinámica de las fases y a la disminución de las mismas. Caso contrario cuando se lleva a cabo el pre-sinterizado, a ángulos bajos se presenta la fase amorfa y un detrimento en la cristalinidad de cada fase.

Por los resultados anteriores, es sabido que, en los materiales compuestos, reacciones moderadas entre el refuerzo y la matriz en ocasiones mejoran la resistencia de la interfase y la transferencia de carga, estas pueden manifestarse en una gran variedad de formas como interdifusión, segregación, disolución, precipitación, adsorción, etc. Sin embargo, una excesiva reacción química degrada el refuerzo y la resistencia del compuesto. Asthana [28], demostró que los CMM reforzados con fibras o partículas de tamaño submicrónico, modifican el proceso de solidificación, debido al proceso de nucleación y crecimiento de las partículas, que amortiguan las inestabilidades morfológicas. Así mismo comprobó que reducir los tiempos de procesamiento puede controlar la reacción interfacial, por lo que su aplicación se extiende a recubrimientos metálicos.

1.3.2 Aspectos sobre mojabilidad.

La mojabilidad es un término comúnmente utilizado para describir la distribución de un líquido sobre un sólido. Una buena mojabilidad es una condición esencial para la generación de la unión adecuada entre la fase cerámica y la matriz metálica líquida, también es necesaria para producir una resistencia lo suficientemente fuerte en la interfase metal-cerámico para la transferencia y distribución de la carga de la matriz al reforzamiento sin provocar la falla. Además, es deseable que los productos de reacción que se forman en la interfase metal/cerámico sean termodinámicamente estables y mecánicamente resistentes [17]. Desde el punto de vista práctico, una condición para lograr que una aleación metálica infiltre en una preforma cerámica, es que la aleación de metal fundido moje la superficie de la preforma de partículas cerámicas y por lo tanto se extienda sobre ella. Cuando un líquido entra en contacto con un sólido se crea una nueva interfase y el líquido puede o no, extenderse sobre la superficie.

De acuerdo con la termodinámica, el líquido se extenderá sólo si la energía resultante de la nueva interfase sólido-líquido es menor que la correspondiente interfase sólido-vapor. Cuanto mayor sea esta diferencia de energía, mayor será la extensión de la superficie de contacto entre el líquido y el sólido. La fuerza que conduce el proceso de mojado está, por lo

tanto, relacionada con la diferencia de energía entre las interfases sólido-vapor y sólido-líquido. Si el líquido se esparce completamente para formar una fina película de líquido en la superficie del sólido, se dice que el líquido moja completamente al sólido. Por el contrario, un estado de mojado parcial corresponde cuando el líquido se extiende de forma limitada, manteniendo una forma de gota en la superficie sólida. En ambos casos, las propiedades de mojado del sistema están caracterizadas cuantitativamente por el ángulo de contacto (θ), en el cual la interfase líquido-vapor se encuentra con la superficie sólida. El balance entre las energías interfaciales del sistema determina el ángulo de contacto. El coeficiente de dispersión S es definido como:

$$S = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \quad \text{Ec. (3)}$$

Donde γ_{SV} , γ_{SL} y γ_{LV} son tensiones interfaciales sólido-vapor, sólido-líquido y líquido-vapor, respectivamente. El estado de mojado completo es caracterizado por un coeficiente de dispersión positivo ($S \geq 0$). En este caso, el líquido se dispersa totalmente con $\theta < 90^\circ$. Por el contrario, si $S < 0$ el sistema adopta una configuración de mojado parcial caracterizada por un ángulo de contacto específico $\theta > 90^\circ$ [29]. Debido a que la configuración de energía superficial más baja es una esfera, hay una fuerza adicional que se resiste a la extensión de la superficie del líquido. Este comportamiento se estudia a menudo experimentalmente en función del ángulo de contacto θ , entre la gota del líquido y el sólido tal como se muestra en la Figura 1.7. La forma de la gota es una función de tres términos de energía, como lo describe la ecuación clásica de Young [17]:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad \text{Ec. (4)}$$

Un líquido mojará un sólido ($\theta < 90^\circ$) cuando la energía neta del sistema disminuya como consecuencia de la formación de la interfase sólido-líquido. Cuanto mayor sea el grado de mojado, más pequeño será el ángulo θ . Por supuesto, ningún líquido exhibirá el ángulo de contacto máximo de 180° , incluso en el caso de que el líquido no moje al sólido, debido a la

influencia distorsionante de la gravedad en la gota del líquido. El límite entre las condiciones de mojado y no mojado se toma como $\theta = 90^\circ$, por lo que se considera que la condición de mojado existe cuando $\theta < 90^\circ$ y cuando $\theta > 90^\circ$ la condición de no mojado [17].

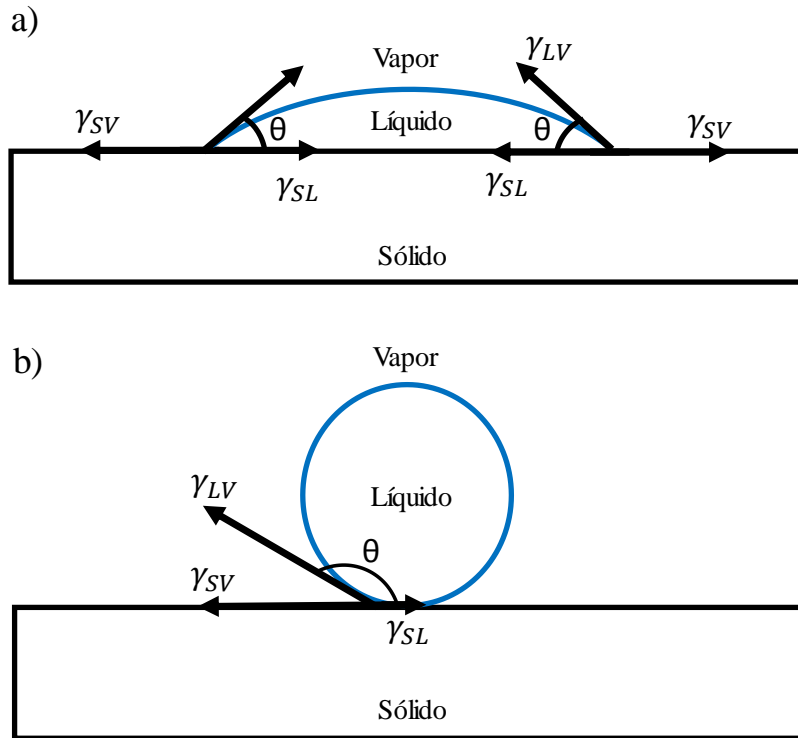


Figura 1.7 Configuraciones de la gota estática para las situaciones en que el líquido moja el sólido, (a) y el líquido no moja al sólido, (b) [17].

1.4 Uniones

En la actualidad, no existe un procedimiento que nos permita describir con certeza el proceso de unión de CMM con metales o aleaciones ligeras, así como la interacción física y química entre los materiales durante el proceso de unión y su relación con variables experimentales empleadas; temperatura, tiempo y atmósfera.

Los procesos de unión son esenciales para incrementar las funciones del producto y la eficiencia de los procesos de manufactura. La mezcla de nuevos materiales requiere de la

selección de materiales: estos interaccionaran entre ellos de nuevas formas y nuevos sistemas de manufactura pueden ser requeridos. Esto requiere la habilidad de optimizar simultáneamente la selección del material y geometría. Desarrollos recientes incluyen propuestas para diseño de procedimientos multi-material y selección óptima de materiales con respecto a peso ligero y reciclabilidad. Por ejemplo, en las estructuras de armazones de automóviles modernos, aceros de alta resistencia pueden ser usados en las vigas longitudinales para reforzarlos, aleaciones de aluminio en las vigas parachoques por su peso ligero y su capacidad de absorber energía de impacto por choque, así como hojas de compuestos en paneles por su peso ligero y alta rigidez [16].

Los materiales disímiles pueden ser descritos como: “combinación de material o materiales que son difíciles de unir, sea debido a sus composiciones químicas individuales o debido a grandes diferencias en las propiedades físicas entre los dos materiales que se están uniendo” [15]. Mientras que las estructuras híbridas pueden ser definidas como: “Combinación de dos o más materiales en una configuración y escala predeterminada, sirviendo óptimamente a un propósito ingenieril específico” [15]. Los diferentes procesos de unión tienen fortalezas y limitaciones únicas para la unión de materiales disímiles. La incompatibilidad en propiedades químicas, térmicas y físicas (expansión térmica, ductilidad, fatiga/fractura, módulo elástico, etc.) puede crear problemas para el mismo proceso de unión, así como para la integridad estructural de las uniones durante la fase de uso del producto. Para que sea posible la unión de materiales disímiles, las diferencias deben ser minimizadas, inherentemente a través de la elección del material o a través de algunos otros medios. Esto es cada vez más difícil ya que la naturaleza básica (estructura atómica, microestructura y macroestructura) de los diferentes materiales involucrados se vuelve más diferente [30].

1.5 Técnicas de unión de materiales

El uso práctico de los compuestos requiere el desarrollo de técnicas apropiadas de unión. Estas técnicas pueden ser usadas para la fabricación de componentes de mayor tamaño o complejidad mediante el acoplamiento de partes pequeñas y sencillas. En muchos casos la

unión de compuesto-compuesto es también muy necesaria, por lo que las uniones deben mantener sus propiedades a elevadas temperaturas.

Existen una gran variedad de métodos de unión para una gran diversidad de materiales como se muestra en la Figura 1.8, que van desde uniones de tipo mecánico, por medio del uso de un tercer elemento como tornillos, tuercas o pernos, hasta uniones químicas en estado sólido o líquido cuya interacción es favorecida por el uso de temperaturas elevadas.

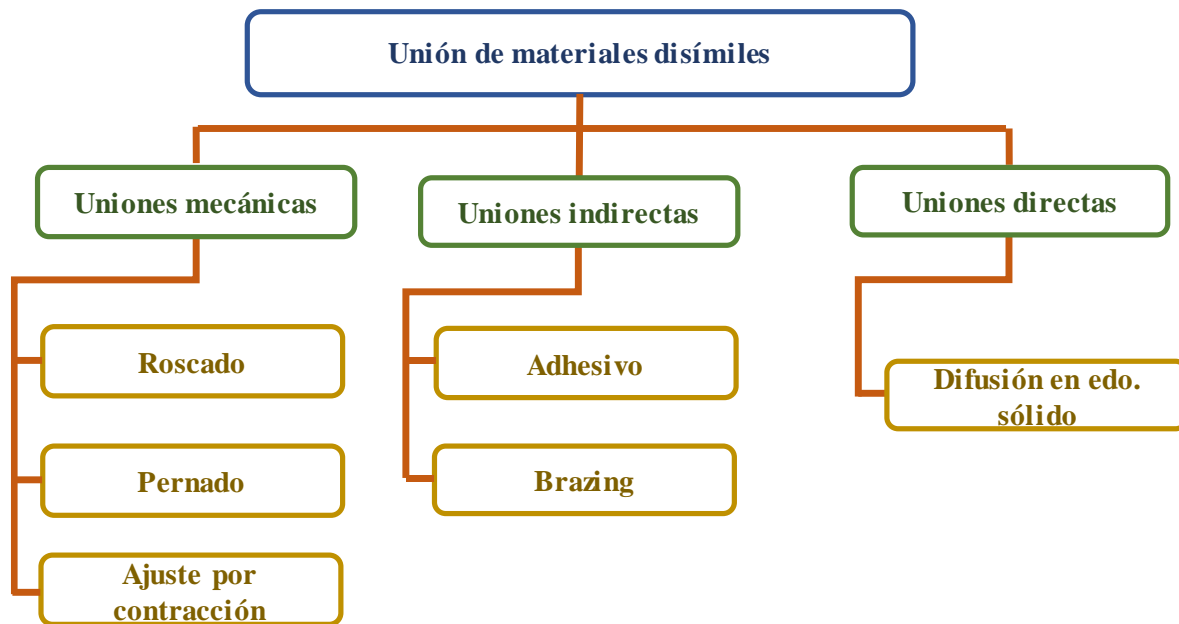


Figura 1.8 Clasificación básica de los tipos de uniones para materiales disímiles.

1.6 Procesos de unión en fase líquida

1.6.1 Fase líquida transitoria.

Algunos métodos de unión como los realizados por fase líquida transitoria por sus siglas en inglés *TLP* (*Tansient Liquid Phase*), tienen productos de reacción con un mayor punto de fusión que la temperatura de unión. Esta técnica de unión se encuentra entre la unión

por difusión y el *brazing*, generalmente es confundido con la unión por difusión que por definición se basa únicamente en la difusión en estado sólido. Las uniones por el proceso *TLP* involucran: el establecimiento del contacto de unión y calentamiento a la temperatura de unión especificada para producir un líquido en la región de la unión, sujeción del ensamble a la temperatura de unión hasta que el líquido haya solidificado isotérmicamente debido a la difusión y homogeneización de la unión a la temperatura de tratamiento térmico adecuada. La configuración de la unión consiste generalmente en colocar una capa intermedia delgada entre los sustratos, pero el material de la intercapa es ocasionalmente colocado fuera de la unión para que fluya dentro por capilaridad como también es hecho en muchos procesos de *brazing*. La intercapa puede tener muchas configuraciones, desde láminas delgadas, láminas amorfas, polvos finos o compactados, pasta de *brazing*, electroplastía, etc. Usualmente se aplica una presión para mantener alineado el ensamble y promover la unión y es realizada en vacío (0.1 μmHg - 34 μmHg) o en atmósfera inerte (Ar principalmente), la homogeneización de la unión se consigue por medio del uso de equipos utilizan diferentes métodos como radiación, conducción, inducción por radiofrecuencia, resistencia, laser o infrarrojo [31].

1.6.2 *Brazing y Soldering.*

Los métodos por *brazing* y *soldering* constan del calentamiento del material de aporte hasta su temperatura de fusión y es aplicado entre las caras a unir, sin fundir los materiales base. El aporte debe tener una temperatura de fusión menor a la de las partes que se unirán siendo así una excelente técnica para unir cerámicos a metales y metales disímiles que no pueden ser unidos por procesos de soldadura debido a su complicada geometría o incompatibilidad química. Los metales de aporte de *brazing* tienen temperaturas de fusión arriba de los 450 °C mientras que los de *soldering* debajo de la misma [6, 27, 28].

La resistencia de las uniones obtenidas por *brazing* son generalmente mayores a las obtenidas por *soldering* debido a que este método de unión es más aproximado a una “conexión natural”, ya que las piezas a unir son sometidas a temperaturas mayores que propician la difusión entre los materiales involucrados. Existen diferentes tipos de procesos de *brazing*, incluyendo: 1. *Brazing* por láser, que ofrece periodos cortos de calentamiento y

pequeña área de calentamiento; 2. *Brazing* en horno, usado para unir materiales disímiles como el aluminio al acero inoxidable, pueden lograrse uniones de alta calidad a 600 °C usando un metal de aporte eutéctico (aleación Al-Si) para este caso en particular; 3. *Brazing* en vacío, es un método económico que ayuda a prevenir la oxidación de las superficies y la introducción de impurezas [30].

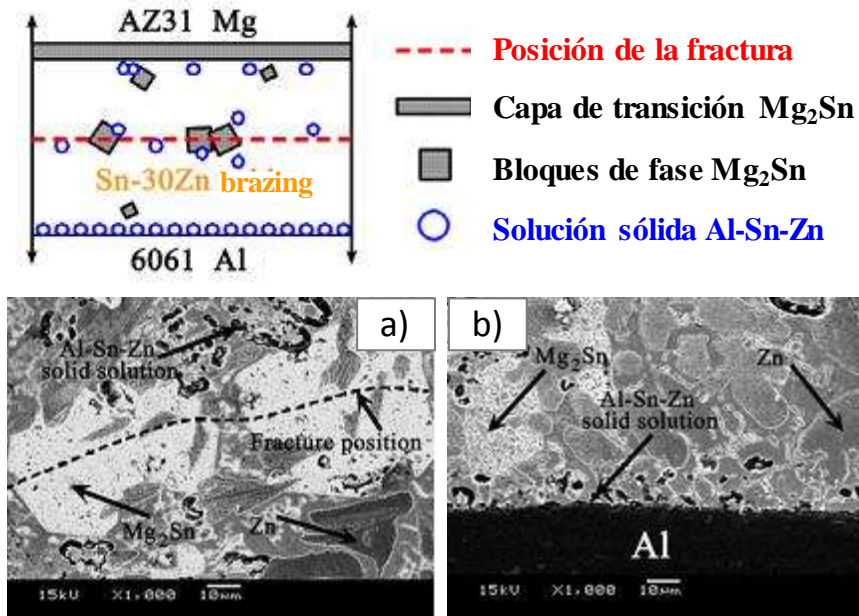


Figura 1.9 Modelo y microestructura de la unión con brazing Sn-30Zn, apreciando la zona de fractura influenciada por el contenido de Zn. a) Microestructura de la región central de la unión Mg/Sn-30Zn/Al. b) Microestructura de la zona de brazing cercana al metal base Al [32].

Algunas áreas importantes de aplicación para este método de unión es en los sectores electrónico, aeroespacial y automotriz ya que existe la necesidad de unir aleaciones de magnesio con metales tales como titanio y aluminio, por ejemplo, de acuerdo con Wang y col. [32], un proceso de *brazing* a temperaturas de 500 °C usando Sn-30Zn como metal de aporte, es benéfico para la unión de Mg y Al, debido a que el contenido de Zn permite la formación de soluciones sólidas Al-Sn-Zn en la interfase de unión Mg/Sn-30Zn/Al, una parte de estas soluciones conectan y forman una capa de transición cerca del metal base Al mientras

que otras se distribuyen dispersamente en la zona de soldadura como se muestra en la Figura 1.9.

La calidad de las uniones por *brazing* y *soldering* dependen fuertemente de la combinación de los materiales de aporte y de las partes a unir, así como de las condiciones de proceso que son usadas. Es precisamente por esta razón que un entendimiento de los cambios metalúrgicos que acompañan a la secuencia de eventos que se producen en la fabricación de las uniones es vital para el desarrollo de estos procesos.

Las tecnologías usadas para este tipo de uniones en general han evolucionado de manera empírica, en gran parte a prueba y error. Principios teóricos han contribuido a aportar ideas, orientaciones y explicaciones cualitativas para esta tecnología, pero rara vez han proporcionado datos fiables para su uso en el diseño de procesos de unión. El problema es complejo ya que se pone en juego un gran número de variables, algunas de las cuales pueden no ser fáciles de reconocer. Entre los factores relevantes, está la condición de una superficie sólida (ej. la naturaleza de algunos óxidos, superficies rugosas, etc.); los gradientes de temperaturas que se desarrollan durante el proceso, sin mencionar las reacciones metalúrgicas existentes entre el material de relleno y los materiales base y las reacciones químicas durante el proceso y su uso, así como la atmósfera de trabajo [33].

La modificación de los parámetros del proceso de unión afecta de manera drástica el comportamiento interfacial de los elementos en contacto. Johari Miab y col. [34], estudiaron el efecto del tiempo en la microestructura y propiedades mecánicas de nitruro de boro cúbico (cBN)/acero (CK45) unido por *brazing* con Cusil-ABA (63 wt% Ag, 35wt% Cu y 2 wt% Ti) con espesor de 130 μm como metal de aporte. El acero a unir fue preparado proporcionándole cierta rugosidad con lijas de SiC y la superficie del cBN pulida con pasta de diamante; la aleación de relleno, el acero y el cBN fueron lavados en ultrasonido con acetona por 15 min y secados con aire, usaron un horno tubular con atmósfera de Ar de alta pureza a una

temperatura constante de unión de 920 °C variando el tiempo de 5, 10 y 15 minutos. Hicieron uso de técnicas de caracterización MEB, EDS, DRX y pruebas mecánicas de resistencia al corte para medir la resistencia de la unión.

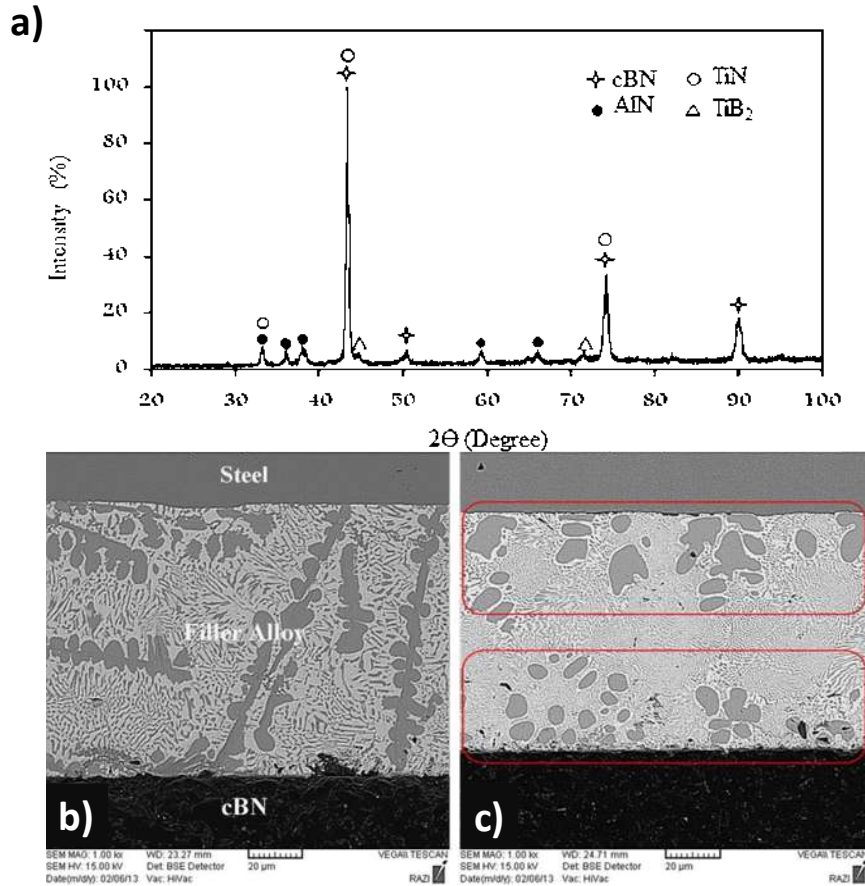


Figura 1.10 a) Estudio por DRX para la unión realizada a 15min y micrografías de unión por brazing para b) 5min y c) 15min [34].

Ellos encontraron que el Ti presente en la aleación de relleno reacciona con el cerámico produciendo una interfase, entre estos dos se generan fases estables, producto de la interacción del Ti con el B y el N del cerámico, por lo que, a mayor permanencia en la temperatura de unión, resulta una mayor formación de estas fases que le proporcionan continuidad a la intercapa de reacción (Figura 1.10). La interfase entre la aleación de relleno y el acero denotan que no hay problema alguno en conseguir el mojado de la aleación fundida con el acero, debido a la difusión atómica y formación de soluciones sólidas en la interfase lo que consideraron como mojado reactivo.

Determinaron también que el incremento del tiempo de *brazing* ayuda a la aparición de capas casi continuas de fases con contenido de Ti y que al mismo tiempo la resistencia de las uniones están influenciadas por el tiempo de unión de acuerdo a dos mecanismos, primeramente puede mejorar la resistencia promoviendo reacciones benéficas y mejor mojado de los materiales que integran la unión, y segundo, se puede llevar a la formación de fases frágiles y compuestos intermetálicos que pueden debilitar la resistencia de las uniones. El mayor tiempo de *brazing* lleva a la formación de capas continuas de reacción y difusión en las interfases cBN/Aleación de relleno y Acero/Aleación de relleno respectivamente, incrementando la resistencia de la unión; las micrografías tomadas en el área de fractura muestran que las uniones entre el cBN y la aleación de relleno ocurre en las regiones con mayor contenido de Ti (Figura 1.11). Concluyen que la unión se debe a la formación de una intercapa de reacción entre el cBN y la aleación de relleno o metal de aporte produciendo una interfase que difunde entre el acero y la aleación de relleno, por lo que incrementando el tiempo de *brazing* (unión) la interfase cBN-Aleación de porte-Acero se vuelve más gruesa y continúa resultando en una mayor fuerza de unión.

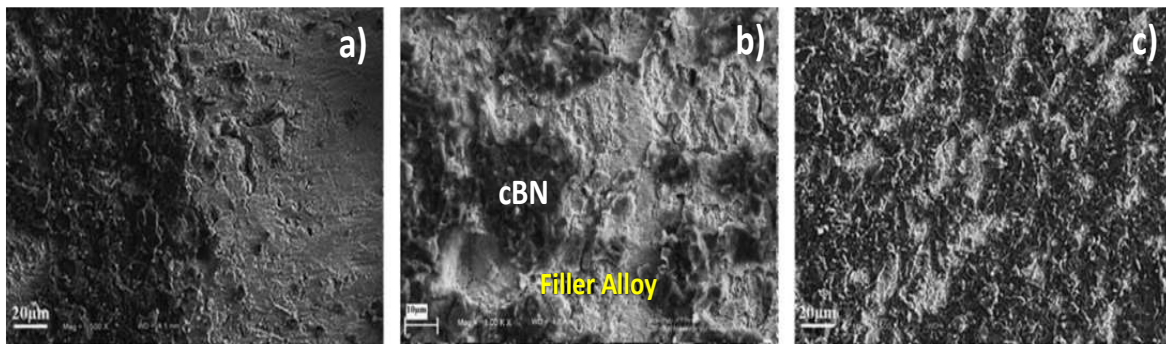


Figura 1.11 Superficie de la fractura de la región unida al acero por brazing, a) 5 minutos, b) 10 minutos y c) 15 minutos [34].

Otro parámetro que al igual que en la infiltración no asistida influye en gran medida en los procesos de unión, es el mojado. Debido a que las técnicas de unión por *brazing* y *soldering* constan del fundido del metal de aporte, este debe de mojar las piezas de trabajo, por ejemplo, para el caso de cerámicos como AlN y Si₃N₄, generalmente no son mojados por los metales de *brazing* como Ag o Cu, por lo que también tienen que realizarse

procedimientos especializados que aseguren el mojado, como lo es el uso de metales de aporte que contengan componentes químicamente reactivos como el Ti, que no requieren modificar la superficie del cerámico, pero si deben ser usados en vacío o atmósferas inertes; el Ti reacciona con los nitruros para formar capas de productos de reacción mojables [6, 23, 33–36]. La mojabilidad de cerámicos por aleaciones de relleno avanzadas es considerada la base del diseño de aleaciones para *brazing* y *soldering*. Y. V. Naidich y col. [39], demostraron que las uniones de Si_3N_4 soportada por una aleación de Cu-Ga-Ti, aumentan la mojabilidad del cerámico, promoviendo así la unión y difusión del metal. Caso contrario con las aleaciones que contengan Au y Ag. Al aumentar estas propiedades, obtuvieron uniones de alta dureza (± 800 MPa), por lo que establecieron que la interfase de unión no debe exceder a los $10\ \mu\text{m}$ de espesor (Figura 1.12).

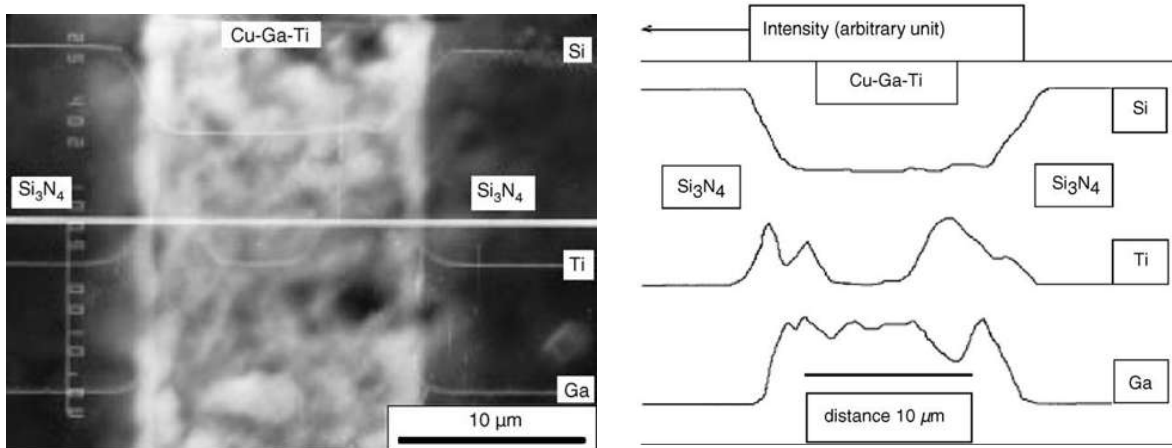


Figura 1.12 Micrografía y perfilometría de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu-Ga-Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4$ [39].

Para el caso particular del AlN, los requerimientos de su proceso de unión son concernientes a metalización y contacto hermético. El proceso toma lugar por la ruta de unión en un ambiente con atmósfera controlada por presión parcial de O_2 . Peteves [6] demostró en su trabajo que al controlar la atmósfera, además de promover el mojado y la formación de compuestos enlazantes, evitan las reacciones de oxidación para el cerámico AlN y el metal reactivo. Usando descomposición *in situ* de TiH_2 o ZrH_2 durante el ciclo de *brazing*, se metaliza la superficie del AlN con Ti que a su vez asegura el sellado hermético de la interfase, uniones de AlN/AlN de buena calidad fueron obtenidas usando Ag-22Cu-22Zn como metal

de aporte *brazing*, con Ti_2N , Ti_3Al o ZrN y Zr_3Al identificados como productos de reacción. Usando un metal de *brazing* Cu-Ti, el AlN también puede ser unido a Cu cuando se tiene una capa intermedia de W [16].

Los resultados mencionados anteriormente, establecen que el camino de reacción más conveniente es:

Cerámico---->Producto del nitruro---->Intermetálico---->Metal

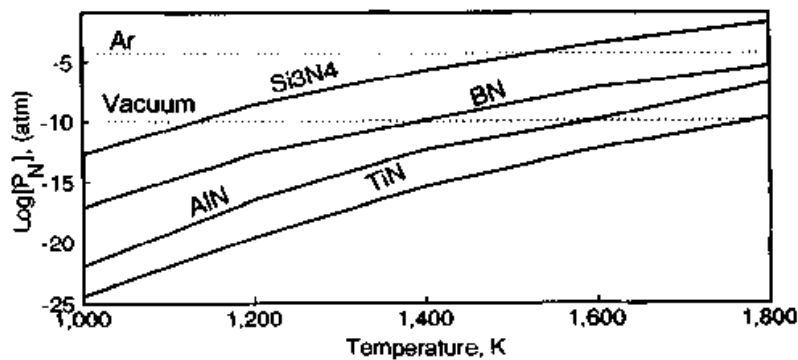


Figura 1.13 Gráfico comparativo de la presión parcial de N_2 calculada como función de las temperaturas de disociación para Si_3N_4 , BN, AlN y TiN [6].

Esto puede ser considerado para algunos sistemas (Cerámico/Metal), ya que a través de predicciones termodinámicas se puede llevar a cabo la unión (Figura 1.13). Sin embargo, esta unión debido a las características no metálicas del cerámico puede presentar un detrimento cuando se trata de nitruros, por su tendencia a disociarse. El entendimiento de los procesos de formación de las interfases Nitruro/Metal es esencial para el control seguro de fabricación y también para el diseño de sus características de resistencia. La unión por difusión puede producir uniones con buena resistencia a elevada temperatura, pero pueden degradar las piezas de trabajo metálicas, en la Figura 1.14 se pueden observar los defectos más comunes en este tipo de uniones.

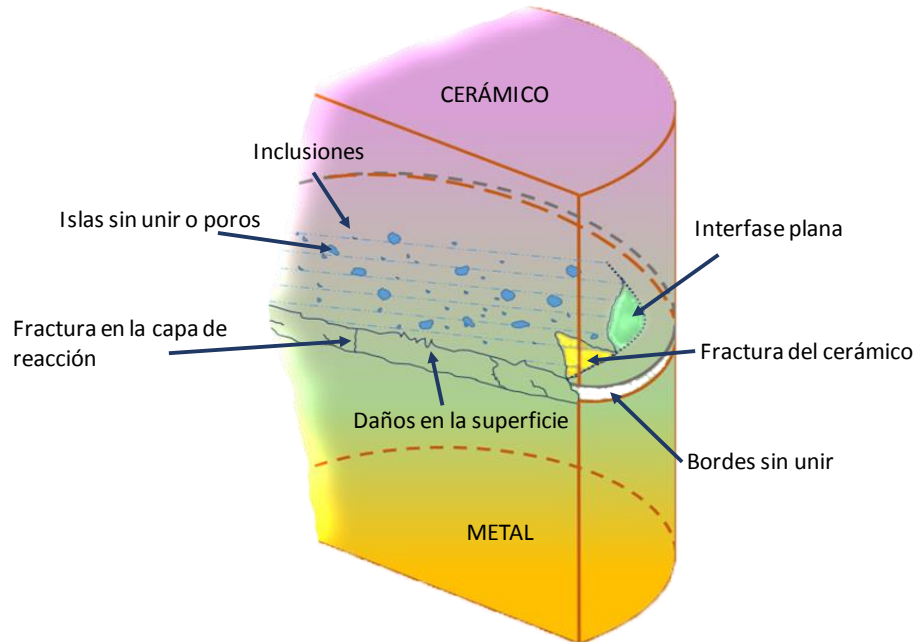


Figura 1.14 Esquema ilustrativo de los diferentes defectos en uniones metal-cerámico [33].

Anteriormente se mencionaron los estudios realizados sobre uniones Cerámico/Metal y algunos de los parámetros que impactan directamente en la calidad de la unión final, sin embargo, debido a la necesidad de desarrollar materiales con características aún más específicas, surgen los materiales compuestos, con atractivas propiedades físico-mecánicas para una gran variedad de aplicaciones, desafortunadamente en la actualidad, los procesos de unión específicamente para CMM con refuerzo de partículas cerámicas, no han sido estudiados a profundidad por la cantidad de variables que involucra todo el proceso para el análisis de una unión, aumentando parámetros como tamaño de partícula del refuerzo, principalmente.

En el estudio de Zhang y col. [40], analizaron la influencia del tamaño de partícula del refuerzo cerámico de un CMM SiC/Al, en la unión por *brazing* utilizando una intercapa Al-Si-Mg de 1 mm de espesor. Ellos llegaron a la conclusión de que el refuerzo debilita la resistencia en la interfase (Figura 1.15), por lo que es difícil estimar la dureza en la interfase Al/Mg, Al/Si. Sin embargo, declaran que el refuerzo promueve una unión disímil.

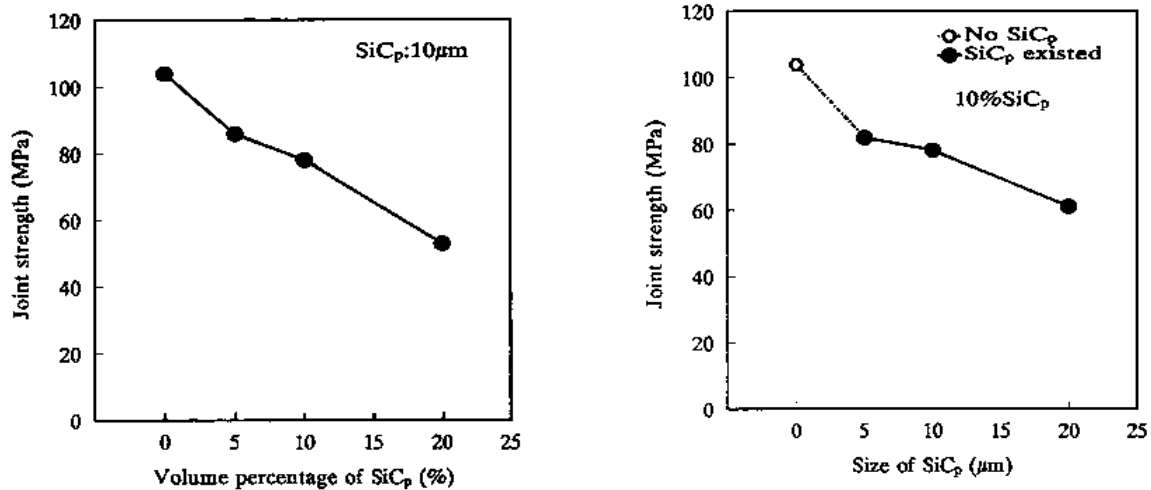


Figura 1.15 Propiedades mecánicas de Al/SiC_p-MMC contra SiC_p en porcentaje en volumen [40].

Los refuerzos pueden ser considerados como obstáculos para obtener una unión ideal en materiales compuestos, aun así, a pesar de esto es muy difícil estimar con precisión la fuerza de unión de las interfases formadas entre SiC_p/Al y SiC_p/SiC debido a que hay una gran cantidad de elementos que pueden formar fases no deseadas que afecten el desempeño final de la unión. Es por esto que su estudio debe de continuar para lograr entender los mecanismos que actúan al unir este tipo de materiales compuestos.

1.7 Procesos de unión en estado sólido.

1.7.1 Soldadura de fase sólida por deformación plástica.

Este proceso de unión, puede ser empleado en la unión de partes de suficiente ductilidad sin el uso excesivo de calor como el requerido en soldadura por fusión. Los enlaces metalúrgicos son alcanzados por una gran deformación plástica y el rompimiento de capas de óxido, mientras que la unión mecánica debe ser realizada sin ningún efecto térmico y se concentra en las películas de óxido, aunque debe hacerse uso de algún sistema de fijación y

presión interfacial. Las superficies que estarán en contacto deberán ser preparadas antes de aplicar el proceso de soldadura para incrementar la resistencia de la unión [30].

1.7.2 Soldadura por difusión en fase sólida.

La unión por difusión, es un proceso donde el principal mecanismo de acción es la difusión. Es usada en una gran variedad de áreas en la industria para uniones de alto desempeño y de geometría muy justa a la forma original de las piezas [41]. Este método de unión presenta muchas ventajas, principalmente la resistencia en la línea de unión que generalmente resulta ser igual a la de los materiales base, siendo el caso también para la microestructura en la misma. Sin embargo, estas ventajas requieren de un estricto control de las condiciones usadas en el proceso, como son: superficies de contacto limpias y pulidas, así como temperaturas elevadas para promover el proceso de difusión; en la mayoría de los casos la resistencia de la unión es alcanzada por la aplicación de presión y largos tiempos de permanencia. La resistencia de la unión es conseguida debido a la difusión y no a la deformación plástica [30].

Una gran cantidad de combinaciones de metales pueden ser unidos por difusión en estado sólido, sin embargo, su aplicación en otro tipo de materiales como CMM se ha implementado con el surgimiento de nuevos materiales:

1. *Metales similares pueden ser unidos directamente para formar una soldadura de estado sólido.* En esta situación es requerida presión, temperatura y tiempo que dependerán de las características de los metales que se unirán y la preparación de sus superficies.
2. *Metales similares pueden ser unidos con una capa delgada de un metal diferente entre ellos.* En este caso, la capa puede promover una difusión más rápida o permitir un incremento en la microdeformación en la unión para proveer un mejor contacto entre las superficies. Este metal de interfase puede ser difundido en el metal base

mediante la aplicación de un tratamiento térmico hasta que deje de permanecer como capa de separación en la línea de unión.

3. *Dos metales disimiles pueden ser unidos directamente* ocurriendo un fenómeno de difusión controlada para formar la unión.
4. *Metales disimiles pueden ser unidos con un tercer metal* entre las superficies de contacto para mejorar la formación de la soldadura, ya sea por la aceleración de la difusión o permitiendo un contacto inicial mayor.

Es una atractiva técnica de manufactura para unión de materiales disímiles y para fabricar componentes con estrictos requerimientos de continuidad de propiedades. A diferencia de otros procesos, la unión por difusión preserva la microestructura de los materiales base en la interfase y no existen gradientes térmicos localizados que induzcan a la distorsión o creación de esfuerzos residuales en los componentes [42].

Un modelo mecánico de tres fases describe adecuadamente la formación de la unión [43]:

1. *En la primera etapa*, la deformación de las asperezas en contacto ocurre primero por el desplazamiento de las mismas y por los mecanismos de deformación plástica que producirán el contacto íntimo entre las caras interfaciales. En la etapa final, la unión es esencialmente un límite de grano en las áreas de contacto con huecos entre estas.
2. *Durante la segunda etapa*, la difusión se vuelve más importante que la deformación, y muchos de estos huecos desaparecen como límite de grano, mientras que la difusión continúa.
3. *En la tercera etapa*, los huecos remanentes son eliminados por la difusión en volumen de los átomos a la superficie del hueco.

Esto puede ser observado claramente en el estudio realizado por Lemus-Ruiz y col. [44], en donde realizaron uniones por difusión usando Ni puro comercial y carburo de tungsteno (WC) (con 6% Co) sometiéndolos a temperaturas de 980 °C y 1100 °C a diferentes

tiempos de permanencia que fueron de 5, 15, 25, 35 y 60 minutos en atmósfera de Ar. Dado que estudiaron los parámetros de temperatura y tiempo, pudieron observar por microscopía electrónica de barrido las diferentes muestras producidas que presentaron la evolución de la interfase de unión como se muestra en la Figura 1.16, siendo evidente que mientras se incrementa el tiempo de unión, el proceso de difusión se verá incrementado en igual medida, formando una capa continua de unión libre de porosidades y grietas.

En este estudio demostraron que es posible unir WC a Ni por medio de difusión en fase sólida, revelando que la unión ocurre por la formación homogénea de una capa de difusión del lado del metal de unión. Comprobaron por medio de MEB y análisis termodinámico, que el proceso de difusión es gobernado por la difusión del Ni a través del Co presente en el WC y que la difusión del Co sobre el Ni forma una zona delgada de interdifusión como resultado del proceso en estado sólido.

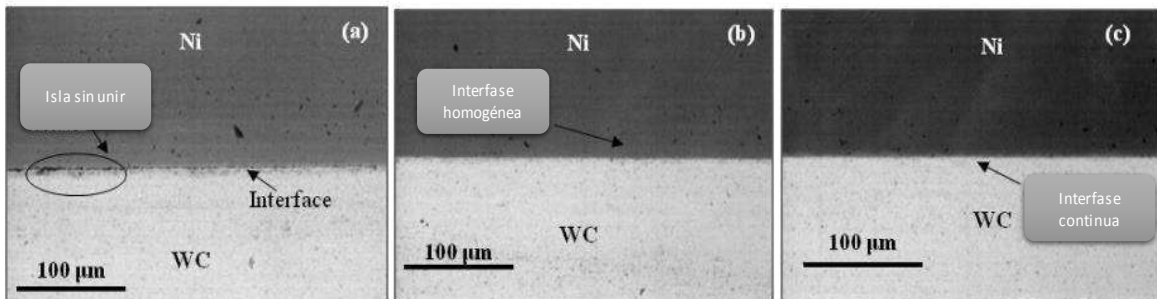


Figura 1.16 Sección transversal de la interfase observada en las muestras de WC-Co/Ni producida a a) 980 °C por 5 minutos, b) 980 °C por 25 minutos y c) 1100 °C por 5 minutos [44].

Es evidente que los parámetros que gobiernan estos procesos de unión son prácticamente los mismos que actúan en los procesos en fase líquida, sin embargo, es importante comprender y delimitar sus diferencias para así poder hacer un análisis más certero sobre las uniones realizadas por los diferentes métodos que existen.



CAPÍTULO 2

DESARROLLO

EXPERIMENTAL



El desarrollo experimental para este proyecto se explica en la Figura 2.1. Consta de tres etapas principalmente; 1) obtención de materias primas, 2) producción del compuesto por infiltración y finalmente 3) unión y evaluación del ensamble. La primera etapa manifiesta la caracterización de materias primas, en este caso polvos cerámicos comerciales de nitruro de aluminio (AlN) de tamaño de partícula 7-10 μ m y la aleación de MgAZ91E. Los polvos de AlN fueron sometidos a un estudio de distribución de tamaño de partícula (DTP) con el fin de encontrar la tendencia de distribución que auxilió a los mecanismos de difusión indispensables para la infiltración espontánea. Se realizaron análisis en DRX y MEB para confirmar las características de los materiales base, así como algunas pruebas en dilatometría aplicada a los polvos de AlN para respaldar y complementar las condiciones del proceso de fabricación reportado por Lemus-Ruiz y col. [26].

Una vez realizada la caracterización de las materias primas (*Etapa 1*), los polvos de AlN fueron sometidos al proceso de conformado en verde (anexo A) mediante prensado usando como aditivo ligante alcohol polivinílico (PVA), posterior a la etapa de prensado, las preformas se calcinaron para la eliminación del polímero ligante y de esta forma liberar las porosidades de las preformas de posibles contaminantes. Aplicando el método de densidad de Arquímedes (anexo B) para cálculos de densidad real, se pudieron determinar datos como % de porosidad y fracción de poros presente en las preformas, conociendo estos datos fue posible realizar los cálculos de masa de aleación de MgAZ91E requerida para el llenado de los poros en su totalidad durante la infiltración (*Etapa 2*). La caracterización de los CMM obtenidos, se llevó a cabo por medio de las técnicas de DRX y MEB que permitieron conocer las características de distribución y microestructura.

Para la etapa de unión de los distintos ensambles especificados en el diagrama (*Etapa 3*), se procedió con la preparación superficial de la cara del compuesto AlN-MgAZ91E y los metales de unión Ti y MgAZ91E para las uniones por difusión en fase sólida, pasando por un estricto desbaste con lijas de SiC (320-2000) y pulido termino espejo usando Al₂O₃ de 1 y 0.3 μ m para el CMM, así como pasta de diamante de 6, 3 y 1 μ m para las aleaciones, el ciclo térmico fue llevado a cabo en el mismo reactor donde se realizó el proceso de

fabricación de los CMM en atmósfera inerte de Ar a temperatura constante, variando el tiempo de permanencia.

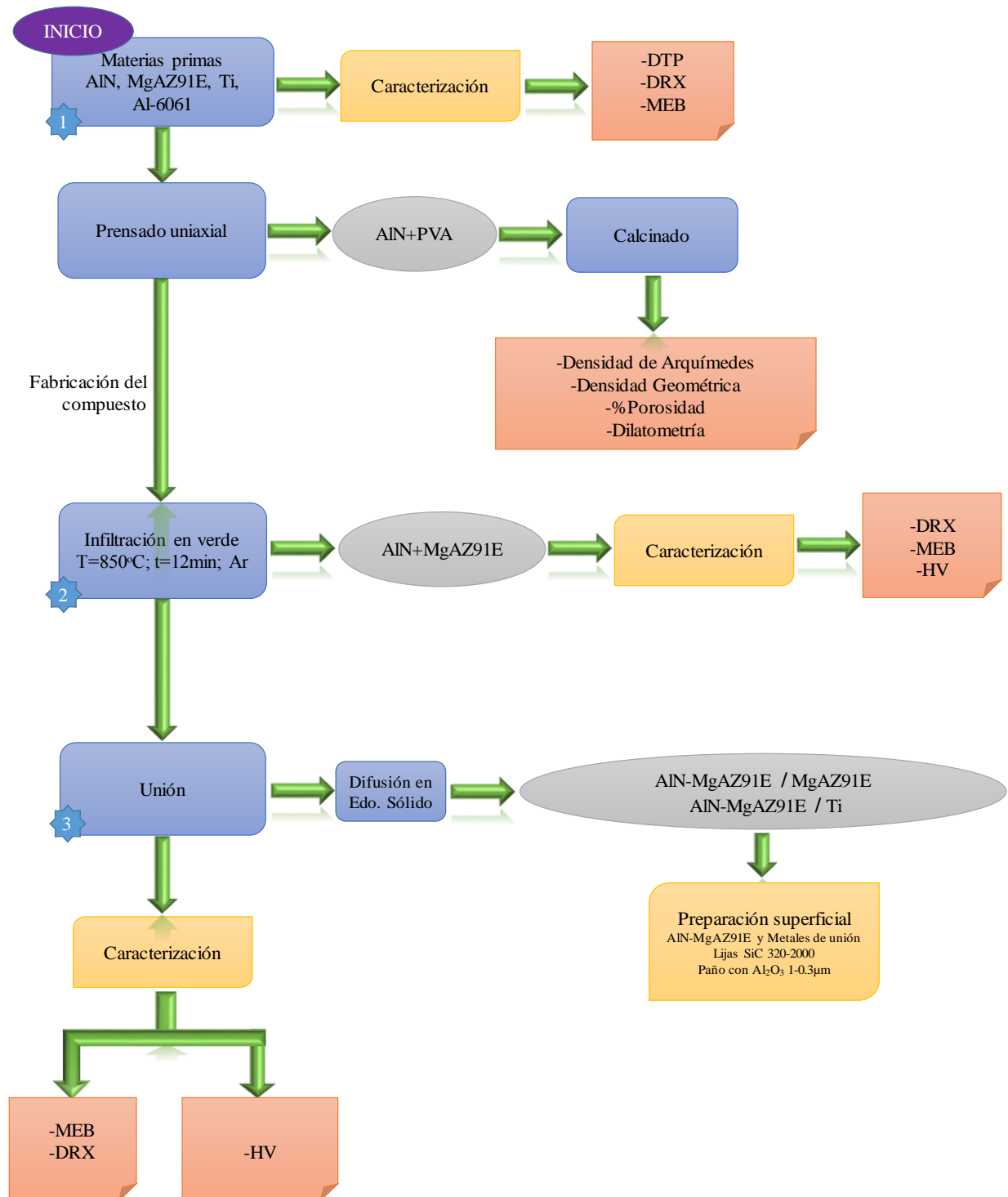


Figura 2.1 Diagrama del desarrollo experimental.

2.1 Infiltración

Para la etapa de infiltración, se hizo uso de un horno tubular CARBOLITE modelo STF 16/180 con alcance de temperatura de hasta 1500 °C, usando el ciclo térmico mostrado en la Figura 2.2 en atmósfera de Ar, ubicando en forma apilada en un portamuestras de grafito recubierto por BN la preforma cerámica con su respectiva masa de aleación (Figura 2.3) propiciando así que por capilaridad y ayudado por el efecto de la gravedad se diera la infiltración de las preformas en verde dando paso a la formación del CMM AlN-MgAZ91E.

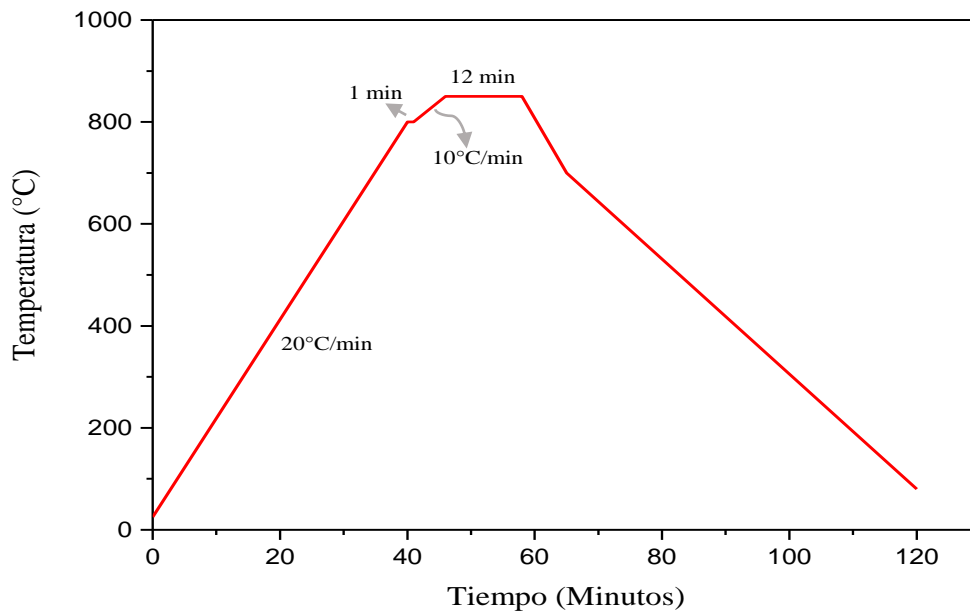


Figura 2.2 Ciclo térmico de infiltración en atmósfera de Ar a 850 °C por 12 minutos de permanencia.



Figura 2.3 3 Acomodo de preformas de AlN con la aleación Mg-AZ91E para el proceso de infiltración.

2.2 Unión de ensambles CMM/Metal

Las uniones realizadas se llevaron a cabo mediante la técnica de unión por difusión en estado sólido con diferentes metales de unión (MgAZ91E y Ti), en la Figura 2.4 se muestra la configuración de los ensambles utilizados.

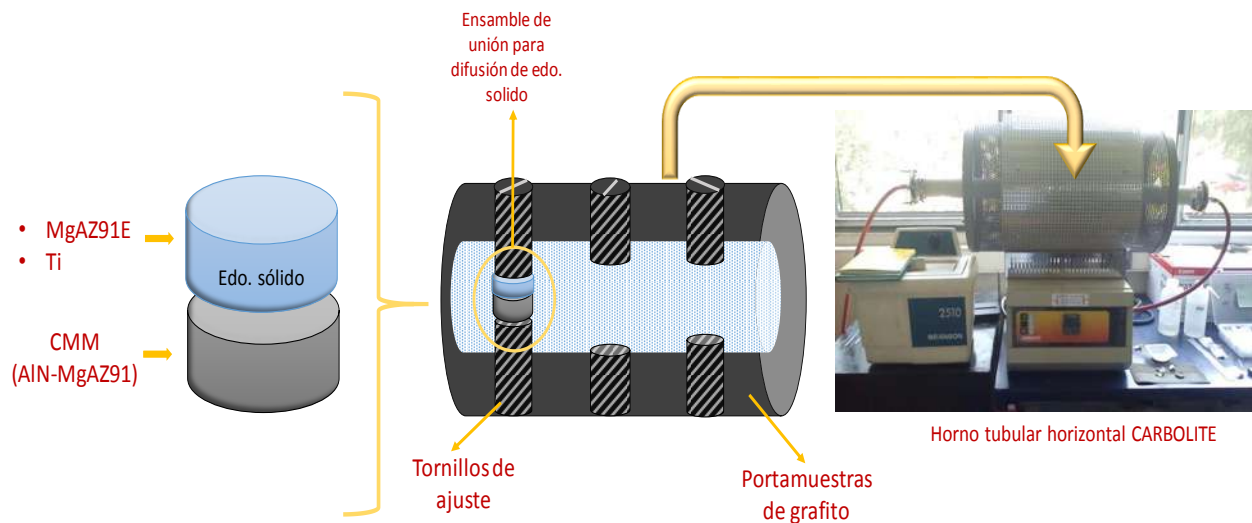


Figura 2.4 Montaje de los materiales para la etapa de unión.

Para el proceso se requirió de la preparación de las caras de contacto mediante el desbaste con lijas de SiC (320-2000) y pulido a término espejo usando Al_2O_3 de 1 y $0.3 \mu\text{m}$ para los CMM y las aleaciones a unir, sin embargo, las aleaciones requirieron del pulido final con pasta de diamante de $1 \mu\text{m}$ para proporcionar un acabado más fino, el ciclo térmico utilizado fue determinado por la temperatura de fusión más baja de las aleaciones usadas, en este caso la aleación de MgAZ91E, teniendo así como temperatura límite del proceso de unión $600 \text{ }^\circ\text{C}$ variando el tiempo de permanencia de 1, 3 y 5 horas en atmósfera de Ar como se muestra en la Figura 2.5. El portamuestras de grafito utilizado para los procesos de unión como se ilustra en la Figura 2.4, tiene un mecanismo de ajuste manual constituido por tornillos, los cuales ejercen menos de 55.9 cm/kg de torque, lo que puede considerarse como una presión ejercida despreciable, sin embargo, para el caso particular de este tipo de ensambles fue suficiente para conseguir uniones exitosas a 5 horas de permanencia tanto para el Ti como para el MgAZ91E.

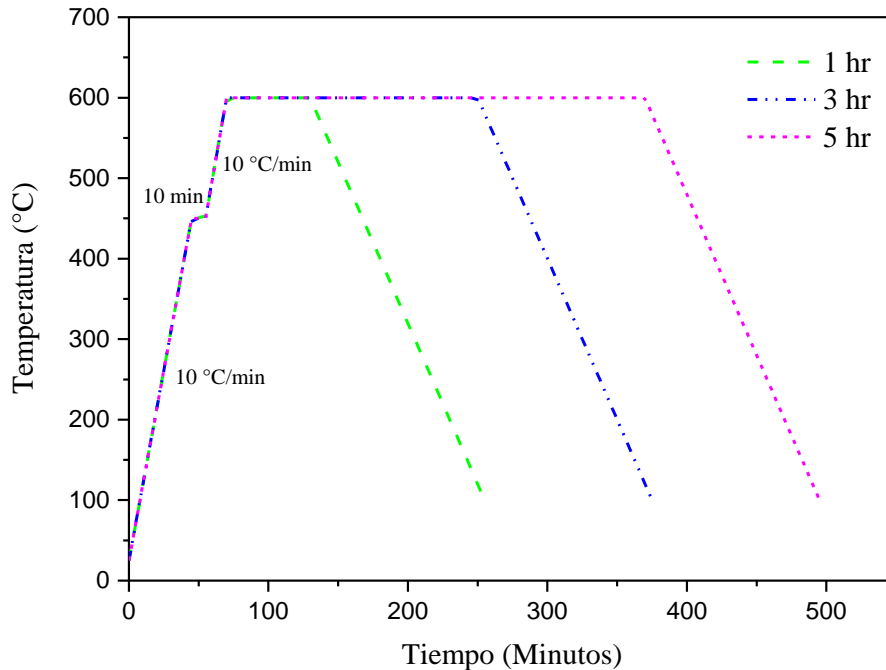


Figura 2.5 Ciclo térmico de las uniones por difusión en estado sólido.

2.3 Densidad de Arquímedes (verdadera).

Se midieron las densidades de las preformas cerámicas calcinadas (para eliminación del aditivo aglutinante) y de los materiales compuestos después de haber sido infiltrados, con el fin de mantener un sondeo general de la variación del porcentaje de porosidad y así poder mantener la reproducibilidad del proceso de fabricación de CMM y control de porosidad de las preformas en verde. El estudio se realizó en alcohol a temperatura ambiente sumergiendo las preformas y posteriormente los CMM, permitiendo el reposo las muestras dentro del alcohol durante 1 hora, con el fin de asegurar la máxima absorción de líquido dentro de las porosidades del material. Previo al proceso de sumergido, las muestras fueron puestas a secar y se registró su peso libre de agua, posteriormente al extraer la pastilla sumergida se secó el excedente de agua alojado en la superficie de la pastilla y finalmente se registró el primer peso otorgado por la balanza analítica, finalizando el proceso con la medición de las dimensiones de cada muestra.

2.4 Distribución de Tamaño de Partícula (DTP)

La distribución de tamaño de partícula de las materias primas fue determinada utilizando un equipo marca COULTER modelo LS 100Q (Figura 2.6), basado en el principio de la fotosedimentación en fase líquida, con una velocidad rotacional máxima de 10,000 RPM y capacidad analítica de 0.1 a 20 μm .



Figura 2.6 Equipo de distribución de tamaño de partícula.

2.5 Difracción de Rayos X (DRX)

Para la determinación de fases se utilizó el equipo de DRX. Esta técnica está basada en las propiedades de difracción que presentan los materiales cristalinos, cuando se les hace incidir un haz de rayos X, cada sustancia analizada produce un patrón de difracción característico.

La Difracción de rayos X es la técnica más comúnmente utilizada para identificación de fases presentes en un material cristalino. Las probetas, fueron analizadas en un equipo BRUKER modelo D8 ADVANCE (Figura 2.10), con tubo de cobre, filtro de níquel, kv=30, además se emplea el software DIFRACT/AT, esta técnica fue utilizada para la caracterización de materias primas, así como para las muestras infiltradas y uniones.

2.6 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Para la morfología y tamaño de partícula se utilizó MEB. El estudio de la microestructura de cada una de las probetas se realizó en un Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL modelo 6400 (Figura 2.7 izquierda). Los materiales se metalizaron para promover una superficie conductora en una cámara de vacío EDWARDS con voltaje entre electrodos de 1500 volts.



Figura 2.7 Equipos utilizados para microscopía electrónica de barrido.

Los nuevos microscopios MEB trabajan utilizando como fuente de electrones un cañón de emisión de campo (MEB-FEG) que proporcionan haces de electrones de alta y baja energía más focalizados, lo que permite mejorar la resolución espacial, minimizar cargas sobre el espécimen a observar, causando además menos daños en muestras sensibles. Esta técnica fue usada para el análisis cualitativo y cuantitativo de las materias primas, productos de infiltración y unión para la obtención de imágenes de superficies y características microestructurales a alta resolución con topografía y contraste de material con un equipo JEOL modelo JSPM-5200 (Figura 2.7 derecha).

2.7 Dilatometría

Se realizó la medición de CET del material cerámico de refuerzo AlN mediante la prueba de dilatometría en un equipo de cámara vertical LINSAIS L1300, mostrado en la Figura 2.8, el dilatómetro consta de un soporte móvil (pistón) de alúmina en el que se coloca la muestra y una placa de igualmente de alúmina fija que está en contacto con la cara superior de la muestra, donde su desplazamiento se mide. El calentamiento del horno es proporcionado por una resistencia eléctrica. Este tipo de prueba determina el comportamiento de los materiales por medio de la detección de los cambios en el volumen de la probeta analizada pudiendo ser una contracción o expansión.



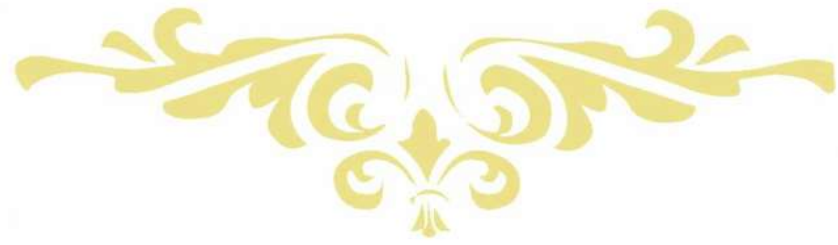
Figura 2.8 Dilatómetro vertical marca LINSEIS.

2.8 Dureza Vickers (HV)

El ensayo de dureza fue realizado un equipo Micro Photonics Inc. Nanovea (Figura 2.9), para medir dureza Vickers en materiales cerámico, metales, etc., con indentador de Diamante con un rango de carga de 1 a 50 kgs (anexo C).



Figura 2.9 Durómetro Vickers marca NANOVEA para dureza y tenacidad a la fractura.



CAPÍTULO 3

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

DE RESULTADOS



3.1 Materias primas para la infiltración del CMM

3.1.1 Polvos cerámicos de AlN.

Con el propósito de determinar el efecto del calentamiento sobre la evolución del cambio de fase del material cerámico base, y tamaño de partícula, se utilizó la técnica de DRX. Se calculó el porcentaje de fases presentes del AlN y de la oxidación del aluminio (α -alúmina). En la Figura 3.1, se muestra el difractograma de los polvos prensados axialmente y calentados a 1500 °C con una tasa de calentamiento de 20 °C/min a un tiempo de permanencia de 30 minutos sin atmósfera controlada. Podemos observar que la temperatura de coalescencia no es suficiente para densificar a la muestra ya que la densidad relativa obtenida es de 0.6591, un aumento del 12% con respecto a los compactos en verde la cual se obtiene de 0.4325 de densidad relativa.

Para el polvo en verde se reporta la fase estable del AlN, sin embargo, por el tipo de calentamiento convencional se oxida el aluminio provocando la formación del corundum (α -alúmina) (como se reporta en el difractograma en los picos de 25.39° y 35.48°) [PDF #99-100-9563] representativos de la fase más estable del óxido de aluminio. La presencia de esta fase favorece a la densificación en un 15% de aumento, sin embargo, para la etapa dos de la sinterización (crecimiento de cuellos) se ve afectada por el nitrógeno que no permite el crecimiento de grano. La fase corundum, está presente en un 66% a la temperatura de 1500 °C con respecto a la fase natural del AlN, esto es calculado con la formula Scherrer Klug.

De la ecuación de Klug [45]:

$$(Ia)_0 = Ka / (\delta a \mu a) \quad \text{Ec. (5)}$$

Para un estado puro de los polvos A nos permite determinar la expresión

$$Ia = Ka / (\delta a \mu a) \quad \text{Ec. (6)}$$

$$(Ia)_0 = Ka / (\delta a \mu a) \quad \text{Ec. (7)}$$

$$Wa = Ia / (Ia) \quad \text{Ec. (8)}$$

Donde:

I_a - Es la intensidad del pico teórico.

(I_a) - Intensidad del pico experimental.

δa - Densidad teórica del material.

W_a - Porcentaje de la fase presente.

Tabla 3.1 Cálculo de los índices de Miller para la α -alúmina a 1500 °C.

| Pico | H(cm) | θ | %H | X | Índices | Fase | Tamaño |
|------|-------|----------|-------|-----|---------|--------------------------------|-------------|
| 1 | 7 | 21.5 | 82.43 | 4 | 100 | Al ₂ O ₃ | 345 μ m |
| 2 | 8.2 | 35 | 100 | 5.4 | 102 | AlN | 500 μ m |
| 3 | 6.5 | 43.5 | 85.13 | 6.5 | 300 | Al ₂ O ₃ | 432 μ m |
| 4 | 4.8 | 65 | 55.45 | 8.5 | 103 | AlN | 352 μ m |
| 5 | 2.6 | 68 | 31.08 | 10 | 101 | Al ₂ O ₃ | 653 μ m |

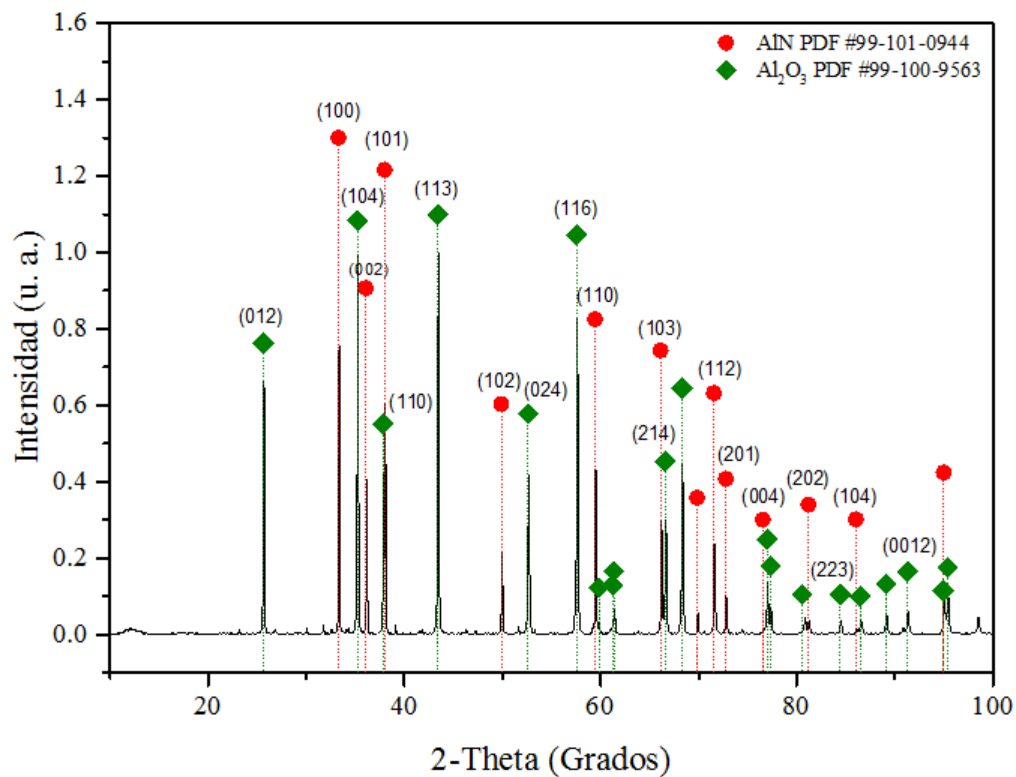


Figura 3.1 Difractograma del polvo de AlN calentado a 1500° a 20 °C/min con un tiempo de residencia de 30 minutos en aire.

En la Figura 3.2, se muestra la micrografía de la pastilla calentada convencionalmente a 1500 °C a 20 °C/min, donde se puede apreciar la etapa dos de la sinterización, referida al crecimiento de cuello, esto indica que se necesita una temperatura elevada y una tasa de calentamiento rápida (100 °C/min) para lograr una densificación significativa. Sin embargo, para el trabajo de infiltración la densidad relativa resulta útil.

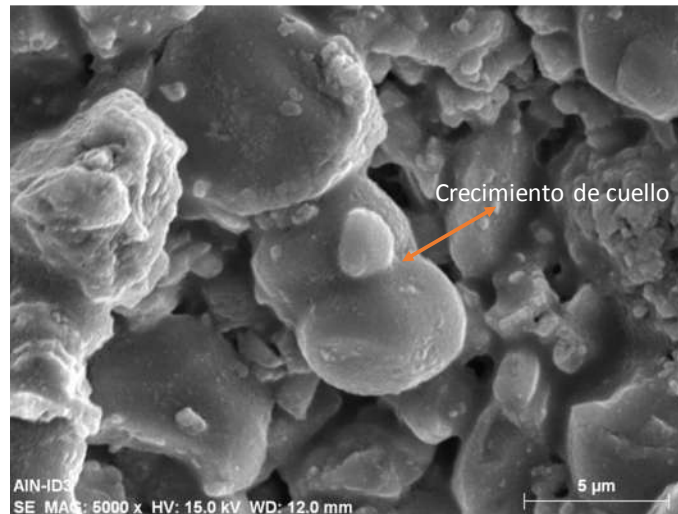


Figura 3.2 Micrografía a 5000x de la muestra calentada convencionalmente de AlN a 1500 °C.

A una temperatura de oxidación alta (1000 °C), el óxido cristalino que se forma, se debe a una composición abrupta en la interfaz entre el óxido y el nitruro. El AlN subyacente es casi libre de defectos por lo cual contiene a cualquier oxígeno medible. Por el contrario, a una baja temperatura de oxidación (800 °C), se forma un óxido amorfo, el nitruro cerca de la interfaz contiene una alta densidad de defectos (dislocaciones, defectos de apilamiento y defectos planares) y una cantidad medible de oxígeno y nitrógeno molecular. Estas observaciones pueden explicarse considerando el comportamiento de punto de defecto causado por la oxidación de AlN. El oxígeno desplaza al nitrógeno por sustitución en la red cristalina, creando un intersticial nitrógeno. Además, porque la proporción de O:Al (3:2) es mayor que la proporción de N:Al (1:1), la sustitución de 3 átomos de oxígeno en los sitios de nitrógeno genera una vacante Al [46]. Esto puede ocurrir por la formación intersticial del aluminio. A una temperatura alta (1600 °C), la difusión del nitrógeno y del aluminio es rápida, como la cinética de las reacciones que

implican estos defectos puntuales y, por lo tanto, el nitruro alcanza el equilibrio termodinámico. Por el contrario, a temperaturas bajas (≤ 1000 °C) la difusión del nitrógeno en sitios intersticiales para el aluminio es mucho más lenta, por lo que provoca una sobresaturación de defectos puntuales producidos en la interfaz del nitruro, esta acumulación de exceso de defectos puntuales produce la precipitación de los defectos lineales que están cerca de la interfaz. La estructura cristalina del AlN, da pie a los defectos de apilamiento debido a la incorporación del oxígeno este mecanismo ha sido descrito por Hagege y col. [47]. En la Figura 3.3a, se observa la estructura del AlN donde los átomos de aluminio están en una disposición hexagonal compacta cerca de los sitios tetraédricos ocupados parcialmente por el nitrógeno, en la Figura 3.3b, se muestra la proyección de la estructura en el plano (1120) sobre el AlN, donde el Al está en una disposición hexagonal en sitios tetraédricos.

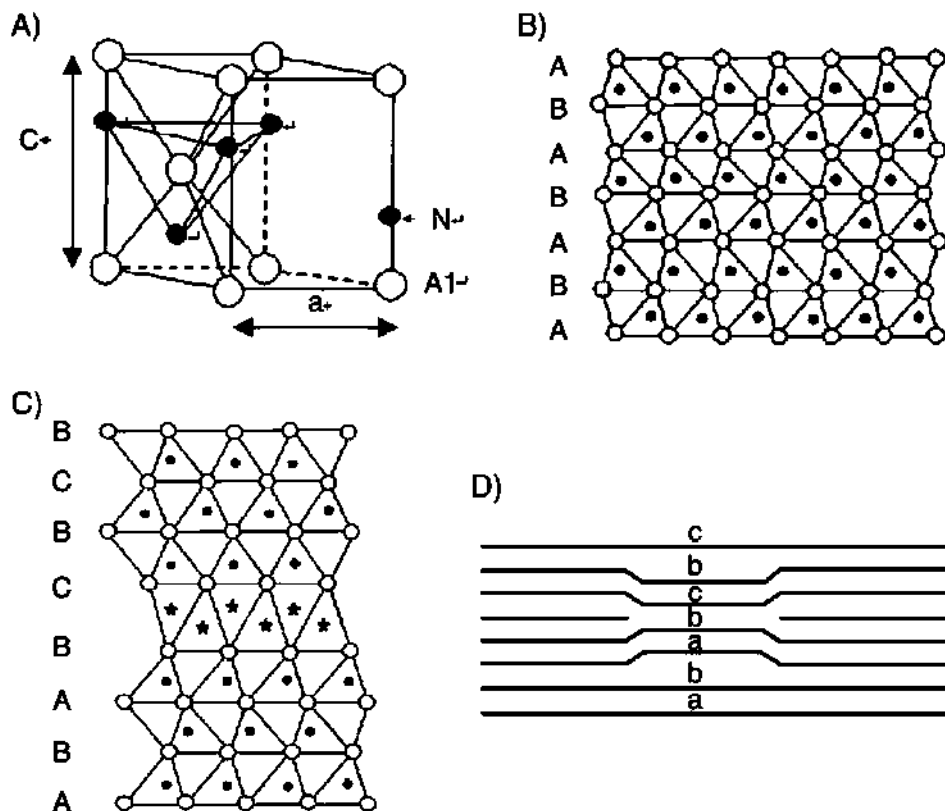


Figura 3.3 Posiciones atómicas del Al-N-O durante la oxidación. a) Celda unitaria del AlN, b) proyección de la estructura en el plano (1120), c) reacomodo del plano generado por la oxidación, d) deformación de la estructura cristalina [46].

Este estudio nos ayuda a confirmar una vez más porque es tan importante mantener un excelente control de la atmósfera durante el proceso posterior del AlN para la infiltración, ya que la disociación del nitruro se comienza a dar desde bajas temperaturas y se ve incrementada por la exposición a largos tiempos de permanencia.

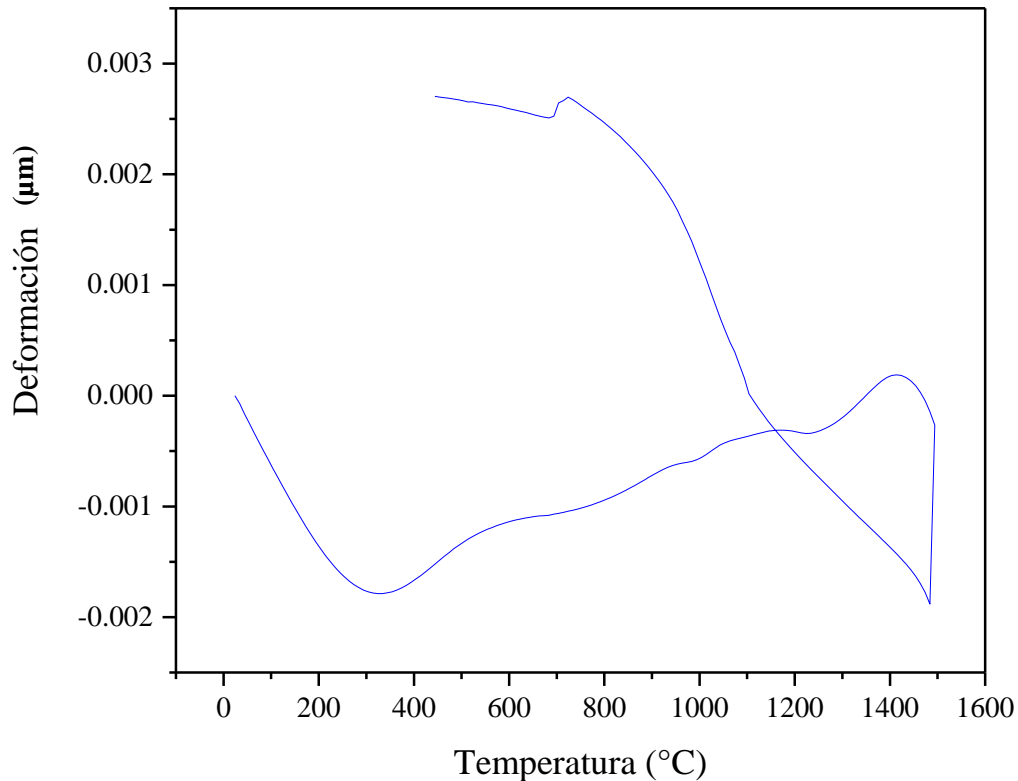


Figura 3.4 Gráfica de dilatometría para el polvo cerámico de AlN (7-10 µm) calentado a 1500° a 20 °C/min con un tiempo de residencia de 30 minutos en aire.

En la Figura 3.4, se describe la gráfica de dilatometría por comportamiento térmico de la muestra AlN (tiempo vs encogimiento) llevada a cabo a 20 °C/min a 1500 °C con 30 minutos de permanencia. Como se puede observar, en el rango de temperatura de 439-685 °C, se lleva a cabo un calentamiento con un comportamiento lineal, después se denota que a partir de 685 °C se registra una expansión (rango 685-718 °C) lo que significa la oxidación del material, comprobándose a través de DRX por el pico principal del corundum (35.6°) en la Figura 3.1, explicando el reacomodo del oxígeno descrito anteriormente, si se continua observando a 928 °C se nota una caída de pendiente, lo que implica el inicio de la coalescencia de las partículas

que explica la etapa dos de la sinterización. Sin embargo, a pesar del calentamiento a 1500 °C no se registró la temperatura de sinterización debido a que el AlN se reporta a temperaturas y velocidades altas (sinterización rápida) [48]. Esta gráfica demostró que, en el enfriamiento, vuelve a colapsar la estructura pasando por una segunda oxidación, esto es otro indicador de que se necesita más temperatura para terminar el acomodo final del oxígeno (1406 °C). Cabe mencionar, que la prueba de calorimetría fue llevada a cabo sobre una muestra con diferente contenido de tamaño de partícula, el cual es necesario para disminuir la cantidad de poros y por lo tanto aumentar la densificación, promoviendo el contacto interparticular que favorece al proceso de sinterización, recordando que para el caso en particular de los procesos de infiltración es necesario mantener un porcentaje controlado de porosidad.

El polvo de AlN utilizado, tiene tamaños de partícula de 7-10 μm que de acuerdo con el estudio previo realizado por Lemus-Ruiz y col. [25], que estudiaron diversos tamaños de partícula y su influencia mecánica en el refuerzo de CMM de matriz de MgAZ91E, demuestra ser el que presenta las propiedades más elevadas de dureza y módulo de Young (Figura 3.5a y b).

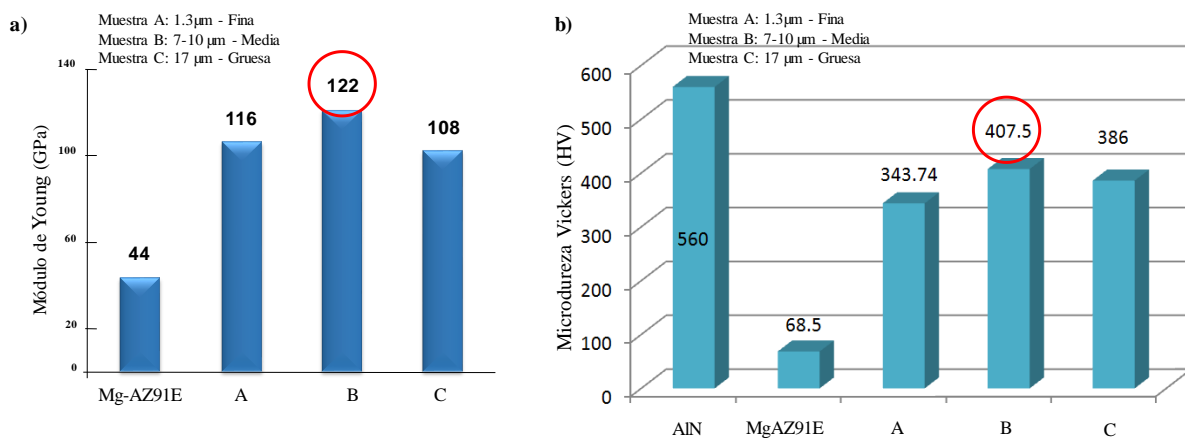


Figura 3.5 a) Módulo de Young para los CMM de AlN-MgAZ91E reforzados con diferentes tamaños de partícula y su comparativa con la matriz del compuesto. b) Microdureza Vickers para los mismos compuestos AlN-MgAZ91E y su comparativa con los materiales monolíticos que los conforman [25]. Se resaltan los valores del compuesto más elevados.

En la Figura 3.6 se muestra el estudio de DTP (Distribución de Tamaño de Partícula) realizado para confirmar la granulometría presente en el AlN que se usó para la fabricación de

compuestos, el cual fue obtenido de forma comercial comprobando así las especificaciones del producto. También se realizaron análisis en SEM por medio de la técnica EDS para confirmar la presencia elemental del AlN, con el fin de corroborar la pureza y presencia de fases en el material base, se sometió a DRX, encontrándose únicamente la fase del AlN. como se puede observar en el difractograma de la Figura 3.7.

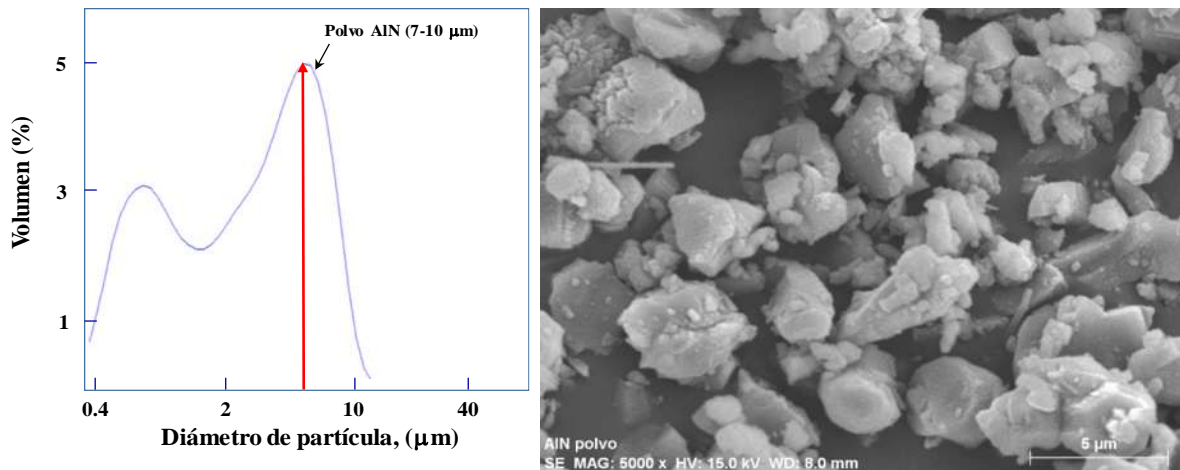


Figura 3.6 Distribución de tamaño de partícula para la muestra en polvo de AlN y su respectiva micrografía obtenida en SEM a 5000x.

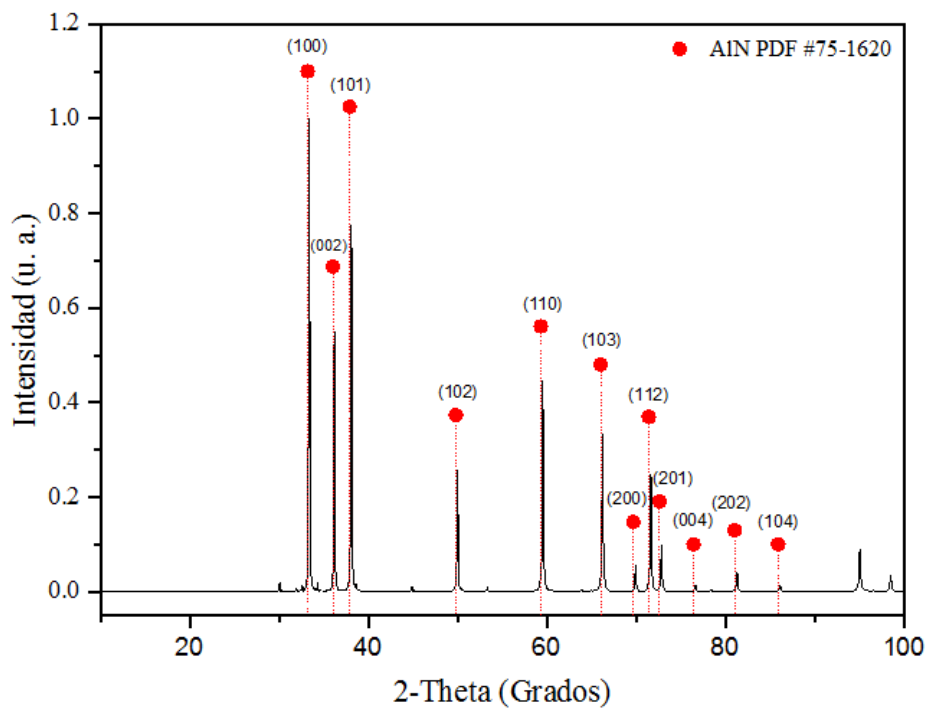


Figura 3.7 Difractograma de los polvos de AlN de tamaño de partícula de 7-10μm mostrando la fase pura del nitruro y sus respectivos planos principales.

3.1.2 Aleación de MgAZ91E.

El Mg puede presentar riesgo de explosión durante la fundición y el mecanizado, ya que se combina con facilidad con el oxígeno y puede arder, especialmente si se encuentra en forma de polvo y a alta temperatura. Para utilizar al Mg en aplicaciones para ingeniería, se le debe alea con otros metales [49]. La identificación de las aleaciones de Mg se realiza según la norma ASTM, cada aleación está denominada con letras que indican los principales elementos de aleación, seguido por un número que indica el porcentaje en peso de cada uno de ellos (generalmente dos) redondeado a un entero. La última letra en cada identificación indica la etapa de desarrollo de la aleación (A, B, C, ...).

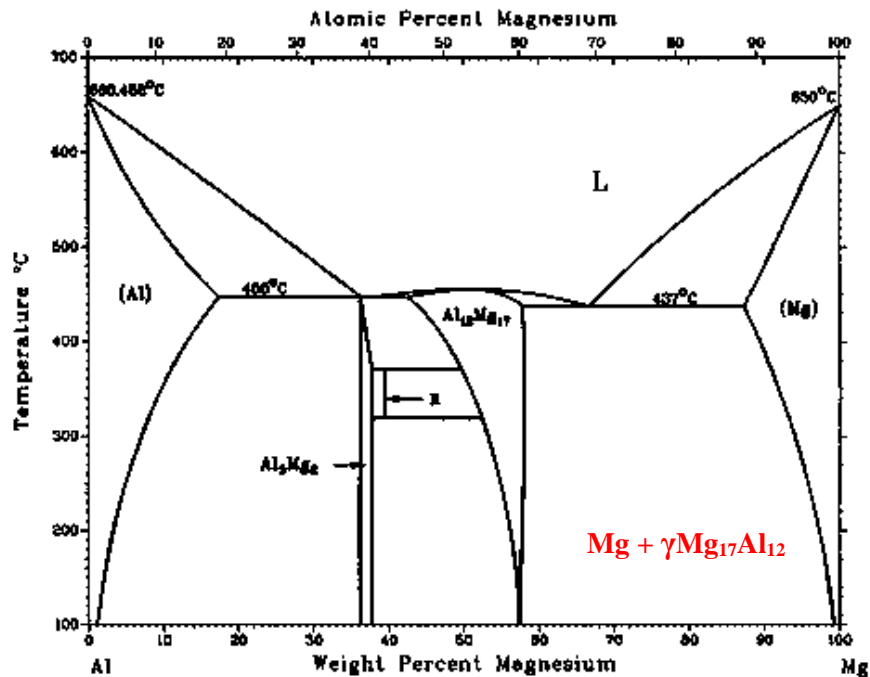


Figura 3.8 Diagrama binario de fases Mg-Al, se resalta en rojo la zona donde se encuentra la aleación MgAZ91E [51].

Para esta aleación en particular, el elemento aleante en mayor proporción es el Al, contando con ~9% y zinc con ~1% y considerando que Fe, Ni y Cu tienen efectos negativos sobre la resistencia a la corrosión, por lo tanto, estos valores están estrictamente limitados. De acuerdo con el diagrama de fases de la Figura 3.8 en la zona señalada las aleaciones Mg-Al

presentan una microestructura caracterizada por una solución sólida de Al en Mg (una fase α de estructura hcp compacta y la fase γ) [50].

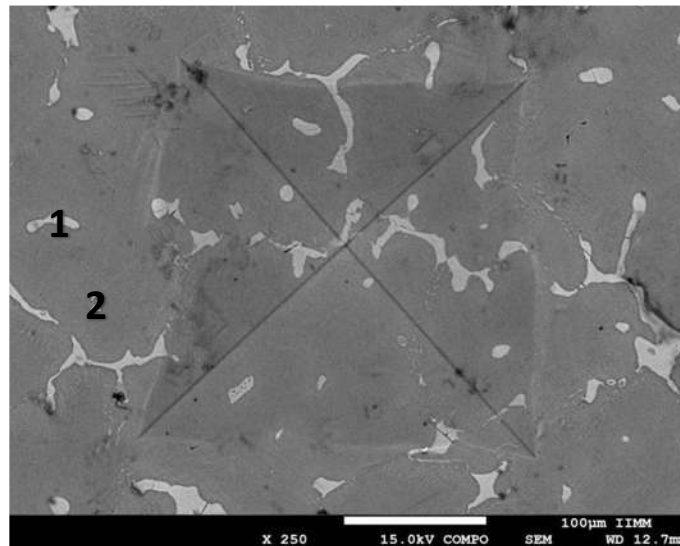


Figura 3.9 Micrografía a 250x de la aleación de MgAZ91E, se observa indentación provocada por la prueba de dureza HV y la presencia de la solución sólida γ Mg₁₇Al₁₂ (zona 1) característica de esta aleación.

En la Figura 3.9 se observa la micrografía de la aleación de MgAZ91E donde se aprecia la fase β Mg₁₇Al₁₂ (también conocida como γ Mg₁₇Al₁₂) indicada por la zona la cual se presenta comúnmente en todas las aleaciones de Mg, esta fase es un compuesto intermetálico, cuenta con módulo de Young para la fase γ de 80 GPa [49], mientras que para el Mg sólo de 45 GPa. En comparación con el diagrama binario Mg-Al, para aleaciones ternarias con Zn no se detecta la aparición de nuevas fases, esto es para todas las aleaciones AZ91, como se puede comprobar en la Figura 3.10, en el difractograma obtenido de la aleación no se detecta la presencia de ninguna otra fase secundaria más que la mencionada anteriormente (β Mg₁₇Al₁₂), aunado a estos resultados el análisis elemental por EDS, corrobora en el estudio por zonas, la presencia de los elementos que conforman la aleación principalmente así como su diferencia en concentración para la zona 1 perteneciente al compuesto intermetálico β Mg₁₇Al₁₂, siendo mayor el porcentaje atómico de Al presente en esta zona contando con un 28.8%, teniendo un 90% más de Al en comparación con la zona 2 (Tabla 3.2) en donde se observa que en su mayoría está compuesta por Mg.

Tabla 3.2 EDS de análisis cuantitativo por zonas la aleación AZ91E.

| Zona | 1 | | 2 | |
|----------|-------------|-----------|----------|-----------|
| Elemento | % Peso | % Atómico | %Peso | % Atómico |
| Magnesio | 55.934886 | 55.7263 | 90.42052 | 86.14185 |
| Aluminio | 32.07369314 | 28.78427 | 3.24526 | 2.785003 |
| Zinc | 4.438461098 | 1.583931 | --- | --- |

El ensayo de dureza con una carga de 5 kg realizado sobre la muestra, arrojó un valor promedio 146.88 GPa para esta aleación. Es sabido que la combinación óptima de resistencia y ductilidad de las aleaciones Mg-Al se observa con alrededor del 6% de Al, siendo estas aleaciones fácilmente moldeables y tratadas térmicamente para mejorar su resistencia. La resistencia a la fluencia está limitada debido a la pobre estabilidad térmica de la fase de $\gamma\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$.

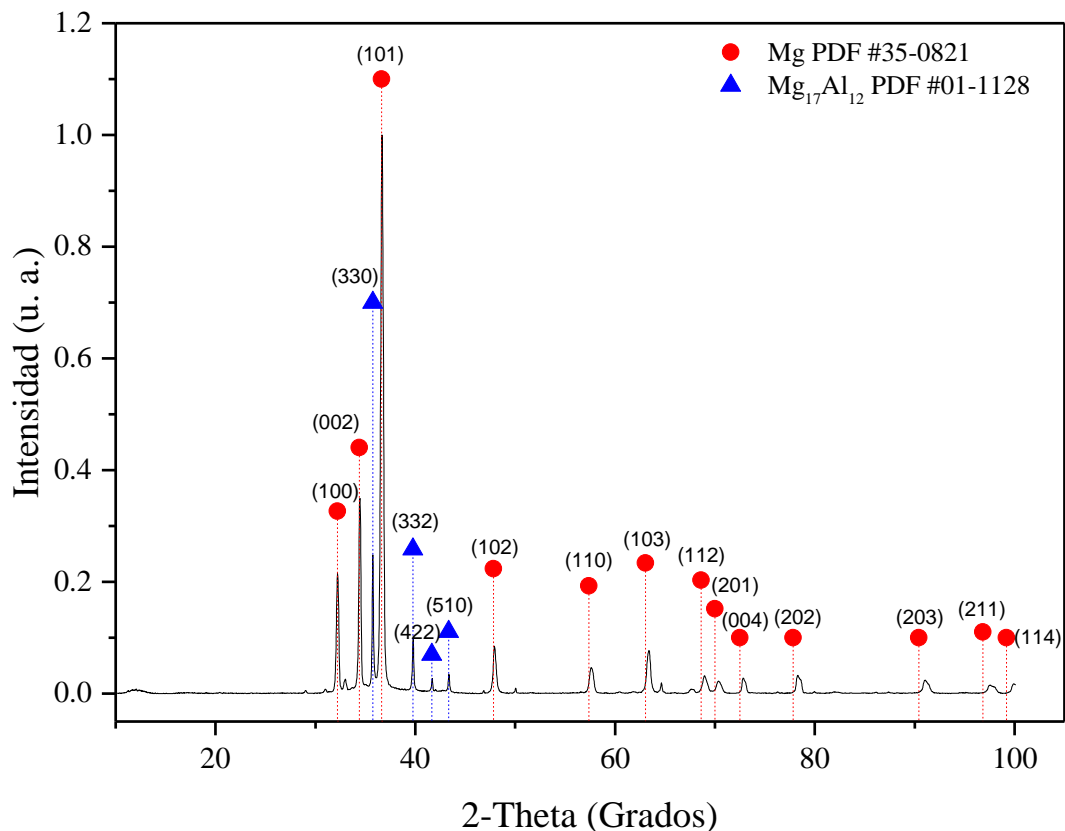


Figura 3.10 Difractograma de la aleación de MgAZ91E.

3.2 *Producción del material compuesto por infiltración*

La infiltración espontánea (sin presión) de un líquido en un medio poroso ocurre cuando el ángulo de contacto del líquido en las paredes del poro es menor que 90° [19]. Para este tipo de infiltración, se deben estudiar con atención los mecanismos más relevantes, especialmente el papel que juegan las reacciones entre el metal líquido y el cerámico durante el proceso de infiltración.

La infiltración del AlN ciertamente puede estar formada por uno o dos pasos que implican la síntesis y la infiltración. Ciertas ventajas de costos se pueden obtener mediante la formación de la preforma deseada en un proceso continuo, en este caso se hicieron uso de preformas en verde con un porcentaje de porosidad abierta de aproximadamente 50%, ya que los poros interconectados actúan como capilares formando la vía adecuada para que la aleación en estado líquido llene éstas cavidades generando una matriz metálica continua, es por esta razón que no se requiere de un proceso de pre-sinterizado sobre la preforma ya que se compromete la porosidad presente así como también la exposición a cambios de composición debido a la oxidación del AlN, es por ello también que el proceso de infiltración se realizó dentro de atmósfera inerte de Ar. La caracterización de los materiales compuestos producidos por este método se realizó mediante las técnicas de DRX, MEB y a pruebas de dureza.

3.2.1 *Difracción de Rayos X (DRX).*

En la Figura 3.11, se puede observar el difractograma de la muestra infiltrada AlN-MgAZ91E, donde se muestra que las fases presentes en el CMM son principalmente la difusión del Mg obtenida por la aleación, el cual es lo suficientemente permeable para permitir que el Ar (gas de protección) pueda penetrar en el CMM y estar en contacto con el metal fundido para dar cabida a la infiltración de la aleación fundida, con lo cual el material cerámico de nitrógeno impregnado se infiltró espontáneamente con la aleación fundida para formar una matriz de Mg compuesto.

El grado de infiltración espontánea y la formación de la matriz de metal varía con las condiciones de proceso. Para que la infiltración de la aleación pueda ocurrir de forma espontánea, el Al se alea con al menos aproximadamente un 1.5% de los componentes de la aleación y aproximadamente con un 7% de Mg, basado en el peso de la aleación, estos datos fueron obtenidos a partir de la aplicación de una técnica similar a la cuantificación de fases que se basa en el análisis y correlación del pico principal con el análisis puntual por EDS del mismo compuesto. Uno o más elementos de aleación auxiliares, por ejemplo, de Si, Zn o Fe, pueden ser incluidos en la aleación, lo cual puede afectar la cantidad mínima de Mg que puede ser utilizado en la misma.

Se sabe que ciertos elementos pueden volatilizarse a partir de una masa fundida de Al, que se ve afectado por el tiempo de permanencia independientemente de la temperatura, y por lo tanto durante este proceso, la volatilización de Mg, así como Zn, puede ocurrir.

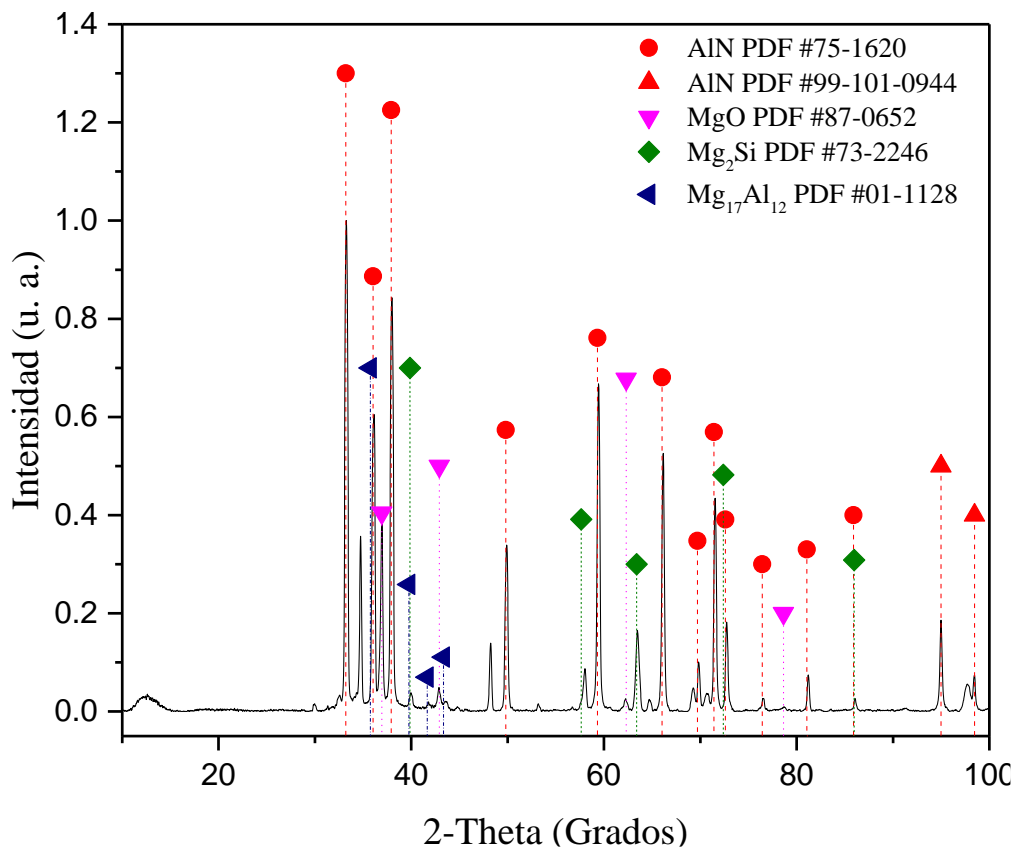


Figura 3.11 Difractograma del compuesto infiltrado por la aleación de MgAZ91E.

3.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Después del proceso de infiltración de la preforma cerámica, el metal se solidifica por enfriamiento dentro del horno en atmósfera de Ar, formando de este modo una matriz de metal sólido esencialmente incrustada dentro del material de refuerzo cerámico. En la Figura 3.12 se puede observar la distribución homogénea de la matriz de Mg dentro de la preforma cerámica con muy poca porosidad remanente visible. Debido a que la aleación de Mg moja a la preforma cerámica, se espera una buena unión entre el metal y el cerámico, que a su vez puede dar lugar a propiedades mejoradas del material compuesto. El contenido de Mg de la aleación es suficiente para difundir sobre el refuerzo cerámico AlN. A la temperatura de infiltración de 850 °C y tiempos cortos de permanencia, el Mg aumenta su difusión sobre la aleación, ya que su punto de fusión es de 595 °C. También, para un contenido de Mg dado, la adición de elementos de aleación auxiliares, tales como Zn, permite el uso de temperaturas más bajas. Por ejemplo, un contenido de Mg en el extremo inferior del intervalo de actuación, de aproximadamente 1 a 3% peso, puede ser utilizado en conjunción con al menos uno de los siguientes: una temperatura de procesamiento anteriormente mínima, una alta concentración de Ar, o uno o más elementos de aleación auxiliares.

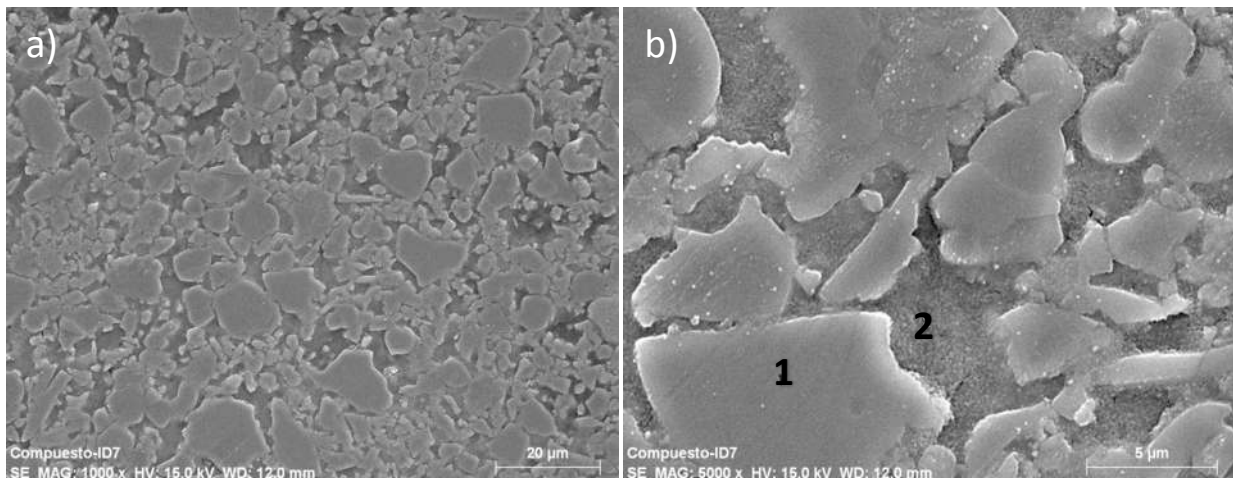


Figura 3.12 Micrografías del CMM infiltrado por la aleación MgAZ91E calentado a 850 °C por un tiempo de permanencia de 12 minutos; a) vista a 1000x muestra la morfología y distribución de las partículas dentro de la matriz, b) vista a 5000x donde se aprecia a mayor detalle la interfase formada entre refuerzo (1) y matriz (2).

La distribución de los elementos principales como el Mg, Al y O de cada zona se denotan en la Figura 3.13, donde se observa el mapeo de cada elemento de acuerdo a su difusión. El Mg al tener un punto de fusión más bajo (650 °C) [51] en comparación con el Al (660.45 °C) [51], es el elemento que más trasciende ya que el calentamiento es por arriba de este punto, por lo que llega hasta las partículas de refuerzo incrementando así la dureza comparada con la aleación monolítica, el análisis se llevó a cabo sobre un corte seccional del compuesto. El N, como se puede observar, se establece en mayor proporción dentro de las partículas cerámicas, sin embargo, al no tener un excelente control de la atmósfera interna del horno, cierta cantidad de N se difunde hacia las zonas de los canales infiltrados formando parte de la aleación de infiltración, aunque también cierta cantidad es desprendida en forma de gas, al igual que el N, el Al se encuentra en mayor concentración dentro de las partículas de refuerzo y de forma inversa, el Mg que se observa rodeando a las partículas mostrando el cumplimiento de la función de la porosidad que actúa como un capilar que promueve la infiltración.

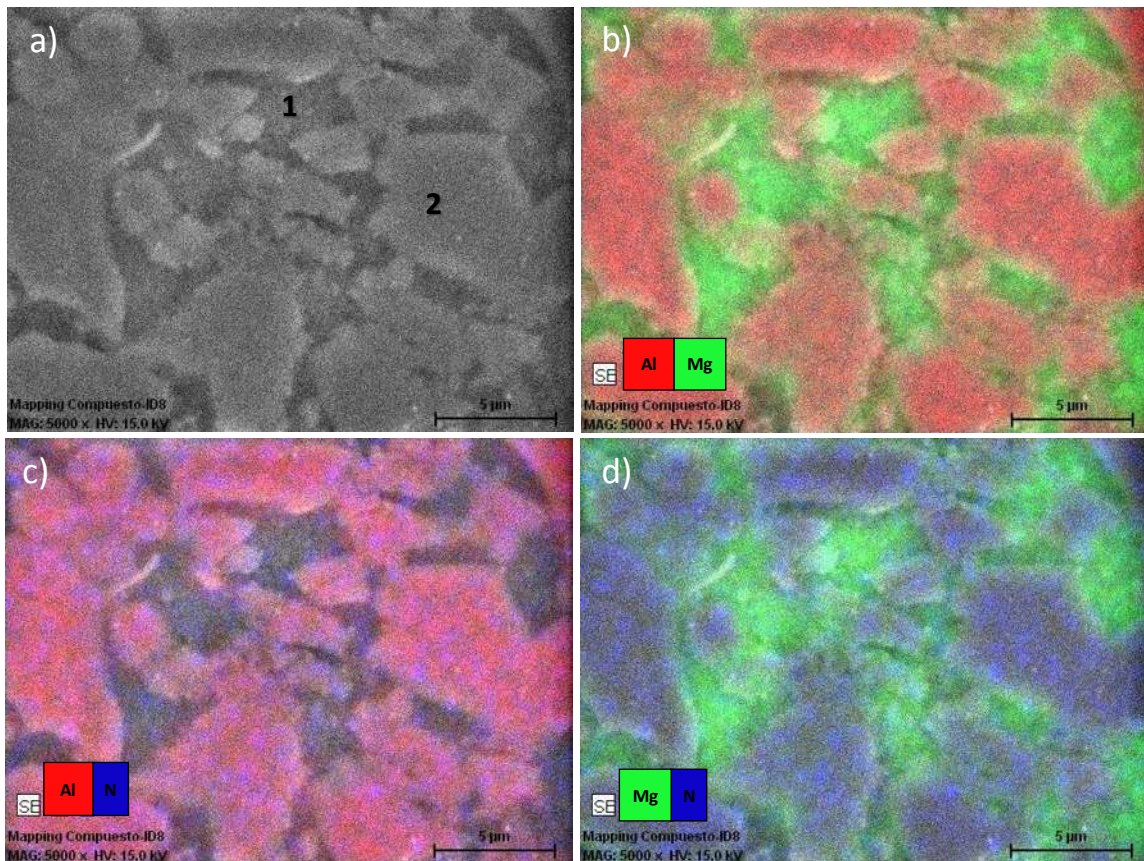


Figura 3.13 Mapeo cualitativo de la muestra infiltrada a 850 °C, se muestran los contrastes por colores entre los diferentes elementos presentes.

El análisis puntual por EDS mostrado en la Figura 3.14 denota la diferencia elemental entre las zonas que conforman la matriz y el refuerzo, teniendo mayor contenido de Mg para la zona 1 perteneciente a la matriz de aleación AZ91E presentando un porcentaje atómico de 39.24% mientras que en la zona 2 no hay un porcentaje definido para este (Tabla 3.3), al presentarse en muy baja cantidad este elemento es detectable en el espectro cualitativo del análisis de EDS (Figura 3.14), siguiendo con la zona 2 se presentan elevados contenidos de Al debido a la naturaleza del cerámico de refuerzo AlN, también se observa la presencia de Mg en las partículas cerámicas, esto es debido a que el proceso de infiltración requiere de la fusión de la aleación matriz lo que provoca por efecto de la temperatura y tiempo de permanencia mayor movilidad de los átomos facilitando la difusión de estos dentro de las partículas, esto es un evento necesario para la formación de la interfase de reacción que permita el anclaje de la aleación alrededor de las partículas cerámicas, sin embargo es un parámetro de extremo cuidado, ya que si esta interacción es excesiva el compuesto se verá afectado en sus propiedades mecánicas.

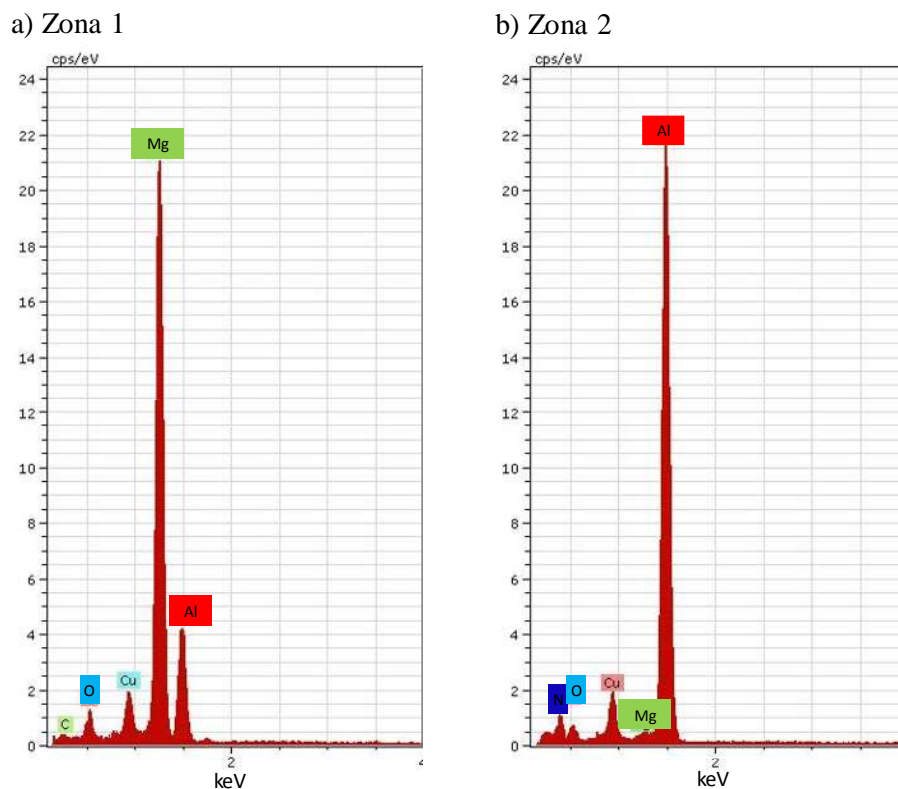


Figura 3.14 Análisis por EDS para las diferentes zonas presentes en el CMM de AlN-MgAZ91E de la Figura 3.12a.

Tabla 3.3 EDS de análisis cuantitativo por zonas de un CMM infiltrado a 850 °C con MgAZ91E de la Figura 3.12a.

| Zona | 1 | | 2 | |
|------------------|---------------|------------------|--------------|------------------|
| ID-7 | | | | |
| Elemento | % Peso | % Atómico | %Peso | % Atómico |
| Oxígeno | 31.09484 | 47.74118 | 18.797 | 21.34376--- |
| Magnesio | 38.83028 | 39.24492 | --- | --- |
| Nitrógeno | --- | --- | 36.86458 | 47.8145 |
| Aluminio | 14.29439 | 13.0139 | 45.80569 | 30.8145 |

La temperatura de infiltración es significativa, debido a que tiene una acción directa sobre la tensión superficial de la aleación fundida, sin embargo, la difusión de los elementos de la aleación cambia con respecto a la zona para formar nuevos compuestos. Es decir, para la temperatura de 850 °C, el Mg es quien sufre la mayor disminución del porcentaje en peso conforme se infiltra en la muestra, debido a que se volatiliza por su baja temperatura de fusión.

La concentración de Mg en la aleación también tiende a afectar el grado de infiltración a una temperatura dada. La temperatura requerida para efectuar el proceso de infiltración espontánea de este sistema puede ser menor cuando se aumenta el contenido de Mg de la aleación, por ejemplo, de al menos aproximadamente 5% peso, o cuando otro elemento tal como Zn o Fe está presente en la aleación de Mg. La temperatura también puede variar con diferentes materiales cerámicos. En general, la infiltración espontánea y progresiva ocurrirá a una temperatura de proceso de al menos aproximadamente 700 °C porque se comienza a fundir el Mg, y preferiblemente de al menos 800-850 °C por la volatilización del mismo, por lo que se ha encontrado un intervalo de temperatura particularmente útil de entre 750-850 °C para esta aleación.

El tamaño y la forma del material cerámico que se use de refuerzo, depende de las propiedades que se quieran obtener en el compuesto. Por lo tanto, el material puede ser en forma de partículas o fibras ya que la infiltración no está restringida por la forma del material de

refuerzo. Además, el tamaño del material no limita la infiltración, aunque puede ser necesaria una temperatura más alta o un período de tiempo más largo para que la infiltración se complete, debido al grado de densificación de las preformas, que influye de manera directa el fenómeno de capilaridad producido por los espacios entre las partículas que la conforman favoreciendo o perjudicando la capacidad de penetración de la aleación fundida. Sin embargo, la masa de material cerámico para ser infiltrado es permeable a las aleaciones de magnesio fundido y a los gases que contienen Ar.

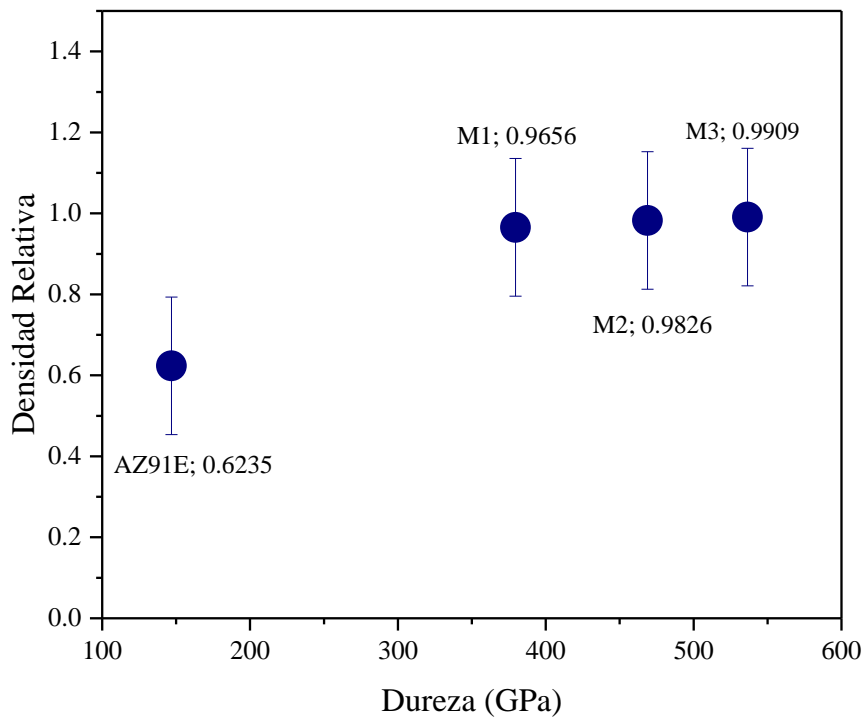


Figura 3.15 Gráfica de la relación de Dureza Vickers (GPa) contra Densidad Relativa a los diferentes compuestos fabricados.

En la Figura 3.15, se muestra la relación de la dureza con respecto al incremento de la densidad relativa de los materiales compuestos fabricados, es bien sabido, que el refuerzo cerámico mejora las propiedades mecánicas del compuesto final comparado con las propiedades del componente monolítico más débil para este caso la aleación MgAZ91E, así la dureza aumentó significativamente en un 41.35%, lo que indica que la presión a la cual fueron fabricadas las preformas en verde es de primordial importancia para formar la relación de

porosidad para el manejo de la preforma y la infiltración. Las muestras tienen como variable la presión de la carga aplicada sin variación de tiempo de permanencia de la carga para el conformado de preformas de 10 mm de diámetro, es decir, para M1 1 Ton (124.86 MPa) y 5 minutos de permanencia, para la M2 1.5 Ton (187.29 MPa) y 5 minutos de permanencia, mientras que la M3 2 Ton (249.724 MPa) y 5 minutos de permanencia, lo que hace responsable a la presión de la densidad en verde, al ser infiltradas la muestra que tiene la mejor dureza es la muestra M3 de 536.44 GPa, mientras que para la M1 es de 379.52 GPa y para M2 de 469.8 GPa, lo que establece que la presión de la preforma recomendable para nuestro caso es de 2 Ton para la correcta infiltración del cerámico.

La dureza aumenta conforme aumenta la densidad relativa, lo cual es ideal para los compuestos infiltrados, sin embargo, cabe mencionar que el tamaño de partícula no sigue esta tendencia, el cual a la mayor dureza disminuye el tamaño de partícula y en los puntos restantes casi permanece constante, esto se debe principalmente a que la muestra de M1 y M3 tienen desplazamiento del oxígeno bajo las mismas condiciones de infiltración, sin embargo, la oxidación de Al cambia esta preferencia y se ve afectado el tamaño de partícula, Figura 3.16.

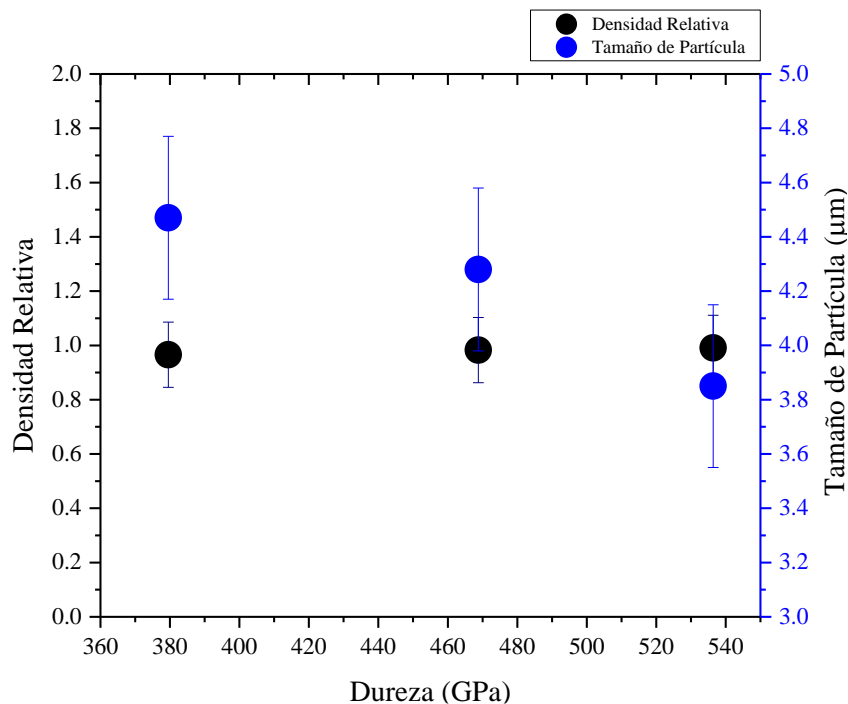


Figura 3.16 Gráfica de la relación de Dureza / Densidad Relativa / Tamaño de partícula a las diferentes preformas de CMM.

El método del presente proceso, al no ser dependiente en el uso de presión para forzar al metal fundido a entrar en la preforma del material cerámico, permite la producción de materiales compuestos de matriz de aleación de Mg sustancialmente uniformes que tienen una fracción de alto volumen (~50%) de material cerámico y baja porosidad. Fracciones de volumen más altas de material cerámico pueden ser alcanzadas, mediante el uso de una preforma inicial con menor porosidad, o también pueden conseguirse si la preforma cerámica se compacta bajo presión, siempre que la preforma no se convierta en un compacto con porosidad cerrada o en una estructura completamente densa que impida la infiltración con la aleación fundida. Es un hecho que la porosidad disminuye conforme se aumenta la temperatura, sin embargo, para el conformado de las preformas se hizo uso de un aditivo ligante (PVA) en una proporción menor al 1% peso (~0.5 g para preformas de 10 mm de diámetro por 5 mm de altura) con respecto a la masa usada para la fabricación de cada preforma, por lo que también se observó, que la densidad relativa no cambia significativamente de acuerdo al porcentaje de aditivo.

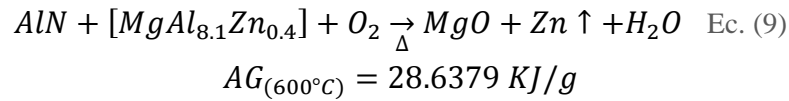
3.3 Producción de uniones híbridas

3.3.1 Unión por difusión en estado sólido AlN-MgAZ91E / MgAZ91E.

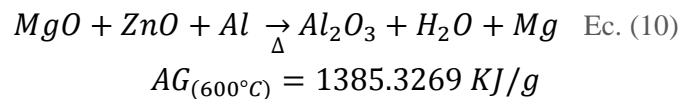
El uso de esta técnica de unión, se puede llevar a cabo con materiales iguales o disimiles, así como materiales reactivos y refractarios o piezas de diferentes grosores. El proceso de unión supone la introducción de muy poca contaminación durante el proceso. Este método se caracteriza porque no se limita al tamaño de partícula o de grano de los materiales de partida y no requiere un enfriamiento rápido de una fase fundida.

La termodinámica de las reacciones nos ayudan con el análisis de las posibles interacciones en los materiales durante el proceso térmico, así para la detección de las soluciones sólidas, o fases metaestables que afectan directamente a la infiltración se utiliza el método termodinámico por energía libre de Gibbs, debido a la evolución de los sistemas que se desarrollan a través de las interacciones entre partículas que los componen y los exteriores, esta interacción no es muy energética, por lo cual tienen lugar procesos que son de tipo termodinámico (cambios de fase), lo que indica que permanece invariable la cantidad de cada

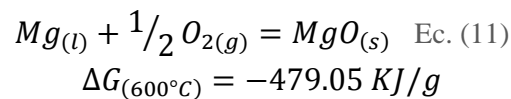
especie. Pero existen otras interacciones que llegan a romper los enlaces desapareciendo unos y apareciendo otros, provocando así transformaciones alotrópicas de difícil detección en DRX por lo que se necesita el estudio de las especies atómicas por afinidad;



En la aleación AZ91E durante el calentamiento, se lleva a cabo un reagrupamiento de átomos en un medio inerte, lo cual no modifica la configuración molecular, que está asociada a un cambio energético en la energía de enlace debido a los almacenamientos cinéticos (movimiento de traslación y rotación por vibración de las partículas en la red) y esto está ligado directamente a la temperatura del sistema, la cual provoca una afinidad electrónica para formar nuevos compuestos, el cual se explica en la siguiente reacción.



La oxidación de los metales alcalinos, siempre se ve favorecida por los cationes de alta carga, por lo que les permite una integración en la red logrando un apareamiento a través del enlace iónico-covalente, generando un compuesto estable, sin embargo, se desprende inmediatamente para formar disoluciones [52], por lo tanto, por energía el que tiene la mayor difusión es el MgO (-479.05 KJ/g), y por consiguiente la fase más factible de formar durante el proceso.



En el presente trabajo se estudió el proceso de unión en fase sólida de ensambles híbridos del material compuesto AlN-MgAZ91E (CMM) con la aleación MgAZ91E, variando el tiempo de permanencia de 1, 3 y 5 horas a 600°C en atmósfera inerte de Ar. Se pudo observar una unión favorable para el tiempo de permanencia de 5 horas, donde la unión se caracteriza por una

línea de unión homogénea entre el CMM y la aleación MgAZ91E sin observar fracturas o porosidad aparente en la interfase de unión. Sin embargo, se observan algunas transformaciones secundarias en la aleación MgAZ91E producto tanto de la elevada temperatura como por el prolongado tiempo de unión usados.

3.3.1.1 Difracción de Rayos X (DRX) de la unión AlN-MgAZ91E / MgAZ91E.

Con el propósito de estudiar los posibles cambios en las uniones producidas, las muestras unidas se analizaron por Difracción de Rayos X. En la Figura 3.17, se muestran las fases presentes en la unión por difusión en estado sólido, para el compuesto unido con la aleación de MgAZ91E. Los resultados muestran que existe un 65% de la fase que se conserva como AlN, un 25% se debe a la difusión del Mg y un 10% a la fase SiO, estos datos se obtuvieron aplicando del método de cuantificación de fases *Rietveld*.

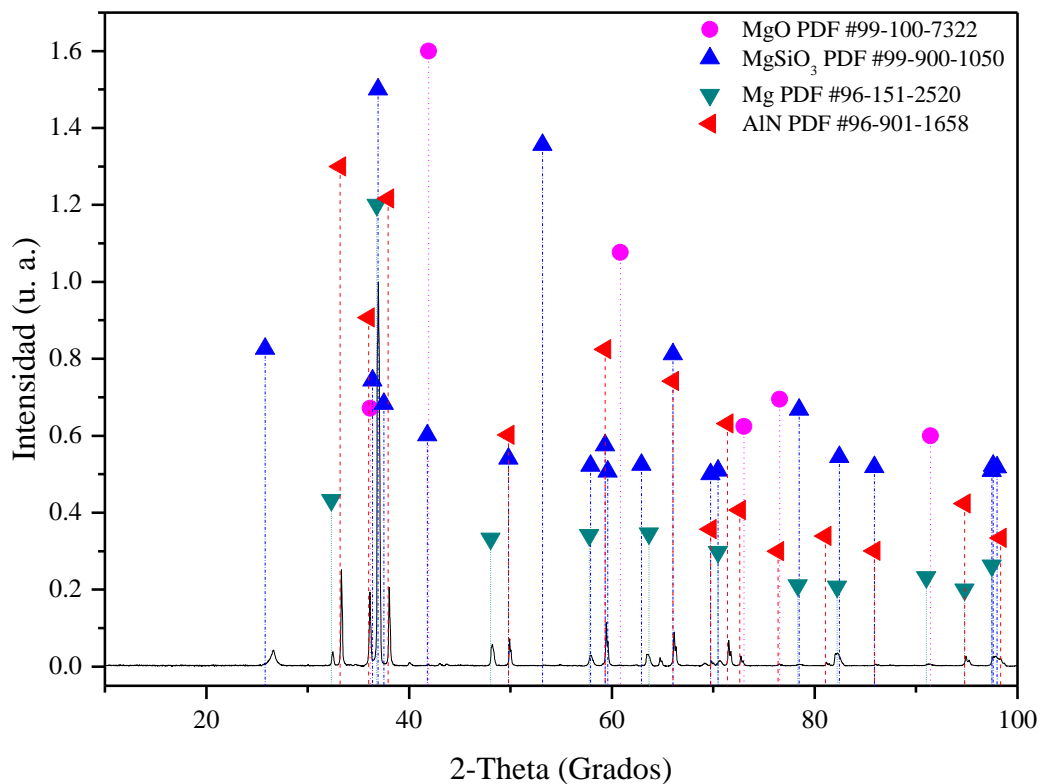


Figura 3.17 Difractograma de la unión por difusión en estado sólido CMM/MgAZ91E a 600 °C por 5 horas de permanencia en atmósfera de Ar.

Lo que establece que el Al de la aleación y del compuesto difunde parcialmente debido a que las posiciones que puede llegar a tomar ya fueron utilizadas por el Al del AlN. Una fracción grande del Al, de 60% a 100%, por lo general, reacciona para formar la fase metaestable. Sin embargo, al dispersarse sobre la superficie, el material de Al que no ha reaccionado produce una capa de Al_2O_3 sobre la superficie. En estos sistemas, existe una gama de temperaturas en la que la nucleación y crecimiento de fases cristalinas termodinámicamente estables, se produce a una velocidad sustancialmente más baja que la nucleación y (o) el crecimiento de las fases cristalinas amorfas o metaestables [53].

Se han establecido criterios empíricos que permiten identificar esos sistemas (binario, ternario, o de alto orden) que son más favorables para reaccionar en fases metaestables. Estos criterios se han desarrollado para permitir identificar el régimen de temperatura adecuado para realizar esta acción. Para el caso de la reacción de dos componentes A y B, para formar una fase metaestable, los criterios a seguir son: (a) la temperatura de reacción a la que uno de los componentes, digamos B, debe difundirse en el otro, el componente A, a través de una distancia comparable a las dimensiones de los constituyentes de partida en períodos de tiempo prácticos. Esto establece una temperatura límite inferior para la temperatura de reacción; (b) la temperatura de reacción debe ser inferior a la temperatura de transformación, que se conoce como la fase metaestable a formarse o a transformarse en una o más de las fases cristalinas más estables. Esto establece un límite superior (T_L) para la temperatura de reacción (T_X). Sólo cuando T_X es significativamente mayor, hace que en T_L exista un régimen de temperatura viable [45]. En la práctica, se ha descubierto que estos criterios pueden ser satisfechos en sistemas donde la constante de difusión de B en A excede la constante de auto-difusión de A en A por dos o más órdenes de magnitud en el rango de temperatura de interés (entre T_L y T_X). Hay dos clases generales de los sistemas binarios en los que se observó la formación de compuestos amorfos. El compuesto Al_2Mg , en el cual A es un metal de transición temprano (ETM) y Z es un metal de transición tardía (LTM) y Z es también la especie que se difunde rápidamente en A. ETM pueden ser seleccionados de los Grupos IIIB, IVB o VB de la tabla periódica y LTM pueden ser seleccionados de los Grupos VIIB, VIII o IB. Algunos sistemas binarios representativos para el Al son el MgSiO , AlO y MgN [45].

También se observa en la Figura 3.17 que presenta casi la misma geometría que en la Figura 3.11, sin embargo, se puede distinguir un máximo y ancho de pico en la difracción difusa (ancho $\sim 10^\circ$) en una gama de valores K, en la que no hay picos de Bragg presentes antes de la reacción. Las fases originales de N y Al no están completamente reaccionando, como puede verse a partir de los picos restantes. La fracción de material que no ha reaccionado puede estimarse a partir de la relación entre el área bajo los picos de Bragg para el área bajo la máxima difusión, la cual se encuentra aproximadamente a 20% determinado también mediante la cuantificación de fases por método *Rietveld* [54]. Para un tiempo de reacción de 5 horas a la misma temperatura, se observa también el crecimiento de la fase amorfa, pero dos compuestos cristalinos intermetálicos se forman sobre este calentamiento quedando un poco de material elemental. El carácter incompleto de la reacción puede tener varias causas: óxidos superficiales u otros contaminantes pueden estar presentes en algunas interfaces y actúan como barreras de difusión; la ocurrencia de varias capas adyacentes del mismo metal podría dar lugar a regiones más gruesas de un metal. Por lo tanto, se requieren tiempos más largos para reaccionar estas regiones.

3.3.1.2 Caracterización interfacial de la unión AlN-MgAZ91E / MgAZ91E.

En la Figura 3.18 se puede observar la sección transversal de la unión producida entre el material compuesto AlN-MgAZ91E con la aleación MgAZ91E.

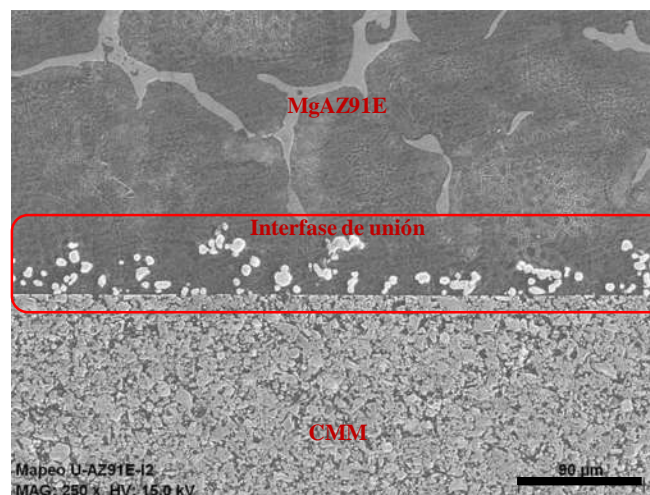


Figura 3.18 Micrografía a 250x de la zona de unión entre AlN-MgAZ91E/MgAZ91E a 600 °C a 5 horas de permanencia en atmósfera de Ar.

Durante el proceso de unión, los granos de la aleación se deforman por efecto del prolongado tiempo de exposición a elevada temperatura en una estructura lamelar filamentosa (Figura 3.19). Un producto intermedio se produce en la forma de un material compuesto de filamentos, adjudicando esto al alargamiento de los granos por trabajo en frío en ausencia de calor [55].



Figura 3.19 Micrografía a 500x de la unión AlN-MgAZ91E/MgAZ91E enfocando la zona donde se aprecia la variada morfología presente en el metal de unión (600 °C a 5horas de permanencia en atmósfera de Ar).

De acuerdo con los análisis realizados por EDS, se puede ver la diferente composición elemental presente en cada zona, lo cual está asociado directamente con la morfología observada anteriormente, de acuerdo con la Figura 3.20, podemos observar que para la zona 1, se mantiene prácticamente intacto el intermetálico característico de la aleación MgAZ91E debido a su composición elemental, a pesar de que su detección como fase $Mg_{17}Al_{12}$ no fue posible en el difractograma mostrado en la Figura 3.17, de acuerdo con el porcentaje atómico mostrado en la Tabla 3.4 incrementó la presencia del Zn en esta área, existiendo una variación de 4.7% con respecto al presente en la misma zona pero de la aleación previo al proceso de unión (Tabla 3.2), los porcentajes de Mg, Al, y O se mantuvieron prácticamente invariables, lo que conlleva a determinar que Zn al tener el punto de fusión más bajo (419 °C) es el que más difunde posicionándose dentro de la red cristalina pero sin formar alguna otra fase secundaria de

proceso. Las zonas 2 y 3 presentan porcentajes atómicos de los mismos elementos muy cercanos entre sí, es evidente que existe una variación de O del 5% entre ellas, por lo que es probable que las variaciones en morfología (lamelar y filamentosa) sean debido al grado de oxidación de estas áreas.

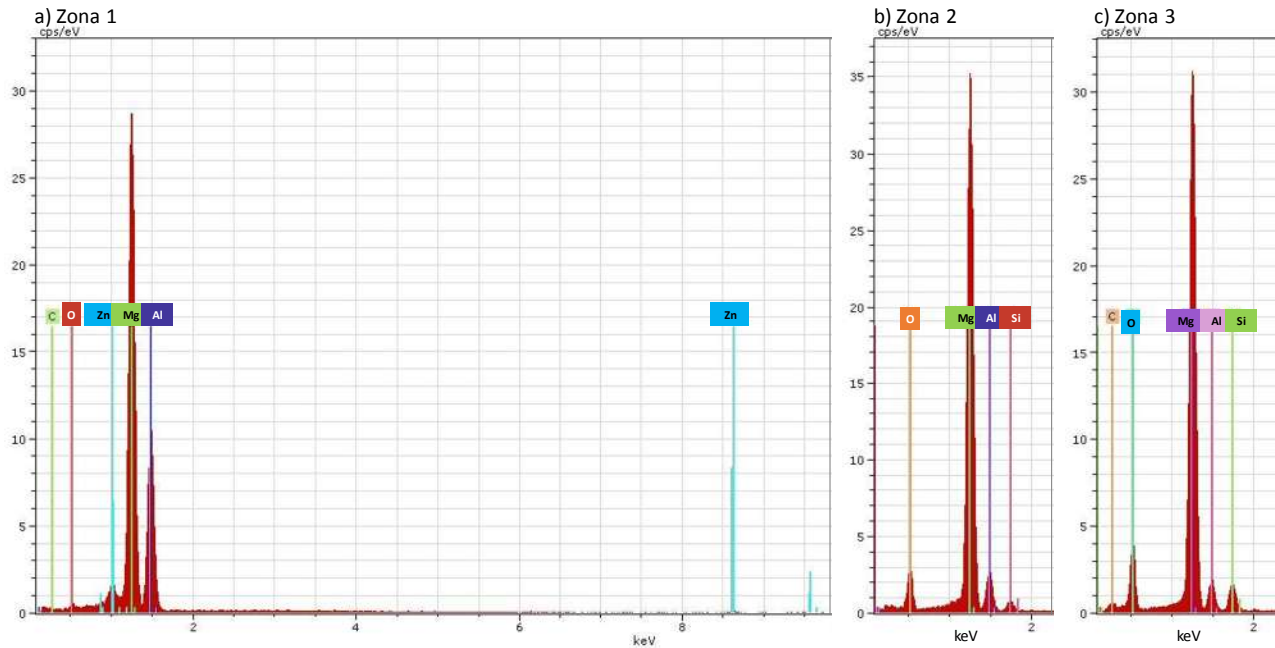


Figura 3.20 Análisis por EDS para metal de unión MgAZ91E procesado a 600 °C por 5 horas de permanencia.

Los metales reaccionan comenzando en la interfaz con el metal que difunde más rápido a través de una capa intermedia amorfa recién formada bajo condiciones isotérmicas. La reacción transcurre a temperaturas relativamente bajas y en cortos períodos de tiempo para formar fases cristalinas de grano poli-amorfos y/o finos metaestables. En las etapas intermedias de la reacción, la fase amorfa, por tanto, se dispersa por todo el material sin reaccionar y la parte restante forma un compuesto de material amorfo duro en una matriz de metal más blando. En las etapas intermedias el compuesto es dúctil y se puede doblar a un grado moderado y sin fractura [56].

Tabla 3.4 EDS de análisis cuantitativo por zonas del metal de unión MgAZ91E procesado a 600 °C por 5 horas de permanencia.

| Zona | 1 | | 2 | | 3 | |
|-----------------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|
| | % Peso | % Atómico | %Peso | % Atómico | %Peso | % Atómico |
| Magnesio | 60.66098 | 55.30226 | 61.60624 | 64.71746 | 59.99764 | 60.72832 |
| Aluminio | 36.36716 | 33.15453 | 8.364508 | 8.786929 | 7.270124 | 7.358663 |
| Zinc | 6.845363 | 6.240652 | --- | --- | --- | --- |
| Oxígeno | 5.816363 | 8.431004 | 25.22186 | 26.49561 | 31.52904 | 31.91301 |

El estudio realizado proporciona las aleaciones amorfas más comunes de los metales puros. Las temperaturas de cristalización y de transición vítrea de las fases amorfas formadas por esta reacción en estado sólido, son casi idénticas a las de una aleación amorfa de composición similar preparada por enfriamiento rápido. El método del proceso también puede ponerse en práctica con materiales de partida de distintos tipos (polvos, láminas o alambres) [56].

A temperaturas más elevadas se forman las fases cristalinas de los compuestos que son metaestables. Las fases finales estables se pueden combinar para proporcionar propiedades mecánicas características y únicas para el material compuesto reaccionado. Las relaciones de reducción de deformación se pueden ampliar para reducir el diámetro del filamento de los granos a las dimensiones atómicas. La conversión total a una aleación amorfa por deformación sólo podrá ser posible. En cualquier caso, para la conversión de las láminas delgadas a un estado amorfo se requiere tiempos de tratamientos térmicos muy cortos cuando las dimensiones del filamento son extremadamente pequeñas [56].

El estudio de una unión involucra el análisis de los diferentes componentes que interaccionan, así como de la interfase generada entre ambos, en la Figura 3.21 se observa a mayor detalle la interacción ocurrida en las cercanías a la interfase de unión, en donde se distingue la presencia de pequeños aglomerados de una fase o elemento no distinguido en

ninguno de los análisis correspondientes a la aleación de MgAZ91E ni al compuesto fabricado AlN-MgAZ91E

De acuerdo con la Tabla 1.1 esta aleación cuenta con la presencia de Mn en su composición química, sin embargo, para considerar una especie para un análisis termodinámico de reacción esta debe estar presente por encima de 3 % peso, como se vio en el difractograma de esta unión (Figura 3.17) este elemento no fue detectado en la formación de alguna fase secundaria, esto confirma la dificultad del análisis de las uniones de materiales disímiles por DRX. La zona 2 en la micrografía de la Figura 3.21, demuestra ser por el análisis de EDS, un componente integrado por Mn en un 52% atómico y Al en un 41% principalmente, mientras que para la zona 1 los elementos que interactúan en mayor escala son el Mg y O (Tabla 3.5).

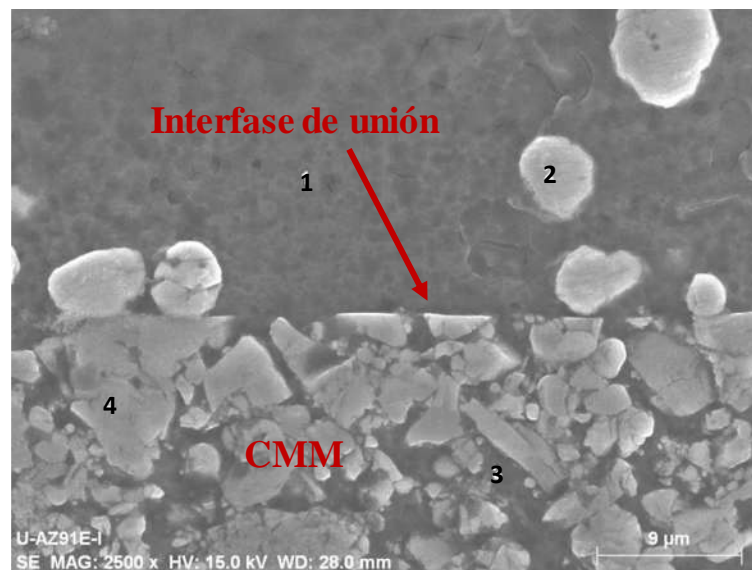


Figura 3.21 Micrografía a 2500x sobre la zona de unión para análisis por EDS de las zonas de relevancia.

Entonces, es posible relacionar la adhesión entre los materiales que interactúan a la difusión del Mn hacia la interfase de contacto entre las especies disímiles, evidentemente la facilidad de Mg de moverse a través del material compuesto no favorece la degradación del compuesto por efecto de la temperatura y el prolongado tiempo de exposición (zonas 3 y 4), aunque se sigue registrando la oxidación de las especies debido al bajo flujo de Ar utilizado

dentro del reactor. Las posibles combinaciones de N y Al que se pueden presentar sobre la unión no se detectan por barrido en la interfase de la capa de difusión.

Tabla 3.5 EDS de análisis cuantitativo por zonas del área perteneciente a la zona de unión.

| Zona | 1 | | 2 | |
|------------------|----------|-----------|-------------|-----------|
| | % Peso | % Atómico | %Peso | % Atómico |
| Oxígeno | 16.84663 | 18.14306 | 2.444839634 | 2.416813 |
| Magnesio | 69.50395 | 74.85261 | 3.552330451 | 3.511609 |
| Aluminio | 6.503831 | 7.004332 | 42.0743479 | 41.59203 |
| Manganeso | --- | --- | 53.08811891 | 52.47955 |

Para poder observar la distribución de los elementos en un área mayor de la muestra se presenta el análisis elemental por contrastes mediante el mapeo de la Figura 3.22, en donde se distingue claramente la línea divisoria en donde comienza y termina la aleación, comienza y termina la interfase de unión y donde comienza el CMM, cada uno de ellos se determina por el elemento predominante, siendo para la aleación la presencia de Mg, la interfase de unión es delimitada por la presencia del Mn principalmente y el compuesto se observa con gran intensidad formado por Mg rodeando las partículas de AlN, sin embargo, tanto en los análisis por EDS como por DRX es notable la presencia de un elemento indeseable, que para este proceso es considerado como un agente contaminante siendo el Si, la aleación de MgAZ91E tiene en su composición química menos del 0.2% peso de este elemento, de modo que para estar presente de forma tan intensa en cada una de las zonas de esta unión, indica que fue adquirido por alguna fuente ajena al sistema de estudio.

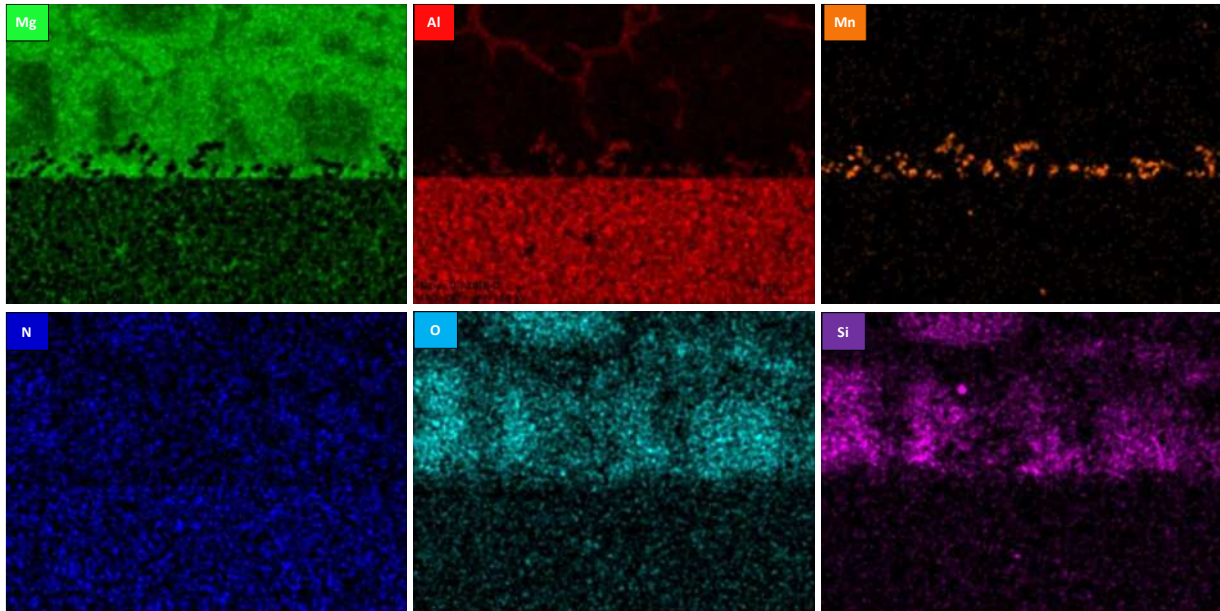


Figura 3.22 Mapeo cualitativo de la unión AlN-MgAZ91E/MgAZ91E a 600 °C por 5 horas.

Los parámetros del proceso estudiados en la difusión de estado sólido son la temperatura y el tiempo. Las condiciones de unión mencionadas anteriormente resultaron en una unión exitosa, alcanzada para el tiempo de 5 horas, sin embargo, las uniones no fueron logradas para los tiempos de 1 y 3 horas de permanencia.

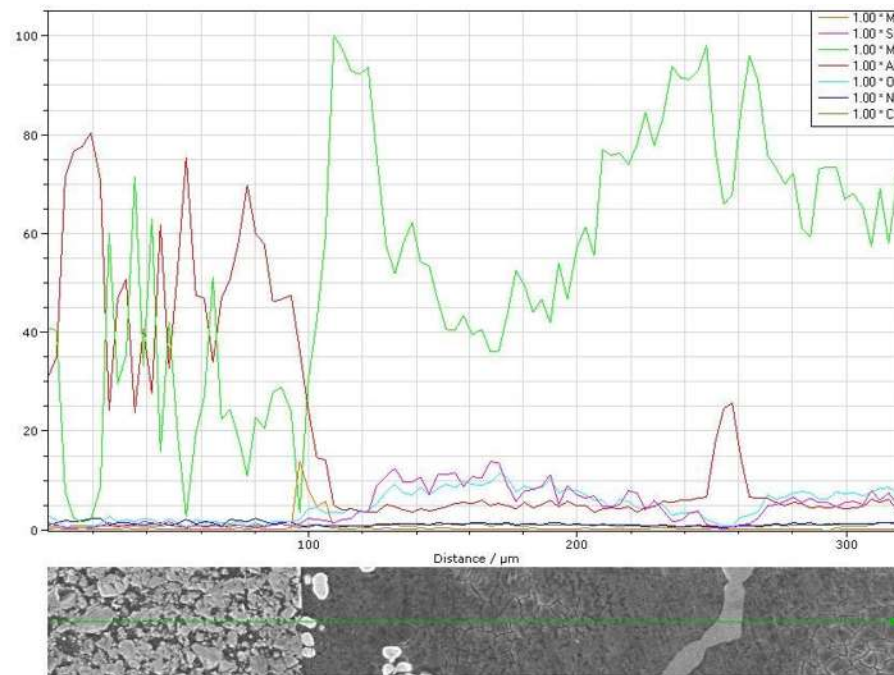


Figura 3.23 Análisis en línea de la muestra unida en estado sólido con aleación MgAZ91E.

El análisis de línea demuestra la interdifusión del Al y Mg como se observa en la Figura 3.23, también se pueden observar las fases bien distribuidas de los dos elementos, es decir para el Al se observa una distribución homogénea sobre el compuesto y el Mg por todo el metal de unión. A los elementos de O, Si y Mn solo se aprecian después del compuesto, es decir sobre la interfase de unión.

3.3.2 Unión por difusión en estado sólido AlN-MgAZ91E / Ti.

La unión en fase sólida es ideal para unir láminas y componentes pequeños con una geometría de unión simple ya que produce uniones sin cambios microestructurales abruptos ni discontinuidad estructural, induce a una deformación mínima de las partes a unir y no requiere a formación de una fase líquida para promover la unión lo que siempre causa la degradación de los materiales base. La mayor desventaja de este proceso es la correcta preparación de las superficies y los tiempos prolongados de permanencia a elevadas temperaturas que se requieren para promover la unión.

En uniones por difusión en estado sólido donde se hace uso de Ti, se recomienda que las temperaturas de trabajo se restrinjan a 950°C, y que el tiempo de permanencia usado sea menor a 2 horas, sin embargo, estos parámetros son aplicables para uniones de metales disímiles, mientras que se manejan presiones de unión de 3.3 a 7 MPa, el proceso debe ser llevado a cabo en atmósfera de Ar o vacío, y es debido al uso de presión a temperaturas elevadas que comúnmente la operación de unión se puede combinar con procesos de trabajo en caliente posteriores a la unión para homogeneizar los cambios estructurales generados por la deformación plástica [57].

Para producir el ensamble CMM/Metal (AlN-MgAZ91E/Ti) se usó Ti comercial puro (99%) en varilla de 7 mm de diámetro por ~3 mm de altura, que al igual que en la unión con MgAZ91E, se tuvieron que pulir las superficies de contacto, con el fin de eliminar óxido y suciedad que influyera en la interacción de las especies en difusión, la caracterización del Ti

usado se presenta en la Figura 3.24, mostrando la pureza y comprobando la presencia del elemento de interés para el proceso de unión.

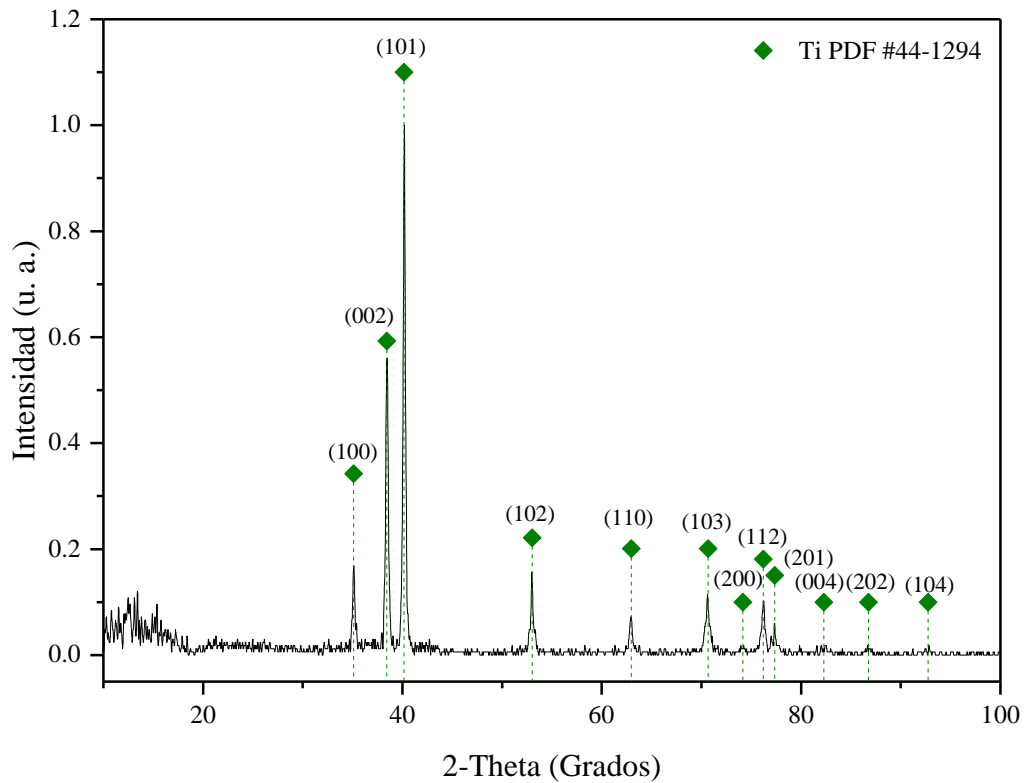
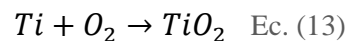
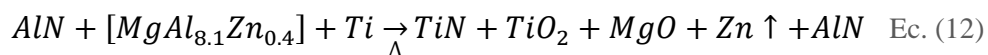


Figura 3.24 Difractograma de Ti, metal de unión para difusión en estado sólido.

La termodinámica de oxidación produce siempre un cambio en la energía libre de Gibbs sobre el sistema que está siendo calentado (Ti), este proceso puede interferir en la difusión del Ti en toda la matriz, sin embargo, como se llevó a cabo en una atmósfera inerte, puede tener lugar una fase adyacente (TiN) que favorece a la oxidación del Ti de forma secundaria. Todos los óxidos metálicos son termodinámicamente estables, y, por lo tanto, la actividad atómica es para las fases puras, es decir, el Ti queda segregado sobre la superficie yendo hacia el interior del compuesto



$$\Delta G_{(600^\circ C)} = -239.6609 \text{ KJ/g}$$

3.3.2.1 Difracción de Rayos X (DRX) de la unión AlN-MgAZ91E / Ti.

El Ti al ser un material altamente reactivo, pero también de fácil oxidación se presume que este metal como elemento de unión favorece notablemente a la difusión. Es decir, la oxidación del Ti está en el rango de 600-1000 °C. La unión al ser llevada a cabo por medios convencionales promueve la formación del enlace Ti-O-Ti. Así, los resultados de unión mostraron una unión notable y homogénea entre el material compuesto AlN-MgAZ91E con el Ti comercial, sin ser clara la presencia de defectos como porosidades residuales en la línea de unión. Sin embargo, no es posible observar la presencia de fases secundarias en la interfase de unión o bien cambios en el metal base, Ti.

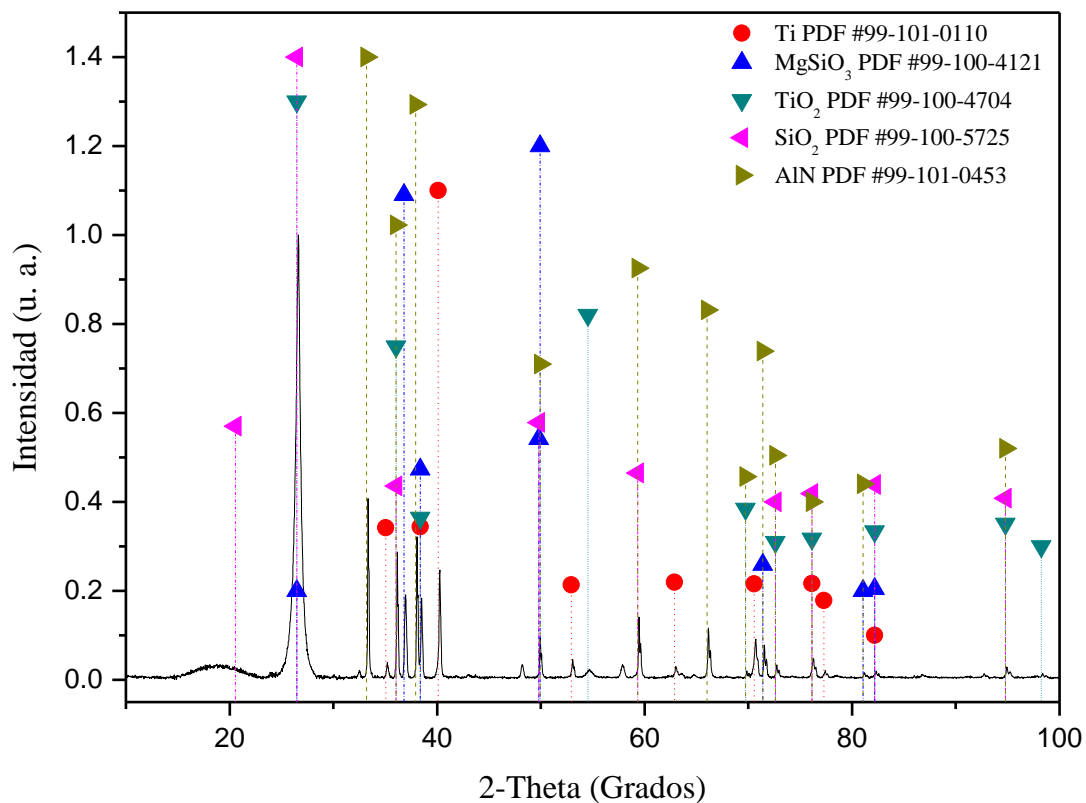


Figura 3.25 Difractograma de la unión en estado sólido de CMM/Ti a 600 °C por 5 horas en atmósfera de Ar.

La identificación de fases se llevó a cabo por DRX (Figura 3.25) en la cual se puede observar que en el AlN permanece en un 70% sin convertir debido a que es la base de la unión, esto se observa claramente por los picos (33.5°, 38°, y 43°), sin embargo, cabe mencionar que

el Ti transciende a TiO_2 a temperaturas de aproximadamente 600°C y por encima de esta se produce rápidamente y se asocia con la formación de grietas sobre el CMM, a esta temperatura la difusión de (Ti-Al-O-N) es rápida y se propaga con facilidad a través del nitruro y las capas de TiO_2 (Broockita). Esto demuestra que la especie Al es uno de los iones móviles durante el proceso. Suponiendo que el Al, oxida a Al_2O_3 sobre este rango de temperatura, el O debe ser de menor movilidad por lo que el Al circule a través de la capa de N y se oxida cerca de la superficie libre. El O al difundirse lentamente sobre la capa de TiO_2 oxida y se dispone sobre la interfaz N-Ti-O [55].

3.3.2.2 Caracterización interfacial de la unión AlN-MgAZ91E / Ti.

Para el análisis de la microestructura de la unión se utilizó la microscopía electrónica de barrido, donde se observa claramente el efecto del Ti sobre la matriz de AlN, se puede observar que el compuesto se agrieta debido a la presión que ejerce la oxidación sobre la superficie, Figura 3.26, esto debido a que la oxidación es el cambio de valencia por enlace covalente de las capas k y p, por lo que este cambio genera una presión externa para llenar las capas o cumplir la regla del octeto [58], en consecuencia la oxidación provoca un efecto de expansión en los materiales y en este caso el Ti en la unión genera esfuerzos internos en la microestructura del material compuesto al oxidarse desencadenando la formación de grietas.

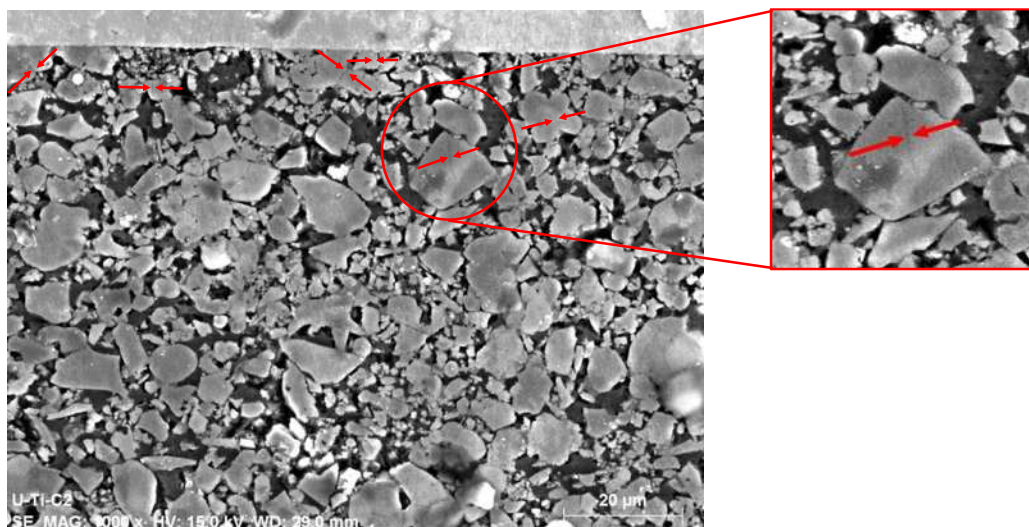


Figura 3.26 Micrografía a 1000x de la unión CMM/Ti a 600°C por 5 horas en atmósfera de Ar, se muestran pequeñas grietas en el compuesto.

Sin embargo, para comprobar la difusión de los diferentes iones se utilizó un análisis de contraste sobre la interfaz y la unión (Figura 3.29). La cual comprueba que el Ti difunde sobre la matriz de AlN, formando compuestos secundarios de menor importancia como el TiNO [55], esta fase se encuentra por debajo del 1%, cuyo valor fue obtenido a partir del difractograma de la unión por cuantificación de fases por método Rietveld. En análisis por la técnica de EDS realizado se presentan también sobre las zonas de mayor contraste, en la Figura 3.27 se distinguen dos marcadas tonalidades de grises en la zona que pertenece al metal Ti.

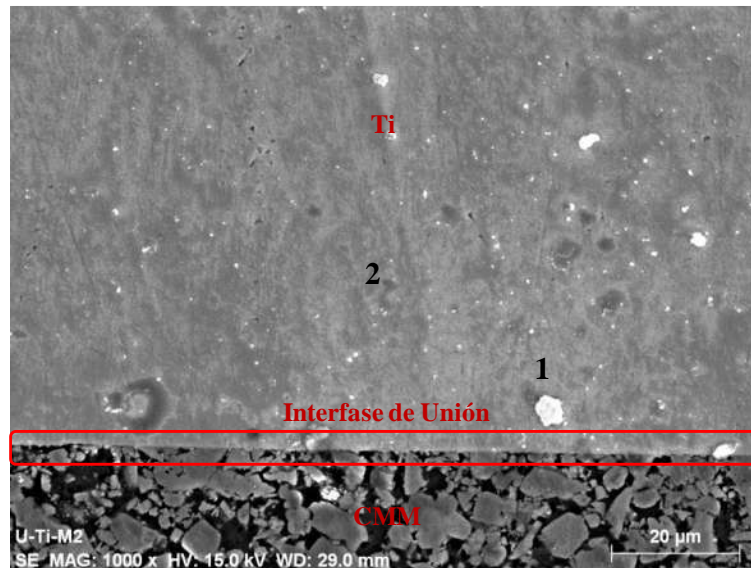


Figura 3.27 Micrografía a 1000x sobre el metal de unión para análisis por EDS de las zonas de relevancia.

Analizando los datos se tiene que la diferencia entre la zona más clara (zona 1) y la más oscura (zona 2) es debida a la presencia de Al contando con un porcentaje atómico de 8.53% para la zona 1 (Tabla 3.6) que fue obtenido principalmente por la difusión de las partículas de refuerzo del material compuesto hacia el metal de unión, así como también es clara la presencia de O en esta zona con un porcentaje atómico de 49.79% (Tabla 3.6), por lo que volviendo a observar la micrografía de la Figura 3.27 es apreciable la dispersión homogénea de esta zona de contraste a través de la imagen corroborando así la gran cantidad de oxidación generada sobre el metal de unión, estas características fueron observadas a lo largo de toda la interfase de unión sobre el Ti. Para este estudio también se omitió la presencia del Si ya que al igual que en las uniones con MgAZ91E, éste no se encuentra presente en los materiales base, sin embargo, no puede

descartarse que su presencia no haya influenciado la capacidad de adición entre los metales de unión y el compuesto AlN-MgAZ91E. Es probable, que el Si como observado en estas zonas sea producto de contaminación al preparar las muestras a ser analizadas, debido a la distancia tan prolongada de la línea de unión.

Tabla 3.6 EDS de análisis cuantitativo por zonas del área perteneciente al metal de unión.

| Zona | 1 | | 2 | |
|-----------------|----------|-----------|----------|-----------|
| | % Peso | % Atómico | %Peso | % Atómico |
| Oxígeno | 21.30961 | 41.79178 | --- | --- |
| Aluminio | 7.331729 | 8.526265 | --- | --- |
| Titanio | 74.98108 | 49.1379 | 95.61114 | 97.8574 |
| Silicio | 0.486959 | 0.544038 | 1.227961 | 2.142602 |

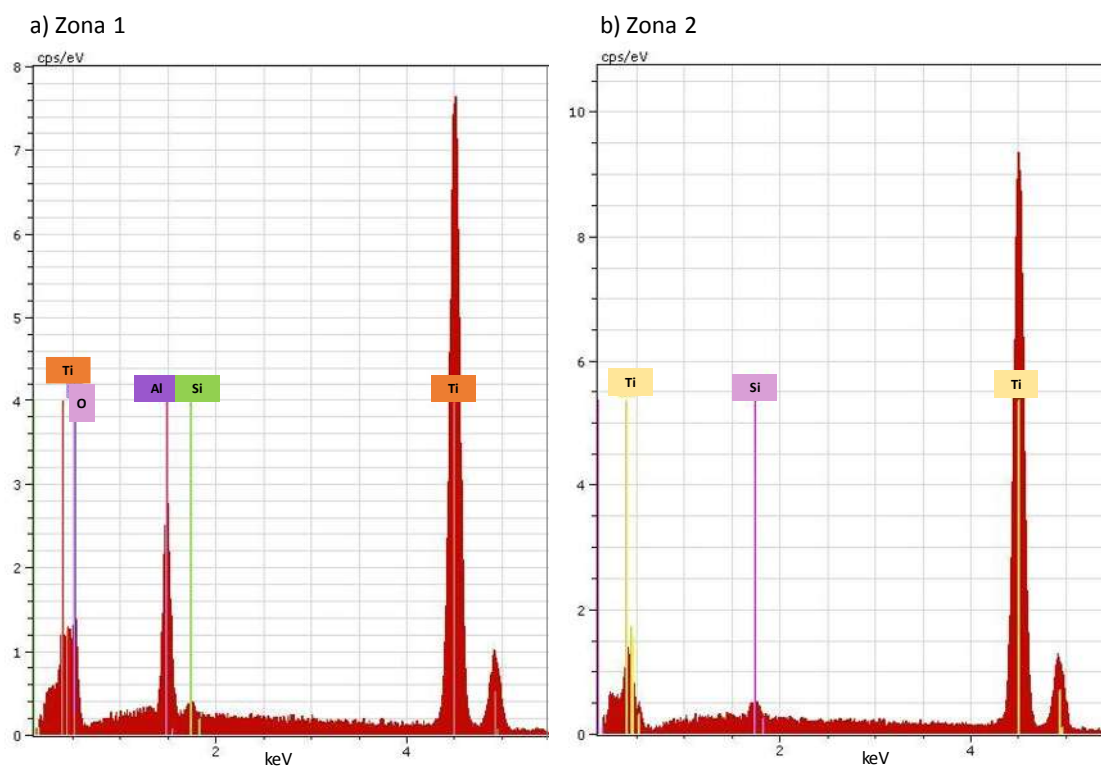


Figura 3.28 Análisis por EDS para metal de unión Ti procesado a 600 °C por 5 horas de permanencia en atmósfera de Ar.

El mapeo realizado sobre la misma área (Figura 3.29) muestra como el compuesto al igual que en la unión con MgAZ91E no presenta un cambio importante en su composición elemental dado que sigue siendo notable la presencia del AlN dentro de las partículas de refuerzo rodeadas por la aleación de Mg, sin embargo, se alcanza a notar la difusión del Ti hacia el material compuesto, pero la mayor difusión es sobre el N de las partículas cerámicas y del O debido al bajo flujo de Ar utilizado durante el proceso el cual es el encargado del desplazamiento del O presente en el tubo del reactor.

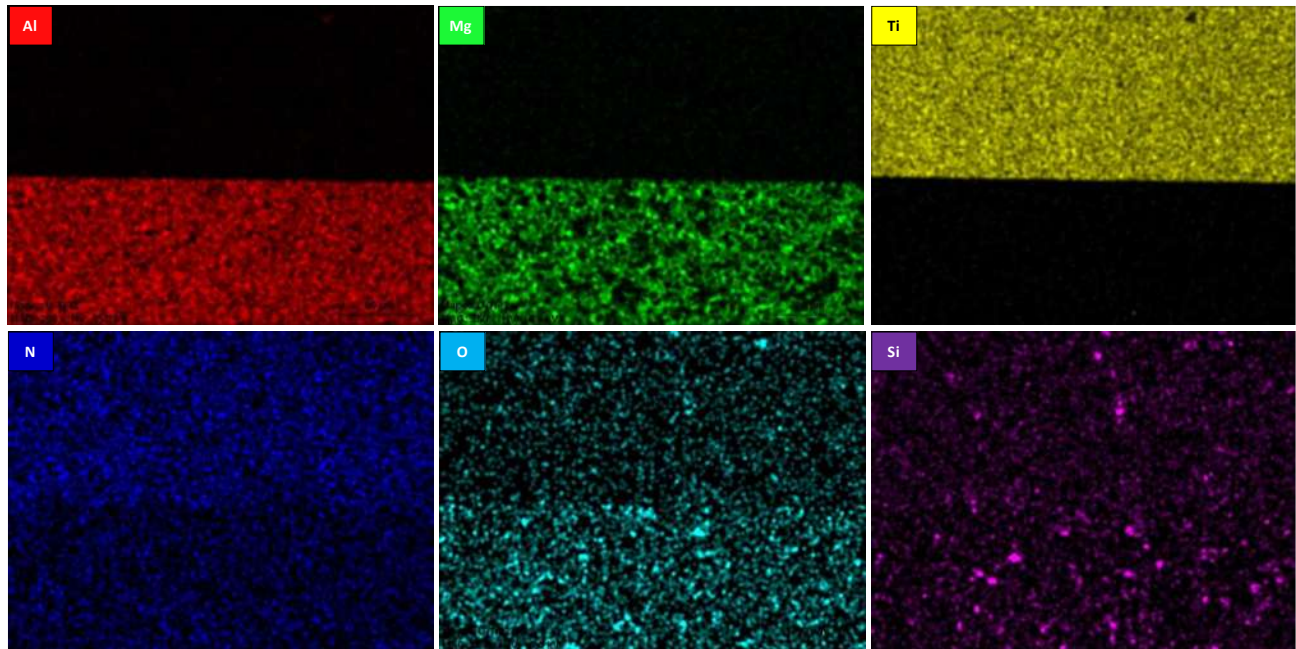


Figura 3.29 Mapeo cualitativo de la unión AlN-MgAZ91E/Ti a 600 °C por 5 horas de permanencia en atmósfera de Ar.

La distribución de la fase se puede observar de manera cuantitativa a través de la técnica de barrido en línea, donde observamos que el Al y N se mantienen sobre el compuesto, mientras que el Ti después de la interfase se redistribuye sobre el compuesto. Adicionalmente se puede decir que el Ti mejora la velocidad de difusión del oxígeno, a estas temperaturas, siendo así el dominante dentro de la interfase. Esto quiere decir que el O penetra a través del compuesto permitiendo la oxidación del Ti y Al en la interface de AlN (Figura 3.30).

La mejor unión sobre los compuestos de AlN-MgAZ91E sobre Ti, se debe principalmente a la reactividad del Ti debido a la oxidación a temperaturas intermedias, generando fases termodinámicas de menor importancia como se ve en la Ec. (12), siendo así que estas fases entorpecen la difusión y como consecuencia mejoran la unión.

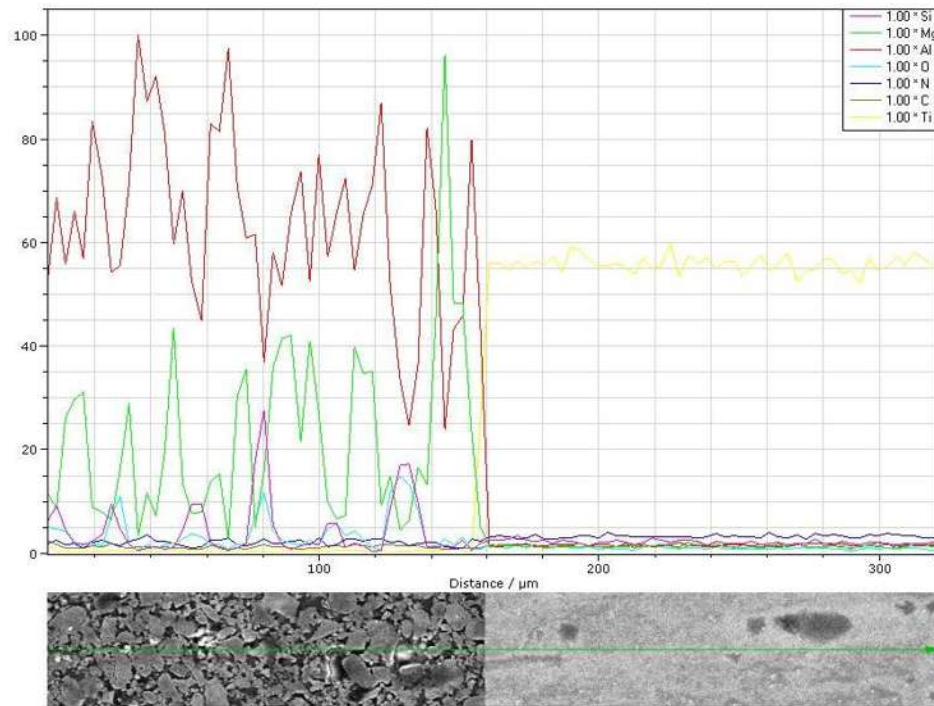


Figura 3.30 *Análisis en línea de la muestra unida en estado sólido con Ti a 600 °C por 5 horas de permanencia en atmósfera de Ar.*

3.3.3 *Influencia del tiempo de permanencia sobre la microestructura del CMM de unión.*

Este estudio se realizó únicamente sobre el CMM utilizado para las pruebas de unión a 1, 3 y 5 horas de permanencia a 600°C, dado que el CMM es quien establece la temperatura máxima de trabajo debido a que la aleación MgAZ91E compone la matriz de éste, es el material de menor punto de fusión ($\leq 600^{\circ}\text{C}$) involucrado en los procesos de unión, los resultados obtenidos de estas pruebas de unión a los diferentes tiempos de permanencia demostraron que únicamente para la permanencia de 5 horas se lograron uniones exitosas tanto para el MgAZ91E como para el Ti, siendo que para las pruebas realizadas a 1 y 3 horas las uniones fueron tan débiles que se lograron separar únicamente con la fuerza ejercida con las manos, sin embargo,

el efecto de los tiempos prolongados de exposición a temperatura elevada (600°C) presentan una vía de estudio para evaluar los cambios microestructurales del compuesto, que por ende, repercutirán en la calidad final de las uniones, mostrándose en la mejora o detrimento de sus propiedades mecánicas, para este caso en particular las variables estudiadas se centraron en los cambios en la dureza y tamaño de partícula sobre el compuesto expuesto a los procesos de unión.

En la Figura 3.31, se muestran los cambios sobre el tamaño de partícula del material compuesto para las uniones con MgAZ91E, es bien sabido que conforme aumenta el número de fases, disminuye la dureza, sin embargo, la difusión permite la generación de especies nucleantes sobre la periferia de las partículas de refuerzo del compuesto, dando lugar así a nuevas especies en nucleación, estableciéndose como barreras para el crecimiento de grano.

En lo que respecta a la Figura 3.32 se tienen la recopilación sobre los cambios de tamaño de partícula para las uniones con Ti, donde también es evidente de igual forma que para la aleación de MgAZ91E también se muestra la disminución en el tamaño promedio de 5.7 a $3.8 \mu\text{m}$, es notorio que esta disminución no es tan drástica como para la uniones con MgAZ91E, lo cual se debe a que el Ti presenta una menor cantidad de fases secundarias metaestables ya que el Ti no detiene la difusión pues presenta un cambio instantáneo a su fase estable TiO_2 (rutilo).

El Mg es el principal responsable de los cambios en el tamaño de partícula, dado que las interacciones de difusión llevadas a cabo a esta temperatura de trabajo afectan únicamente la interfase de reacción entre las partículas de refuerzo y la matriz del compuesto, que son la zonas por donde la difusión se abre paso más fácilmente de los metales de unión hacia el compuesto, las partículas de AlN se siguen manteniendo debido a que para llevar a cabo cambios drásticos sobre ellas se requiere de procesos que se lleven a velocidades y temperaturas muy altas.

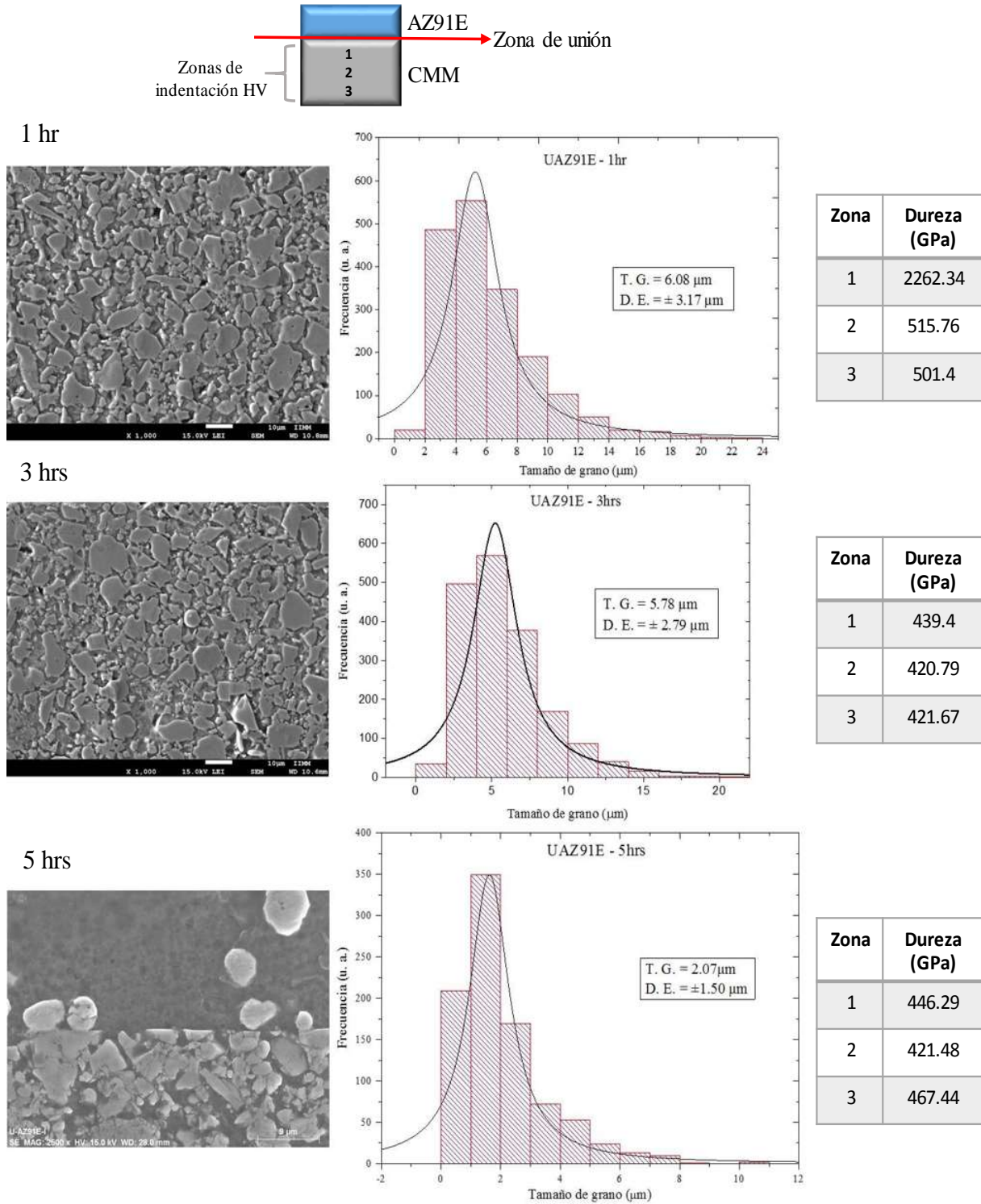
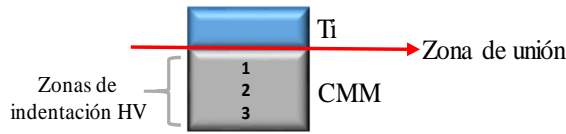
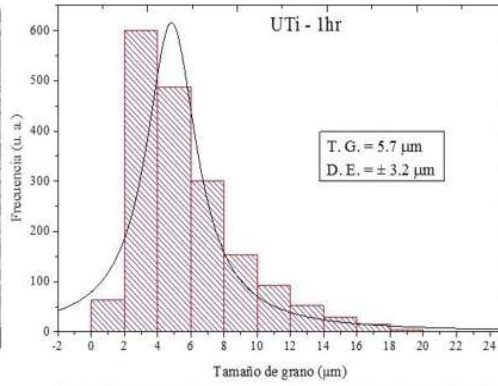
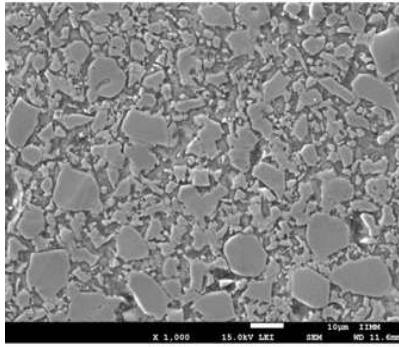


Figura 3.31 Evolución del tamaño de partícula para las uniones CMM/MgAZ91E durante los diferentes tiempos de permanencia a 600°C.

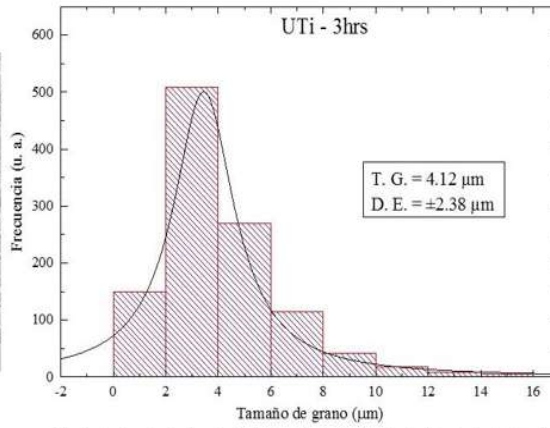
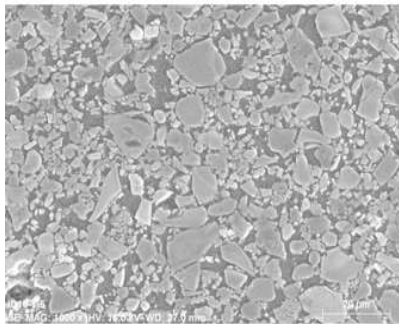


1 hr



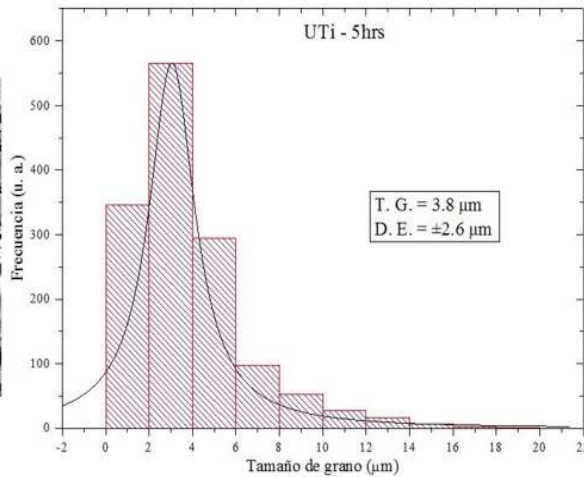
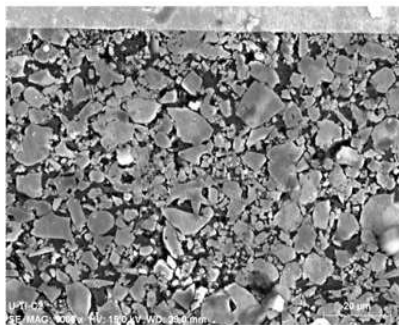
| Zona | Dureza (GPa) |
|------|--------------|
| 1 | 487.13 |
| 2 | 513.4 |
| 3 | 488.5 |

3 hrs



| Zona | Dureza (GPa) |
|------|--------------|
| 1 | 483.52 |
| 2 | 461.36 |
| 3 | 456.03 |

5 hrs



| Zona | Dureza (GPa) |
|------|--------------|
| 1 | 383.64 |
| 2 | 389.05 |
| 3 | 411.5 |

Figura 3.32 Evolución del tamaño de partícula para las uniones CMM/Ti durante los diferentes tiempos de permanencia a 600°C.

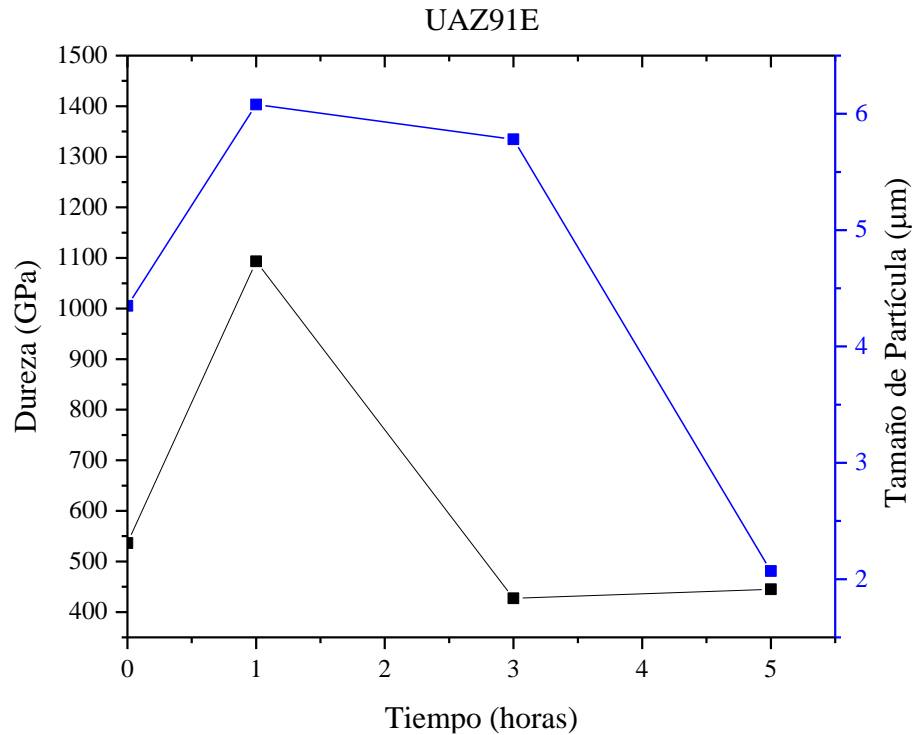


Figura 3.33 Gráfica de la relación de Dureza Vickers / Tiempo / Tamaño de partícula de las uniones con MgAZ91E.

De acuerdo con la gráfica de la Figura 3.33 para las uniones con MgAZ91E, se observa que a 1 hora de permanencia la dureza aumenta en un 103% con respecto a la reportada del compuesto inicial, seguido de esto, se tiene un cambio de pendiente drástico en la dureza al llegar a la permanencia de 3 horas, teniendo un detrimento del 155%, mientras que en los procesos de unión realizados a 5 horas se consigue la estabilidad en lo que respecta a la dureza del compuesto.

Para las uniones con Ti a los diferentes tiempos de permanencia como se puede observar en la gráfica de la Figura 3.34, se observa para el tiempo de permanencia de 1 hora, lo que se considera como el comportamiento común en los materiales al ser sometidos a temperaturas elevadas, donde se observa una disminución en los valores de dureza, sin embargo, para las permanencias a 3 y 5 horas la dureza presenta el detrimento de sus valores, teniendo una influencia directa en esto la aparición de las fases secundarias que generalmente cuentan con propiedades mecánicas menores al de los elementos sin reaccionar (Ti) y por consecuencia su generación establece una barrera para el crecimiento del tamaño de partícula.

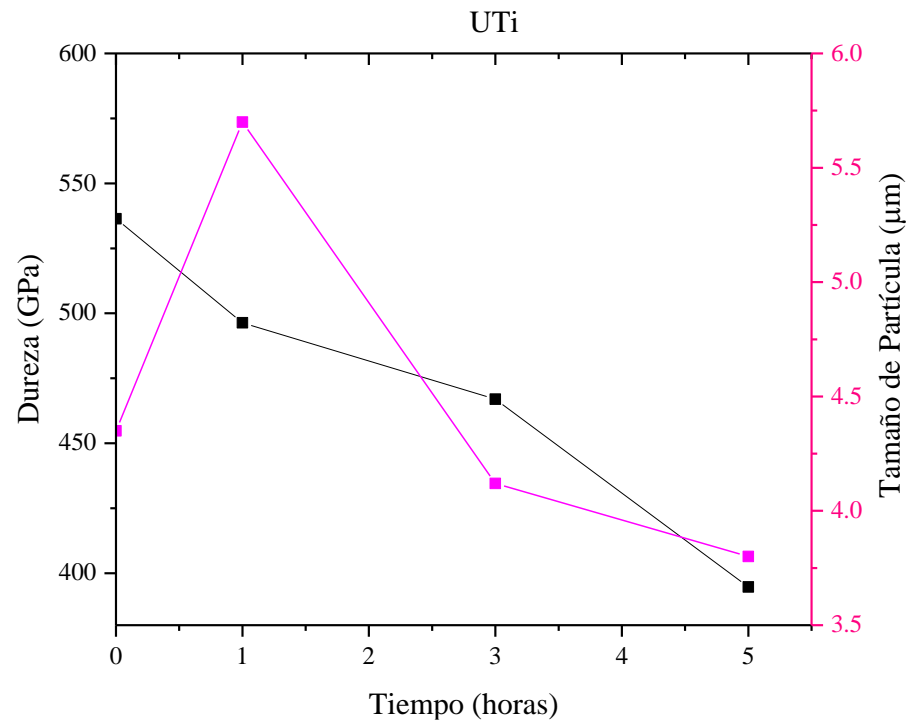
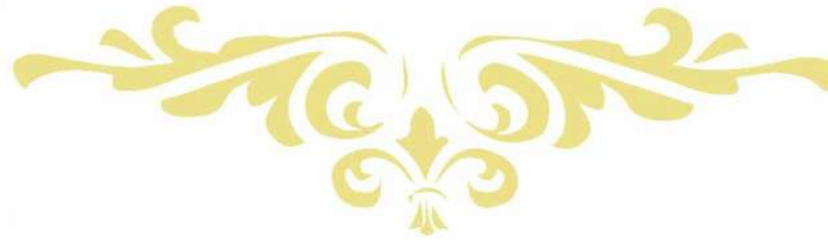


Figura 3.34 Gráfica de la relación de Dureza Vickers / Tiempo / Tamaño de partícula de las uniones con Ti.



CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES



CONCLUSIONES

Para la formación de los compuestos, en las primeras pruebas se realizó un estudio sobre la carga aplicada a las preformas, para obtener el porcentaje de porosidad adecuado y poder efectuar la infiltración (una porosidad de aproximadamente 50%).

Por lo tanto, de acuerdo con los resultados obtenidos, se obtuvieron mayores valores de dureza en los compuestos cuyas preformas fueron prensadas con una carga de 2 toneladas, en comparación con cargas de aplicación menores. Esto es, porque con la carga utilizada sobre las preformas, se obtuvo una densidad aproximada del 50%, mientras que, con cargas menores, la densidad presentaba una mayor variación.

Pruebas de presinterización de AlN en atmósfera de aire mostraron la importancia de realizar la infiltración en una atmósfera inerte ya que se confirma mediante difracción de rayos X que existe la formación de óxidos, por ejemplo, la formación de alúmina (óxido de alta estabilidad) que se forma debido a que el AlN se descompone, liberando al átomo de Al y reaccionando con el oxígeno presente, adjudicando a este cambio de fase la baja o nula infiltración de las preformas para el proceso de fabricación de los CMM, debido a que no existe mojado de las partículas por la matriz fundida.

La unión con MgAZ91E presenta una mayor formación de intermetálicos a diferencia de la unión con Ti que provocan la disminución de propiedades mecánicas y la adhesión de la unión se puede suponer que será menor en ésta. La formación de estas fases también es responsable de la gran variación de morfología de grano entre CMM, la interfase de unión y el metal de unión. Esta falta de homogeneidad se espera que repercuta directamente en las propiedades finales de la unión.

En cuanto a la unión con Ti, también se observó la presencia de fases secundarias generadas durante el proceso, sin embargo, estas son fases estables de óxidos que pueden proporcionar mejoras a las propiedades finales de la unión, no obstante, la generación a elevadas velocidades del TiO₂ provoca el agrietamiento del material compuesto, lo que se puede considerar como falta de control de la atmósfera del proceso por lo que el uso de vacío sería de gran ayuda para evitar este fenómeno.

REFERENCIAS

- [1] D. R. Askeland, “Ciencia e Ingeniería de los Materiales.” Thompson Editores, 1998.
- [2] A. Ahmad, “Mechanical behavior and fabrication characteristics of aluminum metal matrix composite alloys,” *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 20, no. 11, pp. 921–944, 2001.
- [3] Y. Sahin, “Preparation and some properties of SiC particle reinforced aluminium alloy composites,” *Mater. Des.*, vol. 24, no. 8, pp. 671–679, 2003.
- [4] Y. Sahin and M. Acilar, “Production and properties of SiCp-reinforced aluminium alloy composites,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 34, no. 8, pp. 709–718, 2003.
- [5] D. B. y L. L. S. Nahers, “Development and assessment of a new quick quench stir caster design for the production of metal matrix composites,” *J. Mater. Procesing Technol.*, vol. 166, pp. 430–439, 2004.
- [6] S. D. Peteves, “Joining nitride ceramics,” *Ceram. Int.*, vol. 22, no. 6, pp. 527–533, 1996.
- [7] D. J. Lloyd, “Particle reinforced aluminium and magnesium matrix composites,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 39, no. 1, pp. 1–23, 1994.
- [8] H. Z. Ye, X. Y. Liu, and B. Luan, “In situ synthesis of AlN in Mg–Al alloys by liquid nitridation,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 166, no. 1, pp. 79–85, 2005.
- [9] S. Swaminathan, B. Srinivasa Rao, and V. Jayaram, “The production of AlN-rich matrix composites by the reactive infiltration of Al alloys in nitrogen,” *Acta Mater.*, vol. 50, no. 12, pp. 3095–3106, 2002.
- [10] J.-L. H. y S.-T. C. D.-F. Liia, “The mechanical properties of AlN/Al composite fabricated by squeeze casting,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 22, pp. 253–261, 2002.
- [11] Q. Zhang, G. Chen, G. Wu, Z. Xiu, and B. Luan, “Property characteristics of a AlNp/Al composite fabricated by squeeze casting technology,” *Mater. Lett.*, vol. 57,

- no. 8, pp. 1453–1458, 2003.
- [12] J. V. M. Chedru L. Chermant y B. Mordike, “Aluminum-aluminum nitride composites fabricated by melt infiltration under pressure,” *J. Microsc.*, vol. 196, pp. 103–112, 1999.
- [13] A. Contreras, C. A. León, R. A. L. Drew, and E. Bedolla, “Wettability and spreading kinetics of Al and Mg on TiC,” *Scr. Mater.*, vol. 48, no. 12, pp. 1625–1630, 2003.
- [14] H.-P. Xiong, B. Chen, Y. Pan, H.-S. Zhao, and L. Ye, “Joining of Cf/SiC composite with a Cu–Au–Pd–V brazing filler and interfacial reactions,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 6, pp. 1481–1486, 2014.
- [15] A. S. M. International, *Joining: Understanding the Basics*. United States of America: ASM International, 2011.
- [16] M. M. Schwartz, *Joining of composite matrix materials*, First ed. EEUU: ASM International, 1994.
- [17] H. M. Aguilar-Martinez J., “La infiltración no asistida como una técnica de procesamiento de compósitos Al/SiC,” *Rev. Mex. física*, vol. 12, pp. 71–76, 2008.
- [18] I. I. Sánchez R. Ordóñez V., “Infiltración de muestras porosas de SiC con aleaciones Cu-Ti ,” in *Congreso CONAMET/SAM 2004*, 2004.
- [19] N. Eustathopoulos, R. Israel, B. Drevet, and D. Camel, “Reactive infiltration by Si: Infiltration versus wetting,” *Scr. Mater.*, vol. 62, no. 12, pp. 966–971, 2010.
- [20] Y. Kajikawa, T. Nukami, and M. C. Flemings, “Pressureless infiltration of aluminum metal-matrix composites,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 26, no. 8, pp. 2155–2159, 1995.
- [21] E. Bedolla, J. Lemus-ruiz, and A. Contreras, “Synthesis and characterization of Mg-AZ91 / AlN composites,” *Mater. Des.*, vol. 38, pp. 91–98, 2012.
- [22] K. S. y R. D. D. Muscat, “Al/TiC composites produced by melt infiltration,” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 8, pp. 971–976, 1992.
- [23] M. Pech-Canul, R. Katz, and M. Makhlof, “Optimum conditions for pressureless

- infiltration of SiCp preforms by aluminium alloys,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 108, no. 68–77, 2000.
- [24] A. Y. Oh, Cornie, J. A., & Russel, K. C., “Wetting of ceramic particulates with liquid aluminum alloys: part I. Experimental techniques,” *Metall. Trans. A*, vol. 20A, pp. 527–532, 1989.
- [25] E. Bedolla, A. Ayala, J. Lemus-Ruiz, and A. Contreras, “Synthesis and Thermo-mechanical Characterization of Mg-AZ91/AlN Composites,” *10th Int. Conf. Magnes. Alloy. Their Appl.*, vol. 10, pp. 886–893, 2015.
- [26] J. L.-R. E. Bedolla, “Caracterización del compuesto de matriz metálica AZ91E/AlN fabricado por infiltración espontánea,” *Cienc. Nicolaita*, vol. 58, pp. 38–50, 2013.
- [27] I. M. V. Becerra and D. J. L. Ruiz, “Síntesis y comportamiento al desgaste del material compuesto AlN/Mg AZ91E,” UMSNH, Morelia, Mich., 2013.
- [28] R. Asthana, “Reinforced cast metals: Part I Solidification microstructure,” *J. Mater. Sci.*, vol. 33, no. 7, pp. 1679–1698, 1998.
- [29] M. Ramiasa, J. Ralston, R. Sedev, and R. & Fetzer, “The influence of topography on dynamic wetting,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, pp. 1–9, 2013.
- [30] K. Martinsen, S. J. Hu, and B. E. Carlson, “Joining of dissimilar materials,” *CIRP Ann. - Manuf. Technol.*, vol. 64, no. 2, pp. 679–699, 2015.
- [31] G. Cook III and C. Sorensen, “Overview of transient liquid phase and partial transient liquid phase bonding,” *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 16, pp. 5305–5323, 2011.
- [32] Z. Wang, H. Wang, and L. Liu, “Study on low temperature brazing of magnesium alloy to aluminum alloy using Sn–xZn solders,” *Mater. Des.*, vol. 39, pp. 14–19, 2012.
- [33] I. R. Romero and M. C. A. F. Rodríguez, “Evaluación mecánica de uniones Al₂O₃/Nb producidas por brazing usando Cu–Zn como elemento de unión para aplicaciones en biomateriales,” ITM, Morelia, Mich., 2014.
- [34] R. Johari Miab and A. M. Hadian, “Effect of brazing time on microstructure and

- mechanical properties of cubic boron nitride/steel joints,” *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 6, pp. 8519–8524, 2014.
- [35] M. Nakumra and S. Peteves, “Joining of silicon nitride ceramics under nitrogen gas pressure,” *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 8, no. 10, pp. 1228–1230, 1989.
- [36] A. H. ElSawy and M. F. Fahmy, “Brazing of Si₃N₄ ceramic to copper,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 77, no. 1–3, pp. 266–272, 1998.
- [37] J. Chen, P. Wei, Q. Mei, and Y. Huang, “The wettability of Y–Al–Si–O–N oxynitride glasses and its application in silicon nitride joining,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, no. 14–15, pp. 2685–2689, 2000.
- [38] D. Mattia, M. Desmaison-Brut, D. Tétard, and J. Desmaison, “Wetting of HIP AlN–TiB₂ ceramic composites by liquid metals and alloys,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, no. 10, pp. 1797–1803, 2005.
- [39] Y. V. Naidich, V. S. Zhuravlev, I. I. Gab, B. D. Kostyuk, V. P. Krasovskyy, A. A. Adamovskyy, and N. Y. Taranets, “Liquid metal wettability and advanced ceramic brazing,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 4, pp. 717–728, 2008.
- [40] X. P. Zhang, G. F. Quan, and W. Wei, “Preliminary investigation on joining performance of SiCp-reinforced aluminium metal matrix composite (Al/SiCp–MMC) by vacuum brazing,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 30, no. 6, pp. 823–827, 1999.
- [41] J. E. Gould, “1 - Mechanisms of solid-state bonding processes,” in *Microjoining and Nanojoining*, Y. Zhou, Ed. Woodhead Publishing, 2008, pp. 3–24.
- [42] Rusnaldy, “Diffusion bonding: an advanced of material process,” *ROTASI*, vol. 3, pp. 23–27, 2001.
- [43] Michael Atzmon, William L. Johnson, and J. D. Verhoeven, “Metastable alloy materials produced by solid state reaction of compacted, mechanically deformed mixtures,” 1984.
- [44] J. Lemus-Ruiz, L. Ceja-Cárdenas, J. A. Verduzco, and O. Flores, “Joining of

- tungsten carbide to nickel by direct diffusion bonding and using a Cu–Zn alloy,” *J. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 18, pp. 6296–6300, 2008.
- [45] H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd ed. WILEY, 1974.
- [46] J. Chaudhuri, L. Nyakiti, R. G. Lee, Z. Gu, J. H. Edgar, and J. G. Wen, “Thermal oxidation of single crystalline aluminum nitride,” *Mater. Charact.*, vol. 58, no. 8–9, pp. 672–679, 2007.
- [47] S. Hagege, Y. Ishida, and S. Tanaka, “HVEM and HREM of interfaces in aluminum nitride ceramics,” *J. Phys.*, vol. 5, pp. 94–189, 1988.
- [48] M. Tajika, W. Rafaniello, and K. Niihara, “Sintering behavior of direct nitrided AlN powder,” no. November, pp. 98–104, 2000.
- [49] J. D. Majumdar, U. Bhattacharyya, A. Biswas, and I. Manna, “Studies on thermal oxidation of Mg-alloy (AZ91) for improving corrosion and wear resistance,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 15, pp. 3638–3642, 2008.
- [50] K. Braszczyńska-malik, “Precipitates of Gamma-Mg₁₇Al₁₂ Phase in Mg-Al Alloys, Magnesium Alloys - Design, Processing and Properties,” in *Magnesium Alloys - Design, Processing and Properties Edited by Frank Czerwinski, F. Czerwinski, Ed. InTech*, 2011, pp. 95–112.
- [51] ASM International, *ASM Handbook, Volume 3, Alloy Phase Diagrams*. United States of America: ASM International, 2004.
- [52] I. Martínez, “Termodinámica de las reacciones químicas,” in *TERMODINAMICA BÁSICA Y APLICADA*, Madrid: DOSSAT S.A., 1992, p. 642.
- [53] S. L. R. da Silva, L. O. Kerber, L. Amaral, and C. A. dos Santos, “X-ray diffraction measurements of plasma-nitrided Ti–6Al–4V,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 116, pp. 342–346, 1999.
- [54] C. T. Kniess, J. C. De Lima, and P. B. Prates, “The Quantification of Crystalline Phases in Materials : Applications of Rietveld Method,” in *Sintering - Methods and*

- Products*, D. V. Shatokha, Ed. InTech, 2012, pp. 293–316.
- [55] A. Joshi and H. S. Hu, “Oxidation behavior of titanium-aluminium nitrides,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 76–77, Part, pp. 499–507, 1995.
- [56] M. K. Aghajanian, M. A. Rocazella, J. T. Burke, and S. D. Keck, “The fabrication of metal matrix composites by a pressureless infiltration technique,” *J. Mater. Sci.*, vol. 26, no. 2, pp. 447–454, 1991.
- [57] AZoM, “Titanium and Titanium Alloys - Diffusion Bonding,” 2013.
- [58] D. A. Skoog, “Química General,” in *Fundamentos de Química Analítica*, 9^o ed., LIMUSA, 2008.
- [59] M. C. A. A. Lara and D. J. L. Ruiz, “Estudio del método de calentamiento (Convencional, Microondas y SPS) durante la sinterización de polvos nanométricos de Al₂O₃,” UMSNH, Morelia, Mich., 2015.
- [60] E. R. Rangel and S. D. de la Torre, “Determinación de la tenacidad a la fractura mediante indentación Vickers,” *Ingenierías*, vol. XI, no. 39, pp. 52–58, 2008.

ANEXOS

A. *Prensado uniaxial*

El formado de una pieza fabricada por compresión, está en función de los lados de la matriz, donde la densificación se obtiene mediante la aplicación de una fuerza axial, lo que genera tensiones radiales, asegurando la distribución del polvo contra las paredes verticales de la matriz. El proceso de compactación se compone de varias etapas: llenado, cerrado, aplicación de presión o fuerza axial, descarga y expulsión de la muestra como se muestra en la Figura 0.1b [59].

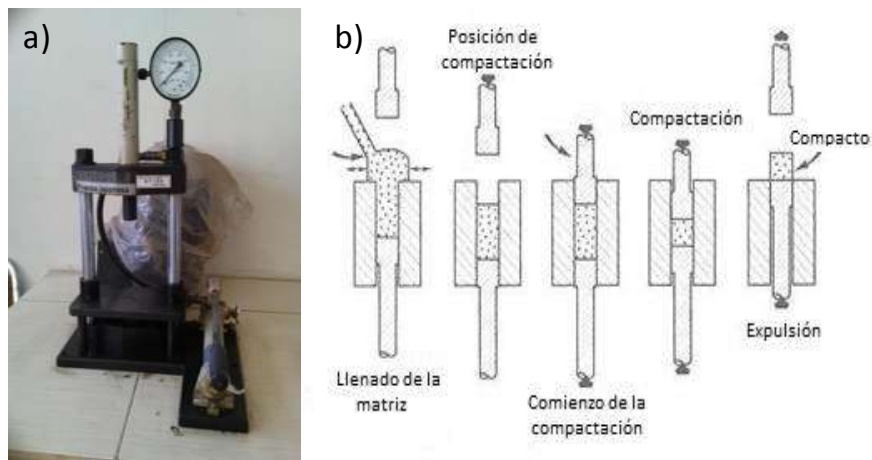


Figura 0.1 a) Prensa NT-5H de 10 ton. b) Ciclo de compactación de polvos por prensado uniaxial [45].

Para este proyecto se hizo uso de una prensa NT-5H de 10 ton (Figura 0.1a), fue manejada con una carga de 1ton para un diámetro de preforma de 12 mm y con 0.5 ton para un diámetro de 6.39 mm, permaneciendo de este modo por 5 minutos, con la intención de que la fuerza aplicada sobre el polvo se distribuyera homogéneamente. Con esta acción se evita que las piezas se rompan al ser extraídas de la matriz cilíndrica de acero inoxidable.

B. Densidad de Arquímedes (verdadera).

Arquímedes buscando descubrir una forma de medir la densidad de los cuerpos descubrió el siguiente principio: **“Todo cuerpo sumergido en el seno de un fluido, sufre una fuerza ascendente (empuje) cuyo valor es igual al peso del fluido desalojado por el cuerpo.”**

El método de Arquímedes está vinculado al cálculo de la densidad de diversos objetos que se encuentran en la naturaleza. Haciendo uso de una balanza electrónica de alta sensibilidad y valiéndose de la tercera ley de Newton, es posible determinar densidades utilizando el principio de Arquímedes. Si se tiene un vaso de agua sobre una balanza como se ilustra en la Figura 0.2, se sumerge un cuerpo en él, el agua ejercerá una fuerza de empuje E sobre el cuerpo.

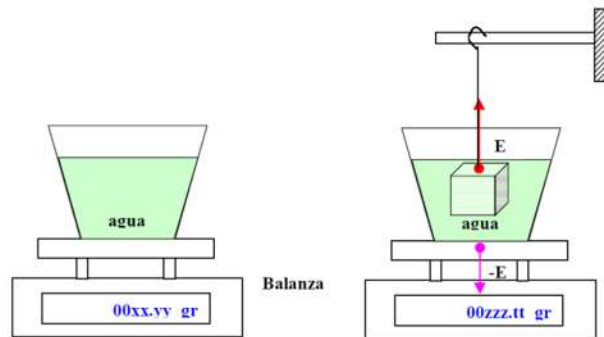


Figura 0.2 Medición de la densidad de un cuerpo por el método de Arquímedes.

De acuerdo con el principio de Arquímedes, el módulo de este empuje será:

$$E = V_{\text{cuerpo}} \cdot \rho_{\text{agua}} \cdot g = \frac{m_{\text{cuerpo}}}{\rho_{\text{cuerpo}}} \cdot \rho_{\text{agua}} \cdot g \quad \text{Ec. (14)}$$

Donde V_{cuerpo} es el volumen del cuerpo, ρ_{agua} es la densidad del agua y g la fuerza de gravedad; sabiendo que por definición $\rho = m/V$, al despejar el V de la ecuación es posible

sustituir todo en términos de masa del cuerpo (m_{cuerpo}), y densidad del cuerpo (ρ_{cuerpo}). Según la tercera ley de Newton (acción y reacción) el cuerpo reaccionará sobre el agua (y el vaso) con una fuerza igual y opuesta. Es decir, al sumergir el cuerpo en agua, como se ilustra en la parte derecha de la Figura 0.2, la balanza incrementará su valor en una magnitud igual a m_E (empuje del agua):

$$m_E = \frac{E}{g} = V_{cuerpo} \cdot \rho_{agua} = \frac{m_{cuerpo}}{\rho_{cuerpo}} \cdot \rho_{agua} \quad \text{Ec. (15)}$$

La medición de densidad por éste método se puede realizar empleando diferentes líquidos para la inmersión del sólido, pudiendo ser agua, alcohol, tolueno, entre otros, modificando los valores de densidad de éstas sustancias de acuerdo a la temperatura que se registre durante el proceso. El uso de éste método aplica para el cálculo de densidad de materiales densos o porosos.

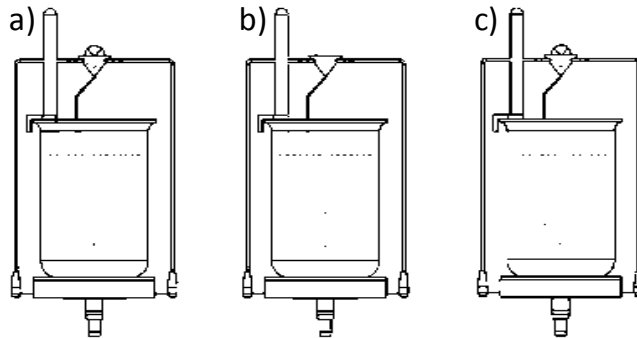


Figura 0.3 Método de Arquímedes para medición de densidad de sólidos porosos. a) Peso de la muestra en seco, b) Peso de la muestra sumergida, c) Peso de la muestra húmeda. (Manual Equipo de Arquímedes para medición de densidad real).

C. Ensayo de Dureza Vickers (HV)

El estándar ASTM E 92-82 [60], define la dureza Vickers como un método de ensayo por indentación por el cual, con el uso de una máquina calibrada, se fuerza un indentador piramidal de base cuadrada que tiene un ángulo entre caras específico (Figura 0.4), bajo una

carga predeterminada, contra la superficie del material a ser ensayado y se mide la diagonal resultante de la impresión luego de remover la carga.

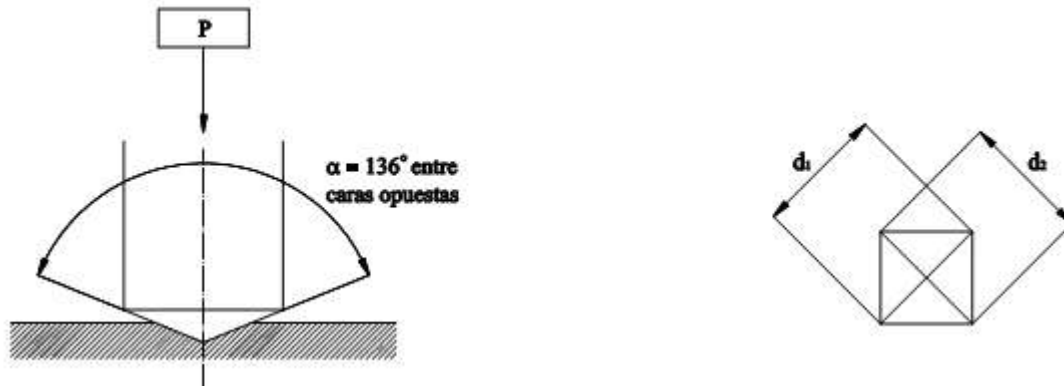


Figura 0.4 Sobre el ensayo de Vickers (tomado del estándar ASTM E-92) [45].

La magnitud de HV es también un esfuerzo convencional medio en la zona de contacto del indentador, muestra y suele caracterizar la resistencia del material a la deformación plástica considerable [60]. Con base en esto:

$$HV = \frac{P}{A} = \frac{P}{\frac{d^2}{2 \sin \alpha/2}} = \frac{2P \sin \alpha/2}{d^2} \quad \text{Ec. (16)}$$

donde d es la media aritmética de las diagonales d_1 y d_2 .

Debido a que el valor del ángulo α es constante e igual a 136° , en la práctica se usa la siguiente fórmula de trabajo:

$$HV = 1.8544 \frac{P}{d^2} \quad \text{Ec. (17)}$$

El método estándar se realiza bajo las siguientes condiciones:

Indentador: Pirámide de diamante $\alpha = 136^\circ$

Carga (P): 1 a 120 kgf

Duración de la carga (t): 10 a 15 s