

00587

6



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA

**FABRICACIÓN Y ESTUDIO CINÉTICO DE
MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ
METALICA $Al-Cu_x$ Y $Al-Mg_x$ REFORZADOS
CON TiC : MOJABILIDAD E INFILTRACION**

TESIS

**PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR
EN CIENCIAS QUIMICAS**

PRESENTA

M.C. ANTONIO CONTRERAS CUEVAS

ASESOR: DR. EGBERTO BEDOLLA BECERRIL

MÉXICO D.F., ENERO 2002.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

BIOL. FRANCISCO J. INCERA UGALDE.
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado.
Presente.

Me es grato informarle que el alumno **ANTONIO CONTRERAS CUEVAS** presentará próximamente su Examen de Grado de Doctor en Ciencias Químicas (Ingeniería Química) (Clave 582) ante el siguiente jurado:

Presidente:	Dr. Lorenzo Martínez Gómez (CCF)
Primer Vocal:	Dr. Gerardo Antonio Rosas Trejo (UMSNH)
Segundo Vocal:	Dr. José Reyes Gasga (IF)
Tercer Vocal:	Dr. José Gerardo Cabañas Moreno (ESIQIE IPN)
Secretario:	Dr. Carlos González Rivera (FQ)
Primer Suplente:	Dr. Ramiro Pérez Campos (CCF)
Segundo Suplente:	Dr. José Luis Albarrán Gómez (CCF)

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, D. F., 5 de noviembre de 2001.

El Coordinador



DR. JESÚS RIVERA RODRÍGUEZ

C.c.p. Integrantes del Jurado.
C.c.p. Departamento de Control Escolar de la Facultad de Química.
C.c.p. Interesado.
*ggm.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por haberme dado la oportunidad de terminar una etapa más de mi vida, porque esto no es el final sino el comienzo de una nueva etapa.

A mis padres que siempre han confiado en mi y por todo el apoyo moral y económico que me han brindado lo cual me impulsa a seguir adelante.

Al CONACYT, DGEP-UNAM y PAEP-UNAM por el financiamiento proporcionado para llevar a cabo mis estudios de doctorado en Ciencias Químicas en la Universidad Nacional Autónoma de México.

Al IIM-UMSNH y la Universidad de McGill que permitieron hacer uso de las instalaciones y equipos necesarios para la realización de la parte experimental de este trabajo.

Un agradecimiento muy especial a mi asesor Dr. Egberto Bedolla Becerril por su amistad, consejos y su invaluable e incondicional apoyo que siempre me impulsaron a seguir adelante en la realización de este trabajo.

Al Dr. Robin A. L. Drew, Carlos, Ena y José por sus valiosos consejos y apoyo brindado durante mi estancia en la Universidad de McGill Canadá. De quienes siempre aprendí algo nuevo.

Al comité tutorial que estuvo evaluando el desarrollo del presente trabajo, Dr. Ramiro Pérez C., Dr. Gerardo Rosas T. y Dr. José Reyes G.

Al jurado revisor de la tesis por sus valiosos consejos y sugerencias que ayudaron a enriquecer el presente trabajo. Además de sus exhortaciones a ser siempre mejor. Dr. Lorenzo Martínez, Dr. Carlos Gonzalez, Dr. Gerardo Cabañas, Dr. José Reyes, Dr. Gerardo Rosas, Dr. Ramiro Pérez, Dr. José L. Albarran.

A todo el personal administrativo, técnico y académico, compañeros y amigos del IIM por su amistad y colaboración durante mis estudios de doctorado. Especialmente a Melchor y Polo por su amistad y gran equipo de trabajo.

A todo el personal administrativo de control escolar y del departamento de becas de posgrado de la UNAM, especialmente Bety, Gloria, Susy y M^a Elena, Paty, Dra. Gloria y Dr. Guzmán.

A mis compañeros y amigos del IIM, muy especialmente a los que forman parte de nuestro departamento (Jacobo, Jesús, Rafael, Polo, Melchor, Víctor, Danny, Javier, Omar, Yadira, Josefina, Paula, Jannet, Betsy, Nora).

GRACIAS...

RESUMEN

En este trabajo se llevó a cabo la fabricación y caracterización de materiales compuestos de matriz metálica Al-Cu_x y Al-Mg_x en preformados de TiC con 56% de densificación por la técnica de infiltración sin presión externa. Las infiltraciones de aluminio se realizaron en un analizador termogravimétrico (TGA) variando el contenido de Cu y Mg tomando como referencia la infiltración de Al y Mg puro. La velocidad de infiltración en las aleaciones AlMg_x se incrementa al incrementar el contenido de Mg siendo mayor la velocidad de infiltración para el Mg puro que para las aleaciones AlMg_x. Por el contrario, la velocidad de infiltración de aleaciones AlCu_x fue mayor al decrecer el contenido de cobre.

Estudios de difracción de rayos X en los compuestos AlCu_x/TiC revelan la formación de la fase CuAl₂, la cual es responsable del grado de endurecimiento de estos materiales. Para los compuestos AlMg_x/TiC se detectó la formación de la fase AlMg-β y la dureza se incrementa al incrementarse el contenido de Mg.

Como una etapa previa a la fabricación de los materiales se realizó un estudio cinético de la mojabilidad del TiC en un rango de temperatura de 750 a 1000°C empleando la técnica de la gota (sessile drop). Por medio de MEB se observó una capa de reacción interfacial para todos los sistemas (excepto para Mg-puro/TiC y Cu-puro/TiC). Se estudió el efecto de la capa de reacción interfacial en la mojabilidad. Los microanálisis realizados indican la formación de carburo de Al con diferentes composiciones estequiométricas (Al_xC_y) así como la formación de espínelas (MgAl₂O₄ y CuAl₂O₄). Se evaluó la cinética del esparcimiento de la gota, el trabajo de adhesión y la energía de activación para todos los sistemas estudiados. El trabajo de adhesión esta relacionado directamente con el grado de mojado y se incrementa a medida que el ángulo de contacto decrece. Mientras que los altos valores de la energía de activación indican que el proceso de mojado es controlado principalmente por reacción química en la interfase.

Abstract.

The pressureless melt infiltration of Al-Cu_x and AlMg_x alloys into particulate 56 vol.% TiC preforms was studied. The infiltration of aluminum alloys was carried out in a thermogravimetric analyzer varying the Cu and Mg content and compared with the infiltration rate of pure Al and Mg. It was found that the infiltration rate of Al-Mg_x increases as the magnesium content increases. However, the infiltration of pure magnesium into the preforms was faster than the Al-Mg_x alloys. On the contrary, infiltration rate of Al-Cu_x alloys increases with decreasing copper content.

XRD studies of composites containing copper confirmed the formation of CuAl₂ phase, which is responsible of the strengthening of these materials. The hardness of the AlCu_x/TiC composites increased with the amount of CuAl₂ precipitation as a function of the copper content in the alloys. For the AlMg_x matrix composites, the AlMg-β phase was detected and the hardness increases as the Mg content increases.

Prior to the fabrication of the composites was carried out a kinetic study of the wetting of TiC. The sessile drop technique was used to study the wetting behavior of Al-Cu_x and Al-Mg_x alloys on TiC sintered ceramic substrates under argon in the temperature range of 750 to 1000°C. The effect on wetting behavior of the interfacial reaction layer was studied. Both, Al-Cu and Al-Mg alloys react with TiC at the interface forming an extensive reaction (Al₄C₃) and spinel (CuAl₂O₄ and MgAl₂O₄) mainly. Others forms of Al_xC_y carbides were occasionally detected throughout the interface. In the case of pure Mg and pure Cu no reaction was observed at the interface. The spreading kinetics, the work of adhesion and the activation energy of the molten aluminum alloys on TiC substrates were evaluated. The adhesion work was related to wetting degree and increases as the contact angle decreases. The high activation energies suggested that wetting process is controlled by chemical reaction at the interface.

CONTENIDO

Agradecimientos	
Resumen.....	I
Abstract	II
Contenido.....	III
Indice de figuras	VI
Indice de tablas	X
Nomenclatura.....	XI

Capítulo I

Introducción.....	1
Justificación.....	7
Objetivos.....	8

Capítulo II

PRINCIPIOS Y PROPIEDADES DEL PROCESAMIENTO DE MATERIALES COMPUESTOS.

2.1. Antecedentes.....	10
2.1.1. Ventajas.....	11
2.1.2. Factores que determinan la selección de un material compuesto.....	11
2.2. Aplicaciones de los MMC 's.....	12
2.3. Efectos térmicos y comportamiento de materiales compuestos a alta temperatura.....	15
2.3.1. Esfuerzos de contracción térmica diferencial.....	15
2.3.2. Expansión térmica.....	15
2.3.3. Conductividad térmica.....	16
2.4. Materiales compuestos reforzados con partículas	16
2.5. Compuestos Al/TiC.....	16
2.6. Aluminio empleado como matriz metálica	17
2.6.1. Aleaciones binarias Al-Cu.....	18
2.6.2. Aleaciones binarias Al-Mg.....	19
2.7. Materiales compuestos reforzados con fibras.....	20
2.8. Predicción de las propiedades de los compuestos.....	21
2.8.1. Regla de las mezclas.....	21
2.9. Procesos de fabricación de materiales compuestos.....	22
2.10. Procesamiento en estado líquido.....	24
2.11. Procesamiento en estado sólido.....	25

Capítulo III

ASPECTOS CINÉTICOS, FISICO-QUÍMICOS Y TERMODINÁMICOS DE LA MOJABILIDAD.

3.1. Mojabilidad de los cerámicos por los metales.....	26
3.2. Tensión superficial y trabajo de adhesión.....	28
3.3. Interacciones que determinan el trabajo de adhesión.....	30
3.4. Sistemas de mojabilidad.....	30
3.4.1. Clasificación de los sistemas de mojabilidad.....	31

3.5. Técnicas para medir la mojabilidad.....	33
3.6. Técnicas para mejorar la mojabilidad.....	35
3.6.1. Recubrimientos metálicos.....	36
3.6.2. La adición de elementos de aleación.....	37
3.6.3. Modificación de la fase de refuerzo.....	37
3.6.4. El uso de ultrasonido.....	37
3.6.5. Tratamiento térmico de la fase de refuerzo.....	38
3.7. Influencia del oxígeno.....	38
3.8. Mojabilidad del TiC por el Aluminio.....	39
3.8.1. Variación de la estequiometría del cerámico.....	42
3.9. Reacciones interfaciales.....	44
3.10. Efecto de la rugosidad en el ángulo de contacto.....	46
3.11. Cinética del mojado (<i>spreading kinetic</i>).....	47

Capítulo IV INFILTRACION.

4.1. Principios de infiltración.....	48
4.2. Infiltración por capilaridad.....	49
4.3. Refuerzo.....	52
4.4. Preformados.....	54
4.4.1. Irregularidad de los poros en los preformados (tortuosidad).....	54
4.5. Matriz (infiltrante).....	55
4.6. Reactividad.....	56
4.7. Infiltración en condiciones de no equilibrio.....	56
4.8. Interacciones matriz-cerámico.....	57
4.9. Interfaces en compuestos metal-cerámica.....	58
4.10. Estabilidad de la interfase en los MMC's a alta temperatura.....	59
4.11. Energía de activación.....	59
4.11.1. Factores que afectan la energía de activación.....	60
4.12.2. Evaluación de la energía de activación.....	61
4.13. Periodo de incubación.....	61

Capítulo V PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

5.1. Materiales.....	62
5.2. Mojabilidad.....	63
5.2.1. Substratos.....	64
5.2.2. Medición de la densidad.....	66
5.2.3. MFA y MEB.....	67
5.3. Pruebas de mojabilidad.....	67
5.3.1. Condiciones experimentales.....	67
5.3.2. Equipo experimental.....	67
5.3.3. Procedimiento.....	68
5.3.4. Medición del ángulo de contacto.....	69
5.3.5. Caracterización de las Interfases.....	70

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.4. Infiltración.....	70
5.4.1. Refuerzo.....	70
5.4.2. Matriz.....	70
5.5. Fabricación de los compuestos.....	71
5.5.1. Preformados.....	71
5.5.2. Equipo experimental.....	72
5.5.3. Proceso de infiltración.....	73
5.6. Caracterización microestructural.....	74
5.6.1. Densidad y porosidad.....	74
5.6.2. Análisis por MEB.....	74
5.6.3. Difracción de rayos X.....	75
5.7. Caracterización mecánica.....	75
5.7.1 Dureza.....	75
5.7.2 Módulo de elasticidad.....	75

Capítulo VI

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1. Materiales.....	77
6.2. Mojabilidad.....	78
6.2.1. Caracterización de los sustratos.....	78
6.3. Pruebas de mojabilidad.....	80
6.3.1. Aluminio y magnesio puro.....	80
6.3.2. Oxidación del aluminio.....	89
6.3.3. Caracterización interfacial.....	68
6.3.4. Aleaciones binarias Al-Mg.....	99
6.3.5. Aleaciones binarias Al-Cu.....	109
6.3.6. Estudio cinético de la mojabilidad (Spreading kinetic).....	120
6.3.7. Mojabilidad del TiC por el Al-2024.....	123
6.3.8. Análisis interfacial.....	126
6.4. Cinética de infiltración y aspectos termodinámicos.....	139
6.4.1. Caracterización microestructural.....	144
6.4.2. Caracterización mecánica.....	151

Capítulo VII

CONCLUSIONES.....	154
Recomendaciones para trabajos futuros.....	158
Contribuciones científicas y tecnológicas.....	160
REFERENCIAS.....	161
APENDICES.....	172
CONGRESOS Y ARTICULOS	186

INDICE DE FIGURAS

Capítulo 1

Figura 1.1 Clasificación de los materiales compuestos de acuerdo al refuerzo.

Capítulo 2

Figura 2.1 a) Pistón para motor diesel hecho por Toyota con Al-5% Al₂O₃, b) Rotor para frenos de disco hechos por Duralcan Al-10%Si/20% SiC_p.

Figura 2.2 Diagrama de equilibrio Al-Cu.

Figura 2.3 Diagrama de equilibrio Al-Mg.

Figura 2.4 Morfologías de los compuestos reforzados con fibras: a) Fibras continuas unidireccionales, b) Fibras discontinuas orientadas al azar, c) Fibras en capas múltiples y d) Fibras ortogonales.

Figura 2.5 Clasificación de los procesos de fabricación de materiales compuestos.

Capitulo 3

Figura 3.1 Fuerzas superficiales actuando en el punto de intersección de un líquido descansando sobre un sólido.

Figura 3.2 Variación del ángulo de contacto con la tendencia a mojar.

Figura 3.3 Variación de la tensión interfacial γ_{sl} con el tiempo en condiciones de no equilibrio: 1) Adsorción, 2) Reacción entre las dos fases

Figura 3.4 Efecto transitorio del ángulo de contacto y fuerza resultante debido a la tensión superficial.

Figura 3.5 (a) Cambio del ángulo de contacto con la temperatura para los sistemas Al/AlN y Al/TiC. (b) Mojabilidad del TiC por el aluminio puro.

Figura 3.6 Dependencia del tiempo del ángulo de contacto en la interfase TiC_x. Para; 1) 700 °C, 2) 800 °C, 3) 900 °C, 4) 1000 °C y 5) 1100 °C.

Figura 3.7 (a) Angulo de contacto del Cu sobre TiC en función de la estequiometría. (b) Angulo de contacto en equilibrio del Cu líquido a 1150 °C y Ag líquida a 1050 y 1015 (*) sobre TiC y TiN con diferente estequiometría.

Figura 3.8 Mojabilidad del TiC por el aluminio puro.

Figura 3.9 Dependencia del tiempo del ángulo de contacto en la interfase TiC_x. Para; 1) 700 °C, 2) 800 °C, 3) 900 °C, 4) 1000 °C y 5) 1100 °C.

Figura 3.10 El ángulo de contacto de Cu sobre TiC en función de la estequiometría.

Figura 3.11 Angulo de contacto en equilibrio del Cu líquido a 1150 °C y Ag líquida a 1050 y 1015 (*) sobre TiC y TiN de diferente estequiometría.

Capítulo IV

Figura 4.1 Diferentes métodos de infiltración.

Capítulo V

Figura 5.1 Procedimiento experimental usado para las pruebas de mojado.

Figura 5.2 Esquema de la prensa en caliente utilizada para producir los substratos de TiC.

Figura 5.3 Arreglo experimental utilizado para realizar las pruebas de mojado.

Figura 5.4 Procedimiento experimental empleado para la infiltración.

Figura 5.5 Dado empleado para el prensado de los preformados.

Figura 5.6 Sistema experimental empleado para realizar la infiltración.

Capítulo VI

Figura 6.1 Polvos de TiC.

Figura 6.2 Distribución del tamaño de partícula de los polvos de TiC.

Figura 6.3 Imágenes de la superficie pulida de los substratos.
a) por MEB y electrones secundarios, b) por MFA.

Figura 6.4 Variación del ángulo de contacto y el radio base de la gota con el tiempo para el sistema Al/TiC.

Figura 6.5 Mojabilidad del TiC por el Al a 900°C en argón, con el tiempo en escala logarítmica, a) Al/TiC y b) Mg/TiC.

Figura 6.6 Variación del ángulo de contacto y el radio base de la gota con el tiempo para el sistema Mg/TiC.

Figura 6.7 Relación entre el ángulo de contacto y la fuerza que controla el mojado para el sistema Mg/TiC a 900°C.

Figura 6.8 Mojabilidad del TiC por el Al y Mg en función de la temperatura:
a) después de 15 min y b) después de 30 min.

Figura 6.9 Grafica de Arrhenius para obtener la Energía de activación.
a) sistema Al/TiC, b) sistema Mg/TiC.

Figura 6.10 Efecto de la atmósfera para el sistema Al/TiC.

Figura 6.11 Interfase y resultado del microanálisis para el sistema Al/TiC a 900°C.

Figura 6.12 Barrido lineal a través de la interfase.

Figura 6.13 Interfase Mg/TiC a 900°C.

Figura 6.14 Efecto del Mg y la temperatura en la mojabilidad del TiC por el Al.

Figura 6.15 Radio base de la gota en función del tiempo para el sistema AlMg/TiC.

Figura 6.16 Efecto de los elementos de aleación en la tensión superficial del Al a la temperatura de 700 a 740°C.

Figura 6.17 Estabilidad termodinámica del MgO, MgAl₂O₄ y Al₂O₃ en función de la temperatura y concentración.

Figura 6.18 Efecto de la temperatura en la mojabilidad el TiC por las aleaciones binarias Al-Mg.

Figura 6.19 Efecto del Cu y la temperatura en la mojabilidad del TiC por el Al.

Figura 6.20 Diagrama de equilibrio Al-Cu.

Figura 6.21 Efecto de los elementos de aleación en la viscosidad del Al.

Figura 6.22 Efecto de la temperatura en la mojabilidad el TiC por las aleaciones binarias Al-Cu.

Figura 6.23 Radio base de la gota en función del tiempo para el sistema AlCu/TiC.

Figura 6.24 Mojabilidad del TiC por el Cu.

Figura 6.25 Interfase Cu/TiC.

Figura 6.26 Comparación del efecto del Cu y Mg en la mojabilidad del TiC a la temperatura de 800°C.

Figura 6.27 Comparación del efecto del Cu y Mg en la mojabilidad del TiC a la temperatura de 900°C.

Figura 6.28 Efecto de la temperatura y composición química en el ángulo de contacto para los sistemas AlCu/TiC y AlMg/TiC, después de 30 minutos..

Figura 6.29 Gráfica de Arrhenius para determinar la E_a de los sistemas AlCu_x/TiC y AlMg_x/TiC.

Figura 6.30 Variación del ángulo de contacto para el Al-2024/TiC.

Figura 6.31 Efecto de la atmósfera en la mojabilidad del Al-2024/TiC a 900°C.

Figura 6.32 Comparación de la mojabilidad del Al-puro y Al-2024 sobre el TiC a 900 y 1000°C en argón.

Figura 6.33 Micrografías de la interfase obtenidas a 900°C.

a) AlCu-1%, b) AlCu-4%, c) AlCu-8% y d) AlCu-20%.

Figura 6.34 Micrografías de la interfase obtenidas a 900°C.

a) AlMg-1%, b) AlMg-4%, c) AlMg-8% y d) AlMg-20%.

Figura 6.35 Espesor de la interfase en función del contenido del elemento de aleación a 900°C: (a) Interfase Al-Mg/TiC y (b) Al-Cu/TiC

Figura 6.36 Interfases AlMg-20%/TiC a 900°C. (a) después de 5 minutos, (b) después de 30 minutos.

Figura 6.37 Fractura en la interfase AlMg-20%/TiC a 900°C.

Figura 6.38 Variación de la energía libre estándar para el TiC y Al₄C₃.

Figura 6.39 Cálculos termodinámicos en función de la temperatura para la reacción: $3\text{TiAl}_3 + \text{Al}_4\text{C}_3 = 3\text{TiC} + 13\text{Al}$.

Figura 6.40 (a) Interfase AlMg-20%/TiC a 900°C, (b) Interfase AlMg-4%/TiC a 800°C.

Figura 6.41 Espectro de DRX de la interfase AlCu-20%/TiC a 900°C.

Figura 6.42 Espectros de DRX de la interfase AlMg-20%/TiC a 900°C.

Figura 6.43 Diferentes tipos de tipos de fractura, (a) Mg-puro/TiC y (b) AlMg-8%/TiC.

Figura 6.44 Curvas de infiltración de los materiales compuestos (a) Compuestos AlCu_x/TiC infiltrados a 1000 °C, (b) Compuestos AlMg_x/TiC infiltrados a 900 °C.

Figura 6.45 Comparación de la velocidad de infiltración de los materiales compuestos AlCu_x/TiC y AlMg_x/TiC a 900 °C.

Figura 6.46 Curvas de infiltración para los sistemas Al/TiC y Al-2024/TiC.

Figura 6.47 Microestructura de los preformados sinterizados a 1250°C.

Figura 6.48 Microestructura de los materiales compuestos infiltrados a 1000°C. (a)AlCu-1%/TiC, (b)AlCu-4%/TiC, (c)AlCu-8%/TiC y (d)AlCu-20%/TiC.

Figura 6.49 Microestructura de los materiales compuestos infiltrados a 900°C. (a)AlMg-1%/TiC, (b)AlMg-4%/TiC, (c)AlMg-8%/TiC y (d)AlMg-20%/TiC.

Figura 6.50 Espectro obtenido por DRX de los materiales compuestos Al/TiC y Al-2024/TiC.

Figura 6.51 Espectro obtenido por DRX de los materiales compuestos Al-Cu_x/TiC.

Figura 6.52 Espectro obtenido por DRX de los materiales compuestos Al-Mg_x/TiC.

Figura 6.53 Espectro obtenido por DRX de los polvos de la evaporación del Mg.

Figura 6.54Microestructura de los materiales compuestos infiltrados a 900°C. (a)Mg-puro/TiC (b)Al-204/TiC.

Figura 6.55 (a)Dureza y (b) módulo de elasticidad de los materiales compuestos procesados a 900°C en función del contenido de Cu y Mg en el aluminio.

Figura 6.56 Módulo de elasticidad de los materiales compuestos procesados a 900°C en función del contenido de Cu y Mg en el aluminio.

Figura 6.57 Módulo de elasticidad de los materiales compuestos en función del contenido de Cu y Mg en el Al empleando la ecuación de Halpin-Tsai.

INDICE DE TABLAS

Capítulo II

Tabla 2.1 Algunas de las aplicaciones más prácticas del empleo de los MMC's.

Tabla 2.2 Propiedades típicas del TiC.

Tabla 2.3 Propiedades típicas del aluminio puro.

Capítulo III

Tabla 3.1 Tensión superficial para metales puros a la temperatura de fusión.

Tabla 3.2 Angulos de mojado para algunos sistemas cerámico/metal.

Capítulo IV

Tabla 4.1 Algunas propiedades de los materiales cerámicos mas usados.

Capítulo V

Tabla 5.1. Composición química de los polvos de TiC usados

Tabla 5.2. Análisis Químico de las aleaciones comerciales de aluminio utilizadas.

Tabla 5.3 Composición química de las aleaciones binarias utilizadas.

Capítulo VI

Tabla 6.1 Resultados obtenidos por MFA del análisis de rugosidad.

Tabla 6.2 Presión parcial de oxígeno calculada de acuerdo a la ecuación (6.6).

Tabla 6.3 Presión parcial de oxígeno y Al₂O en equilibrio usando la ecuación (6.8)

Tabla 6.4 Presión parcial en equilibrio para el Al₂O usando la ecuación (6.9).

Tabla 6.5 Trabajo de adhesión evaluado en función de la tensión superficial y el ángulo de contacto para los sistemas Al/TiC y Mg/TiC.

Tabla 6.6 Análisis de la evaporación del Mg a 900°C (pruebas interrumpidas).

Tabla 6.7 Análisis de la evaporación del Mg a 800 y 900°C.

Tabla 6.8 Energía de activación para los sistemas Al-Cu/TiC y Al-Mg/TiC.

Tabla 6.9 Resultados del análisis interfacial por MEB.

Tabla 6.10 Trabajo de adhesión para los sistemas Al-Cu/TiC y Al-Mg/TiC.

Tabla 6.11 Cálculo de la energía de activación a partir de los periodos de incubación para los sistemas Al/TiC y Al-2024/TiC.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

NOMENCLATURA

CTE	Coeficiente de expansión térmica
D	Diámetro
E_c	Modulo de elasticidad del compuesto
E_a	Energía de activación
F	Fuerza de mojado
g	Aceleración gravitacional
h	Altura
K	Constante parabólica
k	Permeabilidad
L	Longitud
m	Masa
P	Carga
P_c	Presión capilar
Q	Velocidad de flujo
R	Constante universal de los gases
R_{esp}	Resistencia específica
r	Radio de esparcimiento de la gota
R_c	Radio capilar efectivo
R_a	Factor de rugosidad
R_w	Rugosidad media
r_h	Radio hidráulico
s	Relación de aspecto
S	Conductividad eléctrica
T	Temperatura
T_f	Temperatura de fusión

t	Tiempo
t_0	Tiempo de incubación
V_p	Fracción volumétrica de partículas
W_a	Trabajo de adhesión
W_{Coh}	Trabajo de cohesión
μ	Viscosidad
γ_{SL}	Tensión superficial sólido-líquido
γ_{SV}	Tensión superficial sólido-vapor
γ_{LV}	Tensión superficial líquido-vapor
λ	Factor de geometría
θ	Angulo de contacto
ϕ	Angulo contacto aparente
ρ	Densidad
ΔG	Energía libre de Gibbs
ΔH	Calor de formación

Capítulo I

INTRODUCCION.

Los materiales compuestos (o *compósitos*) son una nueva generación de materiales y han sido desarrollados debido a que un simple material no cumplía con todas las propiedades deseadas para una aplicación dada. Este tipo de materiales avanzados resulta de combinar una fase continua llamada matriz, que puede ser orgánica, metálica o cerámica así como de una fase de refuerzo dispersa en la matriz y que puede ser en forma de fibra o partículas [1]. Los materiales compuestos constituyen una importante clase de nuevos materiales que han tenido un gran impacto en diversas áreas de la industria como en la aero-espacial, militar y automotriz, donde han sido usados para satisfacer requerimientos específicos como mejorar el funcionamiento, reducir el peso y mejorar su resistencia a altas temperaturas.

En las últimas décadas los materiales compuestos de matriz metálica (MMC) se han distinguido como una importante clase de materiales. El constituyente de refuerzo de estos materiales generalmente es un cerámico, aunque ocasionalmente se puede tratar de un metal con características refractarias. Por otro lado, la fase matriz es generalmente una aleación metálica.

Los compuestos de matriz metálica reforzados con partículas cerámicas ofrecen una alta resistencia y modulo de elasticidad, así como también buenas propiedades a alta temperatura comparada con los materiales convencionales.

La naturaleza de la técnica usada en la fabricación de materiales compuestos tiene un efecto significativo sobre las propiedades del material. En el caso de procesamiento en estado líquido por la 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 mejorar la mojabilidad para lograr una buena unión entre la matriz y el refuerzo.

La infiltración por capilaridad sin presión externa de preformas cerámicas es una técnica atractiva para la fabricación de materiales compuestos, debido a que permite la fabricación de materiales con un alto contenido cerámico [2].

El aluminio y sus aleaciones han sido los metales más comunes empleados en la fabricación de materiales compuestos de matriz metálica. El uso de TiC como refuerzo mejora las propiedades mecánicas y la resistencia a alta temperatura [3,4].

En particular los compuestos $AlCu_x/TiC$ proveen una combinación favorable de propiedades mecánicas y eléctricas [5]. Por otro lado, los compuestos $AlMg_x/TiC$ resultan ser materiales muy ligeros. El Mg no forma carburos estables, por lo tanto el TiC es estable en Mg puro [6].

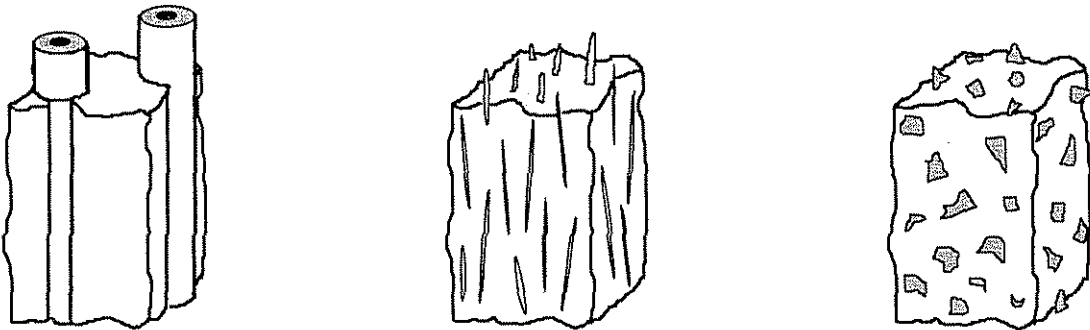
La temperatura de sinterización e infiltración juegan un papel muy importante en la cinética de infiltración, por lo tanto un estudio de la velocidad de infiltración es esencial. Previos estudios han sido enfocados sobre los parámetros de procesamiento, tal como porosidad, temperatura de sinterización e infiltración, empleando aleaciones comerciales de aluminio [7], sin embargo, el efecto de los elementos aleantes no ha sido comprendido completamente. En este trabajo, se uso la infiltración por capilaridad sin presión para la fabricación de materiales compuestos de Al-Mg y Al-Cu reforzados con partículas de TiC. Además, se estudio el efecto del Mg y el Cu como elementos aleantes en la cinética de infiltración.

El aluminio y sus aleaciones han sido los principales materiales usados como matriz, especialmente para aplicaciones a temperaturas menores a $450^{\circ}C$ debido a las propiedades que estos otorgan y en combinación con otro material se obtiene un material compuesto de alta resistencia y rigidez con una gran reducción en el peso.

El desarrollo tecnológico y aplicaciones de materiales compuestos han sido muy importantes en los años 60 y 70's, tiempo durante el cual, ha existido un gran acumulamiento de experiencia tecnológica, así como un amplio

entendimiento de los diversos mecanismos en los materiales compuestos, se ha encontrado que hay materiales compuestos que tienen una aplicación superior comparada con los materiales estructurales convencionales tal como el acero y aleaciones de aluminio.

En términos de la microestructura, los materiales compuestos se clasifican de acuerdo a la forma del refuerzo, que pueden ser como fibras continuas, fibras cortas (*whiskers*) o partículas (Figura 1.1).



a) Fibras continuas

b) Fibras cortas

c) Partículas

Figura 1.1 Clasificación de los materiales compuestos de acuerdo al refuerzo.

Las propiedades de los compuestos de matriz metálica están determinadas por una diversidad de factores, tales como las propiedades individuales de los materiales que constituyen la matriz y el refuerzo, la morfología de la fase reforzante, la orientación y distribución del refuerzo y la interacción entre la matriz y la fase de refuerzo.

Los materiales cerámicos reúnen importantes propiedades que los hacen ideales como refuerzo de materiales compuestos de matriz metálica. Entre estos compuestos destacan algunos óxidos, carburos, nitruros, silisuros y boruros, los cuales se caracterizan por su alto punto de fusión, resistencia a la erosión, buena resistencia mecánica, bajo coeficiente de expansión térmica y estabilidad a altas temperaturas [8].

Por otro lado, los metales y aleaciones que constituyen la matriz son dúctiles y presentan buenas propiedades de resistencia al choque térmico, además de ser buenos conductores térmicos y eléctricos. Numerosos metales han sido utilizados como matriz, por ejemplo Al, Cu, Fe, Mg, Ti y Pb. Sin embargo todas las aleaciones de estos metales se consideran importantes, destacando el aluminio y sus aleaciones como los componentes mayormente usados.

Los materiales MMC's presentan grandes ventajas que los hacen potencialmente importantes como materiales estructurales. Estas ventajas incluyen una combinación de las siguientes propiedades:

- Alta resistencia.
- Alto Módulo de elasticidad.
- Buena tenacidad y propiedades de impacto.
- Baja sensibilidad a los cambios de temperatura o choque térmico.
- Resistencia a la abrasión.
- Altas conductividades térmica y eléctrica.

Tanto el carburo de silicio (SiC) como el carburo de titanio (TiC), son dos compuestos cerámicos de excelentes propiedades para emplearse como fase reforzante en materiales compuestos.

Diversos factores han influido en el desarrollo de los compuestos de matriz metálica, como son el costo efectivo al emplearlos como materiales estructurales, la reducción en el precio de algunos cerámicos, la incorporación de cerámicos en una gran variedad de aleaciones de metales ligeros que resulta en el incremento de la resistencia y el desarrollo de nuevas técnicas de procesamiento.

Una gran variedad de procesos han sido y están siendo desarrollados para la manufactura de MMC's. Entre los diversos tipos de materiales compuestos se encuentran los compuestos metal-cerámico, que son más atractivos debido a que

estos han mejorado las propiedades que se obtienen de los materiales convencionales y son relativamente fáciles de fabricar. Las diversas técnicas de formación de compuestos particulados metal-cerámico incluyen colado de suspensiones (*slurry casting*), metalurgia de polvos e infiltración, sin embargo nuevos métodos tales como depositación por spray (*spray deposition*) y formación de particulados *in situ* están emergiendo.

En el presente trabajo se pretende utilizar la técnica de infiltración por capilaridad sin el uso de una fuerza externa, aprovechando las propiedades de capilaridad que tiene un sólido poroso y que permite el ascenso del metal líquido a través del preformado. Recientemente en las universidades de McGill en Canadá [9] y en el I.I.M. de la U.M.S.N.H. [7] se ha logrado la fabricación de materiales compuestos de Al(puro)/TiC por esta técnica obteniéndose materiales de excelentes propiedades.

La infiltración es un proceso donde el metal líquido penetra los canales porosos de un compacto cerámico. Esta técnica ofrece la ventaja de producir materiales con un alto contenido cerámico. La infiltración por capilaridad se ha aplicado a escasos sistemas de reacción, uno de ellos es el compuesto Al/TiC [3,4,10,11]. El uso de TiC como refuerzo no ha sido estudiado completamente, y menos aún con aleaciones de aluminio. Al trabajar con TiC y aleaciones de aluminio se pretende mejorar las propiedades de los compuestos resultantes.

Con lo que respecta a la infiltración por capilaridad sin la acción de una fuerza externa, se sabe que el aluminio y sus aleaciones pueden ser infiltrados en preformados porosos de TiC [7]. El efecto de los diferentes elementos aleantes es diverso. Por ejemplo es bien sabido que el Mg mejora la mojabilidad y por lo tanto la velocidad de infiltración. Sin embargo, hasta el momento no existe información reportada en la literatura acerca del efecto que tienen los elementos aleantes del aluminio en el material compuesto empleando esta técnica, por lo cual la información que resulte del proyecto de investigación será información nueva en el mundo de los materiales compuestos.

La mojabilidad de los cerámicos por los metales líquidos es uno de los fenómenos más importantes a considerar cuando se producen compuestos de matriz metálica (MMC's), especialmente en numerosos procesos tecnológicos que involucran la manufactura de materiales compuestos por procesos en estado líquido, donde uno de los grandes problemas encontrados durante la fabricación de materiales compuestos es la pobre mojabilidad de la fase cerámica [12,13]. Sin embargo, diversas técnicas han surgido para mejorar la mojabilidad, entre las más usadas están la adición de elementos aleantes al metal líquido [14] y la aplicación de recubrimientos metálicos [15,16,17,18,19,20]. Mojabilidad y reactividad determinan la calidad de la unión entre los constituyentes y por lo tanto, esto afecta grandemente las propiedades finales del material compuesto. Sin embargo, los materiales cerámicos frecuentemente no son mojados por los metales líquidos. La razón principal es que la mayoría de los cerámicos son de carácter iónico o covalente y generalmente no son compatibles con las especies metálicas.

La mojabilidad de superficies cerámicas por metales líquidos ha sido materia de gran estudio y es bien sabido que en muchos sistemas el proceso de mojado depende en gran medida de la reacción química que ocurre en la interfase sólido/líquido. Esta reacción interfacial no dependerá únicamente de la temperatura sino también del tiempo, debido a que los procesos de mojado cambian con el tiempo aún a temperaturas constantes

Razón por la cual en este trabajo se presenta un estudio cinético e interfacial de la mojabilidad del TiC por aleaciones binarias Al-Cu y Al-Mg, con la finalidad de determinar el efecto que estos elementos tienen en el proceso de mojado. En adición, la energía de activación y el trabajo de adhesión fueron calculados y correlacionados con la mojabilidad y los productos de reacción interfacial.

JUSTIFICACION.

La investigación en el procesamiento de materiales compuestos de matriz metálica se ha enfocado en gran parte a sistemas como el Al/SiC, Al/Al₂O₃ y Al/C, empleando diversas técnicas para su fabricación. Sistemas como el Al/AlN y Al/TiC han sido poco estudiados y utilizados en menor grado.

Como la mojabilidad juega un papel clave en el procesamiento de materiales compuestos, se llevará a cabo un estudio completo de la cinética de mojado donde serán investigadas las variables que afectan la mojabilidad, tales como temperatura, atmósfera y la composición química tanto del metal como de la fase cerámica, debido a que no existe información acerca del mojado del TiC por aleaciones binarias Al-Cu_x y Al-Mg_x, ni tampoco existe información del procesamiento de materiales compuestos AlCu/TiC y AlMg/TiC por la técnica de infiltración sin presión externa.

El efecto de los diferentes elementos aleantes en el aluminio es diverso, sin embargo, hasta el momento no existe información acerca del efecto que tienen los principales elementos de aleación (Cu y Mg) del aluminio en los procesos de mojado e infiltración, por lo cual la información que resulte será información valiosa en la investigación de los materiales compuestos.

En el capítulo I de este trabajo se pretende dar una breve introducción de lo que son los materiales compuestos, como se clasifican y algunas ventajas que presentan los materiales compuestos en relación con los materiales convencionales. Así como también se establecerán las razones por las cuales es de gran importancia un estudio previo de mojado antes de llevar a cabo la fabricación de materiales compuestos.

En el capítulo II se realiza una extensa revisión bibliográfica acerca de los principios y propiedades del procesamiento de materiales compuestos, para posteriormente en el capítulo III y IV tratar las consideraciones más importantes sobre aspectos cinéticos, físico-químicos y termodinámicos de la mojabilidad e infiltración.

El procedimiento experimental seguido, así como sus detalles más relevantes son mencionados en el capítulo V. Resultados y discusión sobre la mojabilidad, reactividad, cinética de infiltración, propiedades mecánicas y caracterización de los compuestos obtenidos se describen en el capítulo VI. Finalmente en el capítulo VII se establecen las conclusiones que se deducen de los resultados experimentales realizados y de la trascendencia de los mismos.

OBJETIVOS.

La fabricación de compuestos de matriz metálica es una de las más importantes innovaciones en el desarrollo de materiales avanzados. El uso de infiltración inducida por capilaridad ha resultado ser una técnica adecuada para la fabricación de MMC's. La mojabilidad entre los metales y cerámicos es un fenómeno muy importante en la fabricación de MMC's y de ello dependerá el proceso de fabricación a utilizar.

En el caso de procesamiento de materiales compuestos en estado líquido, una de las principales dificultades encontradas es la pobre o nula mojabilidad de la fase cerámica empleada como refuerzo.

A través de los años han sido desarrolladas diversas técnicas para mejorar la mojabilidad, las cuales podemos resumir en 1) adición de elementos aleantes y 2) aplicación de recubrimientos metálicos. Teniendo en consideración estos parámetros uno de los principales objetivos de este trabajo fue:

1) Realizar un estudio cinético de la mojabilidad del TiC por aleaciones binarias Al-Cu_x y Al-Mg_x a diferentes temperaturas y tiempos empleando la técnica de la gota (*sessile drop*). Debido a que la infiltración dependerá en gran medida del grado de mojado, esta etapa puede ser considerada como un primer paso en la fabricación de los MMC's. Durante esta etapa se determinarán las posibles reacciones que pudieran presentarse en la interfase, así como sus efectos en la mojabilidad. Además se estudiará el efecto de la atmósfera y el

efecto de los elementos aleantes (Cu y Mg) de la aleación comercial Al-2024 en la mojabilidad del TiC.

Una vez realizadas las pruebas de mojabilidad y los estudios cinéticos de mojado, se evaluará el trabajo de adhesión de las aleaciones empleadas en función de la tensión superficial, así como también se evaluará la energía de activación en función de la velocidad de mojado.

2) Otro objetivo de gran importancia fue realizar las pruebas de infiltración con las aleaciones Al-Cu_x y Al-Mg_x a diferentes temperaturas y correlacionar los resultados con los obtenidos en la mojabilidad. De forma similar al mojado, se realizó un estudio cinético de la velocidad de infiltración de estas aleaciones, incluyendo la aleación comercial 2024. Para finalmente evaluar algunas propiedades mecánicas y microestructurales de los materiales compuestos y establecer las condiciones óptimas de procesamiento de estos materiales.

Capítulo II

PRINCIPIOS Y PROPIEDADES DEL PROCESAMIENTO DE MATERIALES COMPUESTOS.

2.1. Antecedentes.

El término de materiales compuestos no es nuevo en toda su extensión de la palabra, pues se puede remontar muchos años A. de C. donde los hombres primitivos emplearon una mezcla de arcilla y paja (el adobe) en la construcción de casas (Biblia: Exodo cap. 5).

El desarrollo de los materiales compuestos ha sido materia de gran interés sobre todo en los últimos 15 o 20 años. Los materiales compuestos fueron desarrollados debido a que un simple material no cumplía con todas las propiedades deseadas para una aplicación específica.

Los materiales compuestos (*o compósitos*) son una nueva generación de materiales y se definen como los materiales formados de una fase continua llamada *matriz*, que puede ser orgánica, metálica o cerámica así como de una fase de *refuerzo* dispersa en la matriz y que puede ser en forma de fibra o partículas.

Los compuestos pueden ser metal-metal, metal-cerámica, metal-polímero, cerámica-polímero, cerámica-cerámica o polímero-polímero [1]. Cuando la matriz esta compuesta por un metal, generalmente podemos llamar a este compuesto como compuesto de matriz metálica (MMC).

Los MMC's suelen ser productos de mezclas de dos o más componentes muy distintos, uno de estos puede ser ligero y fuerte, pero demasiado frágil para usarse sólo; el otro componente puede ser tenaz y dúctil, pero deficiente en resistencia mecánica. Cuando se combinan adecuadamente dos de estos materiales, se forma un compuesto dotado de excelentes cualidades.

2.1.1. Ventajas.

Los materiales compuestos tienen ciertas ventajas que los hacen importantes para su uso como materiales estructurales. Estas ventajas incluyen una combinación de las siguientes propiedades:

- Alta resistencia, sobre todo a altas temperaturas.
- Bajo peso.
- Alto módulo de elasticidad y propiedades de impacto.
- Baja sensibilidad a cambios de temperatura y choque térmico.
- Alta resistencia al desgaste.
- Buena conductividad térmica y eléctrica.
- Alta resistencia en condiciones de vacío [21,22].

Sin embargo, los materiales compuestos han sido desarrollados y utilizados en aplicaciones automotrices, aero-espaciales y militares para satisfacer requerimientos, mejorar el funcionamiento, reducir el peso y reducir los costos.

2.1.2. Factores que determinan la selección de un material compuesto.

La selección de un material compuesto comienza por satisfacer los requerimientos del cliente, capacidad de manufactura y características de la materia prima. Podemos decir que actualmente un material compuesto puede ser seleccionado tomando en cuenta los siguientes factores:

- Funcionalidad.
- Comportamiento.
- Costo.
- Tipo de tecnología de producción.
- Diseño de componentes.
- Proceso de producción.

En adición, una vez que es seleccionado el material compuesto, el escoger un proceso óptimo para la fabricación puede ser muy complejo. Para la selección de la tecnología se pueden tomar en cuenta los siguientes factores:

- Diseño de componentes.
- Dimensiones.
- Número de partes a ser producidas.
- Costos.
- Comportamiento.

Hoy en día los materiales compuestos están siendo utilizados en donde una reducción en peso y condiciones de seguridad son importantes.

2.2. Aplicaciones de los MMC's.

La explotación comercial de los MMC's en los últimos años ha comenzado ha ser muy significativa [8]. Un gran número de aplicaciones han surgido en las cuales las ventajas sobre los materiales tradicionales son tales que están siendo substituidos en gran medida. En la Tabla 2.1 se muestran algunas de las aplicaciones más prácticas del empleo de los MMC's[8].

En algunos casos se hace una clasificación en aplicaciones aero-espaciales y no aero-espaciales [23]. En la categoría de las aplicaciones aero-espaciales son requeridas baja densidad, buena conductividad térmica, rigidez, resistencia, etc. En este ámbito buen funcionamiento y rendimiento son más importantes que el costo. Además, se requieren márgenes amplios de seguridad.

Para aplicaciones sujetas a cargas severas o condiciones térmicas extremas, tales como en el caso de componentes automotrices, MMC's reforzados discontinuamente han mostrado ofrecer elevada resistencia, una notable reducción en peso, buena resistencia a la abrasión y baja expansión térmica.

Tabla 2.1 Algunas de las aplicaciones más prácticas de los MMC's [8].

Aplicación	Requerimientos	Composición	Año
Pistones Para la industria Automotriz	-Buena resistencia a la abrasión -Resistencia a alta temperatura -Alta estabilidad térmica -Buena conductividad térmica	Aleaciones de aluminio reforzadas con Al ₂ O ₃ – 5%.	1983 (Toyota motors)
Flechas Para la industria automotriz	-Baja densidad -Alta rigidez -Tenacidad aceptable	Aleaciones de aluminio reforzadas con Al ₂ O ₃ – 20%.	
Rotor para frenos de disco	- Buena resistencia a la abrasión - Baja densidad - Alta conductividad térmica	Aleaciones de Al-Si reforzadas con Al ₂ O ₃ – 20%.	1991 (Ford and Toyota)
Cuadros de bicicletas	-Alta rigidez -Baja densidad -Buena resistencia a la fatiga	Aleaciones de aluminio reforzadas con Al ₂ O ₃ – 10%, o SiC-20%. (Al-6061, Al-2124)	1990 (Duralcan)
Blocks para cilindros de motores de combustión interna	-Buena resistencia a la abrasión -Buena resistencia a la fatiga térmica -Baja densidad -Buena estabilidad y resistencia a altas temperaturas -Facilidad para colar secciones delgadas	Aleaciones de Al-Si reforzadas con Al ₂ O ₃ (P) – 12% + 9% fibras de carbón.	Honda
Satelites espaciales	-Alta rigidez axial -Baja densidad -Buena conductividad eléctrica -Baja expansión térmica	Aleaciones de aluminio reforzadas con fibras de carbón (60%).	NASA

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Dispositivos Micro-electrónicos	<ul style="list-style-type: none"> -Expansión térmica sincronizada -Alta conductividad térmica -Baja densidad -Conductor eléctrico -Estabilidad dimensional 	Aleaciones de aluminio reforzados con partículas SiC(20-65%).	DWA Composite Specialties Inc.)
Componentes para motores aero-espaciales	<ul style="list-style-type: none"> -Buen funcionamiento a altas temperaturas -Buena resistencia -Baja densidad -Buena rigidez 	Aleaciones de Ti reforzadas con SiC-40%.	1970's

La fabricación de pistones para motores en la industria automotriz quizás sea una de las aplicaciones con mayor éxito en el uso industrial de MMC's (Figura 2.1a). En este caso se requiere buena resistencia a la abrasión, buena resistencia a altas temperaturas y buena conductividad térmica. En el caso de los rotóres para frenos de disco (Figura 2.1b) tradicionalmente eran hechos de hierro colado, los cuales tienen buena resistencia a la abrasión y estabilidad térmica. Sin embargo, baja densidad es deseable en componentes rotatorios de este tipo, haciendo muy atractivo el uso de compuestos Al-MMC's. En 1991 Ford y Toyota adoptaron el proceso Duralcan (AlSi-10%/SiC_p).

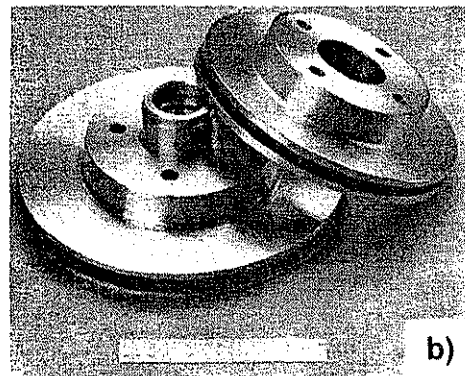
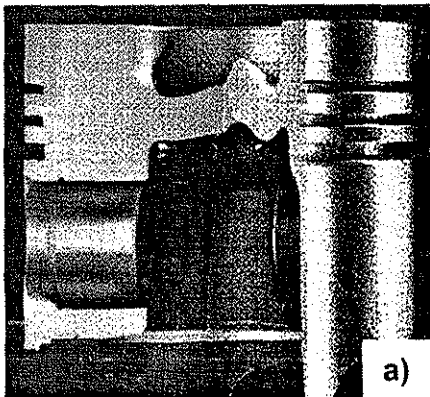


Figura 2.1 a) Pistón para motor diesel hecho por Toyota con Al-5% Al₂O₃,
 b) Rotor para frenos de disco hechos por Duralcan Al-10%Si/20% SiC_p.

2.3. Efectos térmicos y comportamiento de materiales compuestos a alta temperatura.

El comportamiento de un compuesto de matriz metálica es frecuentemente sensitivo a cambios en temperatura. Esto procede de acuerdo a dos razones; primeramente, por que la respuesta de un metal a una carga aplicada depende de la temperatura, y segundo, por que los cambios en temperatura pueden causar esfuerzos internos para ser establecidos como un resultado de contracción térmica diferencial entre las fases.

2.3.1. Esfuerzos de contracción térmica diferencial.

Los metales generalmente tienen coeficientes de expansión térmica mucho más grandes que los cerámicos. Ya que la fabricación de MMC's casi inevitablemente involucra la consolidación a temperatura relativamente alta, y no es sorprendente que estos frecuentemente contengan significativo esfuerzos por contracción térmica diferencial a temperatura ambiente.

2.3.2. Expansión térmica.

De las características del comportamiento térmico de materiales compuestos, el coeficiente de expansión térmica de materiales compuestos de matriz metálica ha sido la característica más ampliamente estudiada, ya que afecta el comportamiento mecánico de los compósitos en medios de trabajo con condiciones severas, especialmente la aplicación de compósitos en componentes de motores y estructuras espaciales. El coeficiente de expansión térmica (CTE) de un material es usualmente definido como la expansión lineal por unidad de temperatura (1/K). Un punto interesante de los esfuerzos, es que se incrementan con el cambio de temperatura, en un compósito es posible hacer predicciones de su coeficiente de expansión térmica (CTE).

2.3.3. Conductividad térmica.

La conductividad térmica de compuestos de matriz metálica ha sido reconocida como una de las propiedades termomecánicas más importantes, ya que los compuestos de matriz metálica son considerados como uno de los fuertes candidatos para materiales estructurales utilizados en la industria espacial y en algunas aplicaciones específicas de partes de motores. Por ejemplo, una estructura espacial requiere alta rigidez específica (E/ρ) y alta conductividad térmica (CTE) y los compuestos de matriz metálica generalmente satisfacen estos requerimientos. Los mejores materiales para estructuras espaciales deberán poseer alto E/ρ y $(K_T/\alpha L)$.

2.4. Materiales compuestos reforzados con partículas.

En los compuestos reforzados con partículas, las partículas de un material duro y frágil dispersas de una manera discreta y uniforme se rodean por una matriz blanda y dúctil. Se debe lograr una buena unión entre el material disperso y la matriz. Una pequeña solubilidad del material de refuerzo en la matriz puede servir para producir una unión firme. Generalmente este tipo de compuestos presentan propiedades isotrópicas.

Los métodos de procesamiento de materiales compuestos reforzados con partículas pueden dividirse en dos fases: 1) procesamiento primario del material, y 2) Consolidación y operaciones de formado. Algunas de estas técnicas involucran el procesamiento *in situ* para la incorporación de la fase de refuerzo [24,25].

2.5. Compuestos Al/TiC.

El uso de carburo de titanio como una fase de refuerzo en el aluminio aún no ha sido explotado completamente. Este cerámico ofrece excelentes propiedades de dureza y refractariedad. Además, es relativamente barato y exhibe buenas características de mojabilidad por el aluminio [26,27,28]. La Tabla 2.2 muestra algunas de las propiedades típicas del TiC. Se ha encontrado que los compuestos

de matriz metálica de aluminio reforzados con partículas de TiC mejora las propiedades de la matriz considerablemente, formando una interfase uniforme y estable, aún cuando ambas fases no están en completo equilibrio termodinámico [9].

Tabla 2.2 Propiedades típicas del TiC [29].

Propiedad	Valor
Densidad	4.92 (g/cm ³)
Punto de fusión	2940 (°C)
Peso molecular	59.91
Estructura cristalina	FCC
Carbón	20.05%
Microdureza	3000 (Mpa)
Módulo elástico	451 (Gpa)
Módulo de ruptura	240-400 (Mpa)
Coef. de exp. Térmica	7.74 x 10 ⁻⁶
Conductividad térmica	21 (W/m.K)
Resistividad eléctrica	68 (μΩ.cm)
Parámetro de red	0.43305
Relación de poisson	0.19

El TiC es un material intrínsecamente duro y fuerte debido a la naturaleza de sus enlaces covalentes. Debido a esto ha sido considerado para el diseño de compuestos de matriz metálica donde se requiere bajo peso y resistencia a alta temperatura.

2.6. Aluminio empleado como matriz metálica.

De los metales ligeros el aluminio es el que más importancia tiene, como lo demuestra su volumen de producción (segundo después del hierro) y su bajo precio comercial. En la Tabla 2.3 se muestran algunas de las propiedades más importantes del aluminio puro.

El aluminio puro es relativamente débil. Para aplicaciones que requieren una mayor resistencia mecánica, el aluminio se alea con metales como cobre, magnesio, silicio, manganeso y zinc, por lo general en combinación de dos o más elementos.

Una combinación de las propiedades del aluminio lo hace ser uno de los materiales más versátiles de ingeniería. Sus aleaciones tienen elevada resistencia, buena conductividad térmica y eléctrica, etc.

Tabla 2.3 Propiedades típicas del aluminio puro [30].

Propiedad	Valor
Densidad	2.7 (g/cm ³)
Punto de fusión	660 (°C)
Peso molecular	26.98
Estructura cristalina	FCC
Punto de ebullición	2057(°C)
Dureza	23-30 (HB)
Módulo elástico	70 (Gpa)
Calor específico	0.2226 (Cal/gr)
Coef. de exp. Térmica	23 x 10 ⁻⁶
Conductividad térmica	230 (W/m.K)
Res. a la tensión	45-70 (Mpa)
Relación de poisson	0.33

2.6.1. Aleaciones binarias Aluminio-Cobre.

El cobre es uno de los elementos de aleación más importante para el aluminio, por su apreciable solubilidad y efecto de endurecimiento. Las aleaciones que contienen cobre, generalmente utilizan concentraciones de 1 a 10% y se utiliza frecuentemente en combinaciones con magnesio. El máximo de resistencia se encuentra entre el 4 y 6% de cobre, dependiendo de la influencia de los constituyentes presentes.

En las aleaciones binarias de Al-Cu ricas en aluminio, se forma un eutéctico con el constituyente designado como Al-CuAl₂ a la temperatura de 548°C y 33% en peso de cobre. Además, se forma el eutéctico designado como θ (CuAl₂).

Dicho componente funde a 591°C y no tiene una composición estequiométrica fija, sino que varía ligeramente de 52.5 a 53.7% de cobre a la temperatura eutéctica[31]. La Figura 2.2 muestra el diagrama de equilibrio Al-Cu.

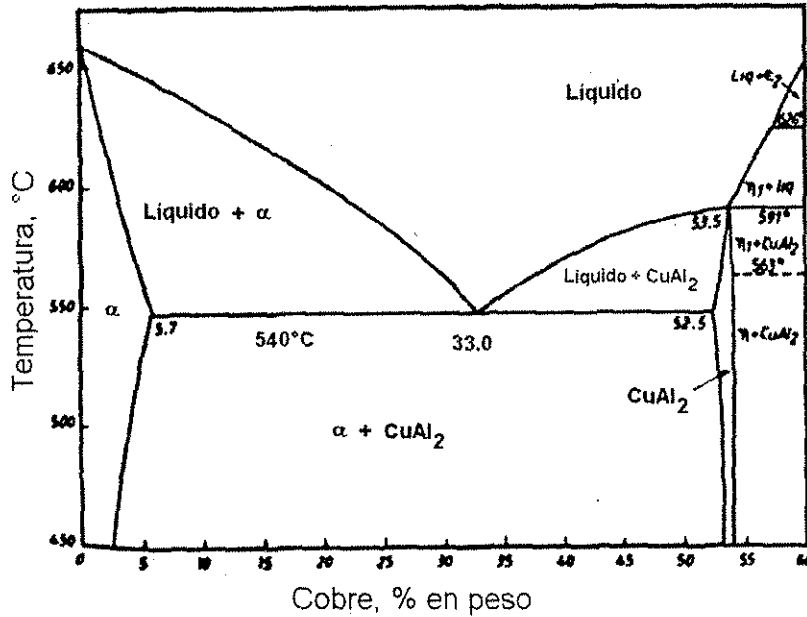


Figura 2.2 Diagrama de equilibrio Al-Cu.

Existe una solubilidad del sólido considerable de θ en el lado del aluminio; la solución sólida contiene 5.7% en peso de cobre a la temperatura eutéctica en condiciones de equilibrio y baja a 4.5% a 300°C.

2.6.2. Aleaciones binarias Aluminio-Magnesio.

Este elemento mejora notablemente el endurecimiento del aluminio con buena ductilidad como resultado del trabajado en frío, además de la excelente resistencia a la corrosión y soldabilidad.

En aleaciones ricas en aluminio la temperatura eutéctica es 450°C con 35% en peso de magnesio (Figura 2.3).

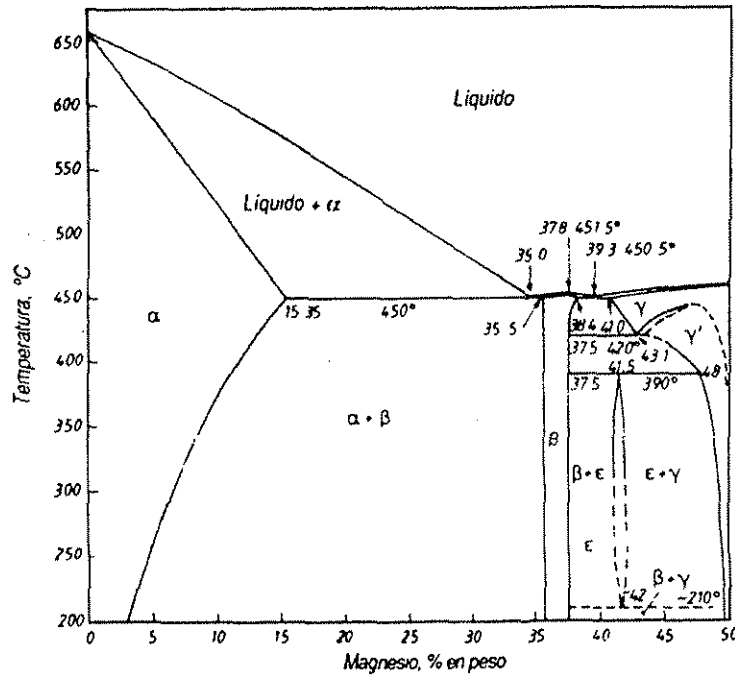


Figura 2.3 Diagrama de equilibrio Al-Mg.

La fase en equilibrio con aluminio generalmente es Mg_2Al_3 con 37.3% de Mg. Bajo condiciones de no equilibrio aparece la fase Mg_5Al_8 , la cual es muy frágil a temperaturas menores a 330°C y muestra plasticidad a temperaturas mayores.

2.7. Materiales compuestos reforzados con fibras.

Estos compuestos mejoran la resistencia al esfuerzo, la resistencia a la fatiga, la rigidez y la relación resistencia-peso, a través de la introducción de fibras fuertes, rígidas y frágiles dentro de una matriz blanda y dúctil. El material de la matriz transmite la fuerza a las fibras y proporciona ductilidad y tenacidad, mientras que las fibras soportan la mayor parte de la fuerza aplicada.

En la actualidad se emplea una enorme variedad de materiales de refuerzo. Los materiales de refuerzo se ordenan también en una gran variedad de orientaciones como se aprecia en la Figura 2.4.

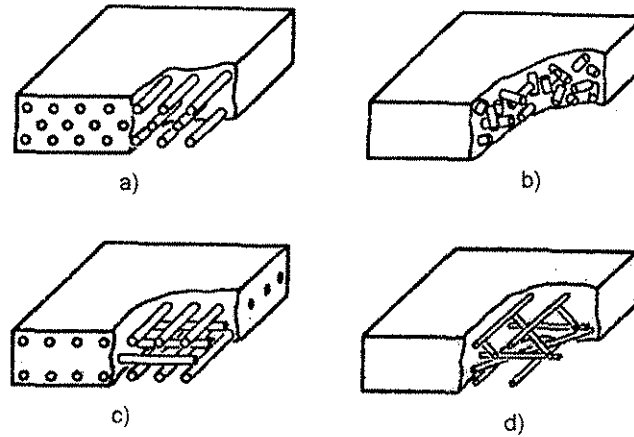


Figura 2.4 Morfologías de los compuestos reforzados con fibras: a)Fibras continuas unidireccionales, b)Fibras discontinuas orientadas al azar, c)Fibras en capas múltiples y d)Fibras ortogonales.

2.8. Predicción de las propiedades de los compuestos.

2.8.1. Regla de las mezclas.

Ciertas propiedades de un compuesto dependen únicamente de las cantidades relativas y de las propiedades de los constituyentes individuales. La regla de las mezclas puede predecir con precisión estas propiedades. Por ejemplo, la regla de las mezclas predice la densidad de los compuestos de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\rho_c = V_m \rho_m + V_f \rho_f \tag{2.1}$$

donde los subíndices *m* y *f* se refieren a la matriz y a la fibra, respectivamente. Además, la regla de las mezclas predice con precisión las conductividades eléctrica y térmica de los materiales reforzados con fibras a lo largo de la dirección de las fibras si estas son continuas y unidireccionales:

$$K_c = V_m K_m + V_f K_f \tag{2.2}$$

$$S_c = V_m S_m + V_f S_f \tag{2.3}$$

donde *K* es la conductividad térmica y *S* la conductividad eléctrica. Cuando se aplica una carga paralelamente a las fibras continuas unidireccionalmente, la regla de las mezclas predice con precisión el módulo de elasticidad:

$$E_c = V_m E_m + V_f E_f \tag{2.4}$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Cuando el esfuerzo aplicado es muy grande, la matriz se empieza a deformar y la curva esfuerzo deformación ya no es lineal y la regla de las mezclas no se cumple. Puesto que la matriz deformada contribuye poco a la rigidez del compuesto, el módulo puede ser calculado de manera aproximada por:

$$E_c = V_f E_f \quad (2.5)$$

Cuando la carga se aplica perpendicularmente a las fibras, cada componente actúa independientemente del otro. El módulo del compuesto es ahora:

$$\frac{1}{E_c} = \frac{V_m}{E_m} + \frac{V_f}{E_f} \quad (2.6)$$

Sin embargo, estas ecuaciones se cumplen con mayor exactitud para compuestos reforzados con fibras. Halpin-Tsai [32] utilizó una ecuación para predecir el módulo de elasticidad de compuestos reforzados con partículas la cual se ajusta de manera muy cercana a los valores reales del módulo de elasticidad:

$$E_c = \frac{E_m(1 + 2sqV_f)}{1 - qV_f} \quad (2.7)$$

donde E_c y E_m representan el módulo elástico del compuesto y la matriz, respectivamente. V_f representa la fracción volumétrica de refuerzo. El término q es función de E y s y puede calcularse como:

$$q = \frac{(E_f/E_m) - 1}{(E_f/E_m) + 2s} \quad (2.8)$$

donde E_f representa el módulo del material de refuerzo y s es la relación de aspecto del material de refuerzo. Algunos investigadores han utilizado este modelo y se han obtenido excelentes resultados en la predicción del módulo de elasticidad [33,34].

2.9. Procesos de fabricación de materiales compuestos.

Una gran variedad de procesos han sido y están siendo desarrollados para la manufactura de los MMC's. Estos pueden ser clasificados de acuerdo al procesamiento primario del material y pueden ser divididos en dos categorías:

- 1) Procesamiento en estado líquido.
- 2) Procesamiento en estado sólido.

En la Figura 2.5 se muestra en forma esquemática una clasificación detallada de los procesos de fabricación de materiales compuestos. Cada técnica tiene sus ventajas y limitaciones y es importante señalar que la elección adecuada del proceso de fabricación esta en relación directa con la microestructura, el funcionamiento de la pieza y de la viabilidad comercial.

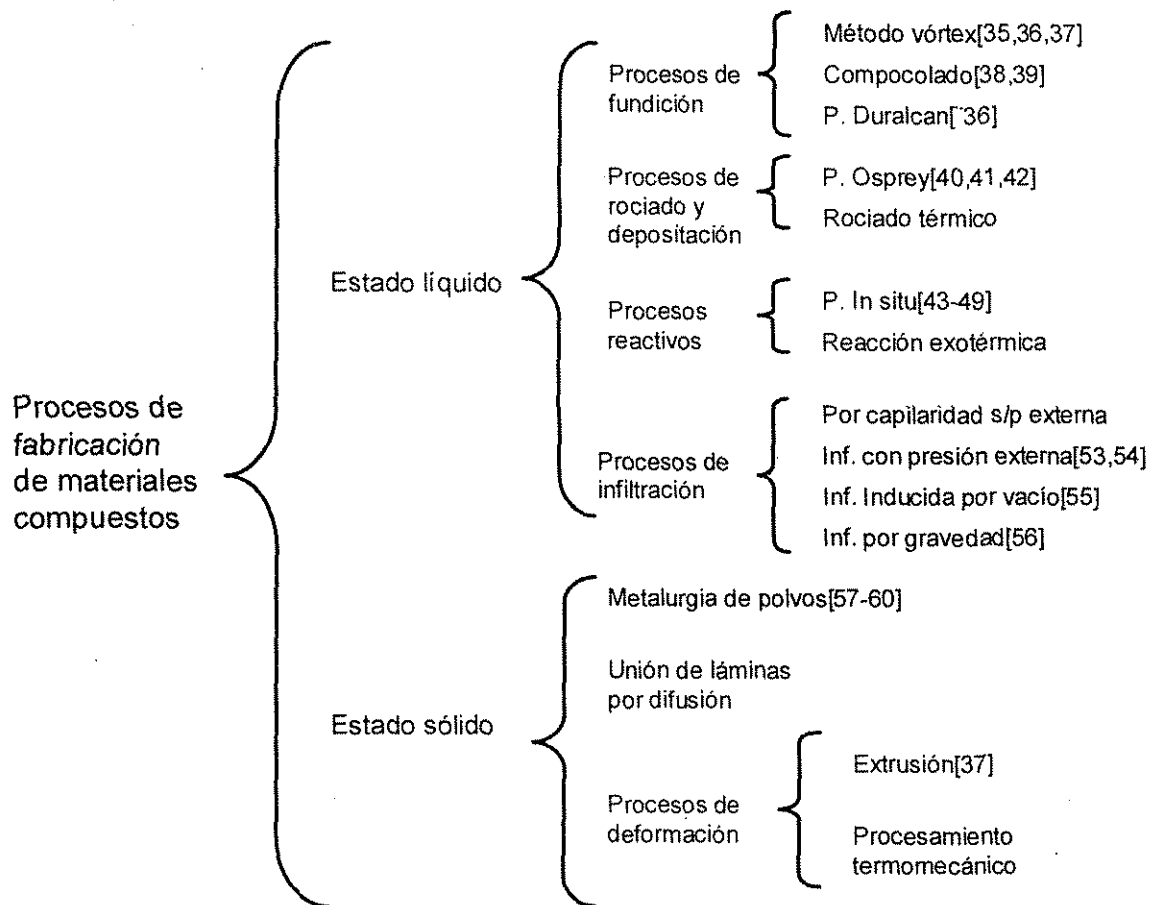


Figura 2.5 Clasificación de los procesos de fabricación de materiales compuestos.

Uno de los principales problemas durante el procesado de los MMC's es lograr una correcta incorporación del material de refuerzo a la matriz metálica [35]. En ocasiones el problema es debido a la incompatibilidad que existe entre la fibra y la matriz, en otras es debido a una reacción existente entre el refuerzo y la matriz a las condiciones del proceso y fabricación. Así, el obtener una adecuada interfase entre la matriz y el material de refuerzo es de particular importancia debido a que las propiedades de los MMC's son significativamente influenciadas por dichas interfases, debido al efecto de transferencia de la carga entre la matriz y la partícula o fibra de refuerzo. De esta manera, una adherencia adecuada en la interfase es deseada para obtener un buen comportamiento mecánico, así como también debe existir una buena mojabilidad del material de refuerzo por el metal.

2.10. Procesamiento en estado líquido.

La mayoría de los materiales con aplicaciones viables, son producidos por algún procesamiento en estado líquido, debido a las ventajas inherentes de estas técnicas de procesamiento sobre las del estado sólido. Estas son, que el metal líquido es generalmente menos caro y más fácil de manejar que los polvos, por lo que los materiales compuestos pueden ser producidos en una amplia variedad de formas, usando métodos ya desarrollados en la industria de la fundición de metales sin reforzar. Por otro lado, los procesos en estado líquido frecuentemente son menos reproducibles debido al control incompleto de los parámetros de procesamiento y de las indeseables reacciones químicas en la interfase entre el metal fundido y el refuerzo. También están limitados a los bajos puntos de fusión de las aleaciones. Se han desarrollado varias técnicas en donde se requiere que la matriz esté cuando menos parcialmente fundida en el momento que esta es puesta en contacto con el refuerzo cerámico. Esto generalmente favorece el contacto interfacial y en consecuencia una unión más fuerte, pero también se puede producir la formación de una capa frágil inducida por una reacción interfacial.

2.11. Procesamiento en estado sólido.

Los procesos en estado sólido, son generalmente empleados para obtener las más altas propiedades mecánicas en los MMC's reforzados de manera discontinua. Esto es debido a que los efectos de segregación y la formación de productos quebradizos por una reacción interfacial son minimizados en estos procesos. Una de las principales desventajas de estos procesos, es que los procedimientos de manejo de los materiales tienden a ser pesados o tediosos y por lo tanto costosos. Sin embargo, es posible producir materiales compuestos de matriz metálica, sin que la matriz cerámica llegue a estar parcialmente en estado líquido; sin embargo esto puede resultar en un contacto interfacial menor.

Uno de los procesos más usados es la metalurgia de polvos (M/P). Mediante la aplicación de la pulvimetalurgia se reducen al mínimo las pérdidas de materia prima, se alcanza un control exacto en la composición de las aleaciones o nuevos materiales, se minimizan las operaciones de maquinado y la producción se puede automatizar. La gran ventaja de este proceso es que permite obtener una distribución homogénea del material de refuerzo en la matriz sin una excesiva reacción entre el material de refuerzo y la matriz, lo cual existe en todos los procesos de fusión y de infiltración [8,57,58]. Entre las desventajas de los procesos pulvimetalúrgicos se encuentra que la pieza esta restringida a formas simples.

Capítulo III

Aspectos cinéticos, físico-químicos y termodinámicos de la mojabilidad.

3.1. Mojabilidad de los cerámicos por los metales.

Para el procesamiento de los compuestos de MMC's, el metal líquido debe mojar la fase cerámica. En la fabricación de materiales compuestos por las técnicas de infiltración, la matriz líquida, metal o aleación esta en contacto con el material de refuerzo (fibras o partículas) para la infiltración seguido por la solidificación. El grado de infiltración del metal líquido en el preformado dependerá en gran medida del grado de mojado del metal sobre el material de refuerzo. El grado de mojabilidad esta dado por el ángulo de contacto (θ) que es formado por una gota líquida descansando sobre un substrato sólido como se muestra en la Figura 3.1.

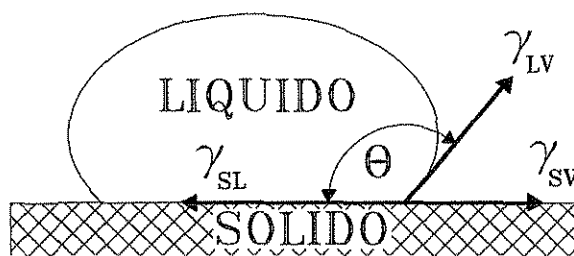


Figura 3.1 Fuerzas superficiales actuando en el punto de intersección de un líquido descansando sobre un sólido.

Las relaciones de los vectores de las fuerzas superficiales están dados por la ecuación:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta \quad (3.1)$$

donde γ_{SV} , γ_{SL} , y γ_{LV} son las energías superficiales de la interface sólido-vapor, sólido-líquido y líquido-vapor, respectivamente. La relación de la ecuación (3.1) es

conocida como la ecuación de Young, y más tarde fue probada termodinámicamente por Gibbs [61] y más recientemente por Jonson [62].

El comportamiento de la mojabilidad de metales fundidos sobre un sustrato sólido ha llegado a ser el aspecto fundamental en la fabricación de compósitos metal-cerámico, ya que en muchos métodos de fabricación el metal existe como un líquido en alguna etapa del proceso, en contacto con un cerámico sólido. Hay numerosas revisiones de artículos sobre esta materia el más completo fue escrito por Naidich [63]. La mojabilidad es medida a partir del ángulo de contacto entre el metal fundido y el cerámico, como se muestra en la Figura 3.2.

La mojabilidad ocurre cuando $\theta < 90^\circ$. Si la adhesión de las moléculas a la superficie sólida es débil comparada con la cohesión entre las moléculas, el líquido no mojará el sólido y el nivel de capilaridad decrece como se muestra en la Figura 3.2(a). Para el caso de la figura 3.2(b), hay una mayor adhesión entre la pared del capilar y las moléculas del líquido, presentando una mayor capilaridad.

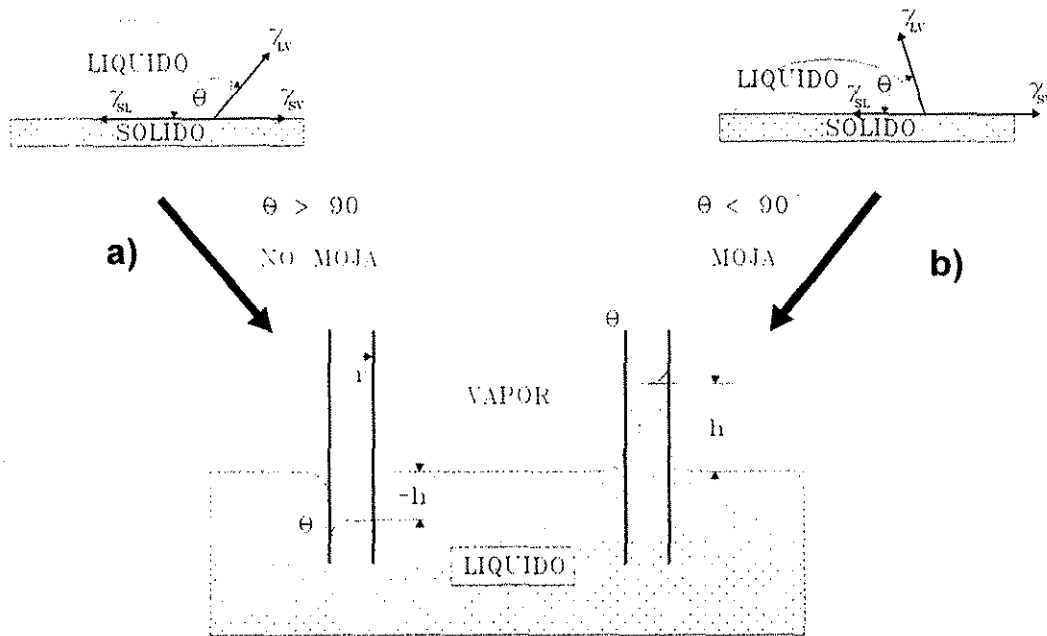


Figura 3.2 Variación del ángulo de contacto con la tendencia a mojar.

3.2. Tensión superficial y trabajo de adhesión.

La tensión superficial de un líquido (γ_{LV}) en una atmósfera de gas inerte es una medición directa de las fuerzas interatómicas que actúan sobre la superficie. Un término relacionado es el *trabajo de cohesión*, el cual se puede entender como el trabajo realizado para dividir una columna de líquido y crear dos nuevas superficies líquido/gas, de tal manera que:

$$W_c = 2 \gamma_{LV} \quad (3.2)$$

Los términos superficie e interfase son considerados frecuentemente por algunos autores como análogos, es decir, con el mismo concepto.

La ecuación (3.1) puede ser interpretada más ampliamente considerando el trabajo de adhesión, W_a , el cual es definido como:

$$W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (3.3)$$

y es una medida útil que refleja el grado de unión de las superficies sólida y líquida [64]. Si las ecuaciones (3.1) y (3.3) son combinadas, entonces:

$$W_a = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) \quad (3.4)$$

Debido a que tanto γ_{SL} y γ_{SV} son cantidades difíciles de medir, la ecuación (3.4) es más práctica y tanto γ_{LV} como θ son propiedades medibles. De aquí el trabajo de adhesión puede ser determinado experimentalmente evaluando el ángulo de contacto.

La condición para que ocurra espontáneo esparcimiento de la gota esta dado por:

$$W_a \geq 2\gamma_{SL} \quad (3.5)$$

Esto significa que la energía de adhesión entre el cerámico y el metal fundido deberá ser más de dos veces la tensión superficial del líquido [65].

La ecuación (3.3) que define el trabajo de adhesión muestra que a menor energía interfacial γ_{SL} , más grande el trabajo de adhesión entre el sólido y el líquido, por consiguiente, más fuerte la unión entre ambos [64,66]. La resistencia mecánica de la unión después de la solidificación puede ser evaluada con cierto grado de aproximación a partir del W_a en estado líquido [67].

Para un cerámico se dice que entre más alto sea su punto de fusión tiende a tener mayor energía superficial, por lo tanto, se espera que tenga enlaces mas fuertes [68]. La Tabla 3.1 muestra la tensión superficial para algunos metales líquidos en su punto de fusión.

Tabla 3.1 Tensión superficial para metales puros a la temperatura de fusión [53,69,70].

Metal	γ_{SL} (mJ/m ²)
Li	400
Mg	560
Zn	780
Al	870
Cu	1300
Ti	1650
Cr	1700
Ni	1780
Fe	1880
Mo	2250

Es bien sabido que el trabajo de adhesión entre un cerámico y un metal disminuye con el incremento del calor de formación de los carburos. Este alto calor de formación de los carburos estables implica una fuerte unión interatómica y consecuentemente una débil interacción con los metales, es decir existe un mojado pobre. Así, los cerámicos altamente iónicos tales como la alúmina son relativamente difícil de mojar ya que sus electrones están fuertemente unidos. Las uniones metálicas y covalentes son más similares en carácter y los cerámicos con uniones covalentes son más fácilmente mojados por los metales (y son más propensos a reaccionar con los metales) que los cerámicos altamente iónicos. La concentración de valencia de electrones alta, generalmente implica menor estabilidad de los carburos y el mejoramiento de la mojabilidad entre los cerámicos y los metales. Altas temperaturas y prolongados tiempos de contacto usualmente promueven reacciones químicas que inducen el mojado.

3.3. Interacciones que determinan el trabajo de adhesión.

La condición para el mojado en vacío es, $W_a > \gamma_{lv}$. (La condición para el esparcimiento espontáneo $W_a \geq 2\gamma_{lv}$.) Esto significa que un metal líquido moja a un sólido sólo si la energía de las uniones que son creadas a través de la interfase exceden la tensión superficial del líquido.

Cuando se considera cómo las moléculas se adhieren a una superficie sólida, se puede distinguir la adsorción física, la cual es gobernada por interacciones del tipo Van Der Waals, de la adsorción química, la cual involucra la formación de una unión química.

La contribución al trabajo de adhesión debido a una reacción química puede ser evaluada si se puede estimar el cambio de energía libre estándar ΔG° para la reacción. Como regla, cuando una reacción química ocurre, su contribución al trabajo de adhesión se impone grandemente a la contribución por interacciones físicas. Estas también se caracterizan por su alta dependencia de la temperatura, en contraste con las interacciones físicas.

3.4. Sistemas de mojabilidad.

Para una mejor comprensión de la mojabilidad la podemos clasificar en dos clases diferentes, sistemas *reactivos* y sistemas *no reactivos*, dependiendo de la reactividad y la estabilidad de la fase sólida en contacto con el metal líquido.

Los *sistemas no reactivos* generalmente se caracterizan por tener una cinética de mojado extremadamente rápida, cambio en el ángulo de contacto en un estrecho rango de temperaturas, la naturaleza de la superficie sólida generalmente no es modificada por el contacto con la fase metálica, el grado de mojado es únicamente el resultado del establecimiento del equilibrio químico logrado en los enlaces por la mutua saturación de las valencias libres de las superficies en contacto. El establecimiento de tales enlaces no está acompañado por la ruptura de las uniones interatómicas en las fases presentes.

En los *sistemas reactivos*, el mojado de la fase cerámica por el metal líquido ocurre con la extensión de una reacción química y la formación de una fase en la interfase metal/substrato sólido. Estos tipos de sistemas se caracterizan por una notable cinética de mojado (importantes variaciones del ángulo de contacto con el tiempo) y por una fuerte dependencia de la temperatura en los cambios del ángulo de contacto [71].

Cuando una gota de metal líquido es puesta en contacto con un substrato sólido, ocurren varios fenómenos que involucran transferencia de masa, tales como la difusión de átomos de una fase hacia la otra, adsorción, evaporación o reacciones químicas conduciendo a la formación de nuevas fases. Este fenómeno continúa hasta que se alcanza el equilibrio. El grado hasta el cual estas reacciones proceden depende de la naturaleza de las sustancias participantes en el mojado así como de factores cinéticos.

Sin embargo, algunas veces es difícil diferenciar estrictamente entre el mojado reactivo y no reactivo. Algunas interacciones químicas ocurren aún en sistemas que aparentemente no son reactivos. La reducción de un óxido sólido mojado por un metal líquido es un caso típico.

3.4.1. Clasificación de los sistemas de mojabilidad.

Basados en los conceptos de mojado reactivo y mojado no reactivo, los ángulos de mojado pueden ser clasificados en dos casos: 1) donde el sistema está en equilibrio y 2) donde el sistema no está en equilibrio. Cuando hay equilibrio, el ángulo de contacto puede ser establecido de la ecuación de Young en términos de las tensiones interfaciales estáticas como se describió anteriormente por la ecuación (3.1).

Sin embargo, si el sistema no está en equilibrio, por ejemplo, una reacción química toma lugar entre las dos fases, entonces hay una transferencia de masa a través de la interfase.

El ángulo de contacto obtenido en el equilibrio pertenece a la composición final de las fases, las cuales puede ser bastante diferente de las fases iniciales en el tiempo del primer contacto entre el líquido y el sólido en el comienzo del experimento. En la práctica es común observar el cambio del ángulo de contacto con el tiempo y determinar el período de tiempo necesario para que el ángulo de contacto alcance un valor constante. Así, los datos encontrados en la literatura, consisten principalmente de ángulos de contacto en el equilibrio. Algunos autores reportan valores medidos horas después de la formación de la gota líquida, debido a que aún después de largos periodos de tiempo el equilibrio no ha sido alcanzado.

Algunos autores han investigado de manera dinámica el mojado, midiendo de manera continua el ángulo de contacto durante todo el experimento. Sin embargo, estos estudios no confirman la suposición propuesta por Aksay [72], quien propone que la variación del ángulo de contacto con el tiempo pasa por un mínimo antes de alcanzar el valor final de equilibrio en sistemas que se caracterizan por fuertes reacciones químicas (Figura 3.3).

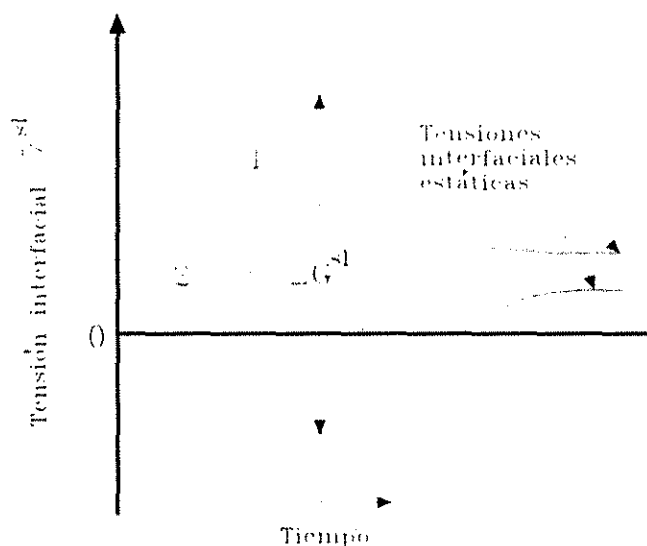


Figura 3.3 Variación de la tensión interfacial γ_{sl} con el tiempo en condiciones de no equilibrio: 1) Adsorción, 2) Reacción entre las dos fases

Naidich [73] asume que el líquido es químicamente absorbido en la superficie sólida. La energía de los enlaces formada entre las dos fases es el trabajo de adhesión como se mostró en la ecuación (3.4). La energía de unión deber ser entonces igual a la energía del sistema. Por lo tanto, en el transcurso de una reacción química, la energía liberada puede ser igualada al trabajo de adhesión.

Samsonov [74] explicó el comportamiento de la mojabilidad de metales con carburos basándose en las diferencias de la estructura electrónica en los orbitales *d*. El concluyó que la inmojabilidad resulta completamente de las vacantes o llenado completo en orbitales *d* de metales y que el compartimiento de electrones es un factor decisivo en la obtención de buena mojabilidad. Por ejemplo la configuración electrónica del grupo IVA-VIA, muestra que los carburos tienen la característica de donadores de electrones.

3.5. Técnicas para medir la mojabilidad.

Hay un gran número de métodos por los cuales uno puede cuantificar la mojabilidad de un sólido por un metal líquido; los métodos más adecuados para medir la mojabilidad a alta temperatura son las técnicas: *Sessile Drop* y *Wilhelmy Plate*. En la prueba *Sessile Drop*, se hace observación directa de la posición de equilibrio de una gota líquida sobre un substrato liso. De tales observaciones, se estima el ángulo de contacto actual que puede hacerse de los aspectos geométricos de la gota, tal como forma, área de contacto, altura, etc. La principal ventaja de la técnica *Sessile Drop* es que es un experimento relativamente simple de realizar y dar una medida directa del ángulo de contacto reflejando el comportamiento del sistema bajo investigación. Sin embargo, su exactitud ha sido cuestionada, ya que falta repetibilidad debido a aspectos tales como histéresis del ángulo de contacto y efectos de superficie de adsorción superficial, así como la pureza de los materiales.

Muscat *et al* [26,75] realizaron varias pruebas empleando esta técnica. Ellos investigaron la mojabilidad de TiC por Aluminio donde los resultados obtenidos señalan que el ángulo de contacto parece que nunca alcanza un valor estable, indicando un comportamiento dinámico donde el ángulo de contacto cambia con la temperatura y el tiempo.

En la técnica Wilhelmy Plate, algunas veces también conocida como el método de Plate Weight, un plato suspendido de una balanza, es parcialmente inmerso en un líquido. El plato experimenta una fuerza adicional resultando de la superficie de tensión del líquido en la interfase líquido-sólido-vapor. Esta fuerza será igual a:

$$F = \gamma_{LV} X \cos \theta, \quad (3.6)$$

siendo X el perímetro de mojado, θ el ángulo de contacto y γ_{LV} la tensión superficial. El valor del ángulo de contacto (θ) dictará la magnitud de la fuerza descendente debido a la tensión superficial dada por la ecuación anterior.

Si consideramos una barra inmersa en un metal fundido como el mostrado en la Figura 3.4 similar al usado Wilhelmy Plate para medir ángulos de contacto, inicialmente tendremos un ángulo de contacto $> 90^\circ$ (Figura 3.4a). Con el tiempo y a una temperatura suficientemente alta, esta fuerza se revertirá (Figura 3.4b).

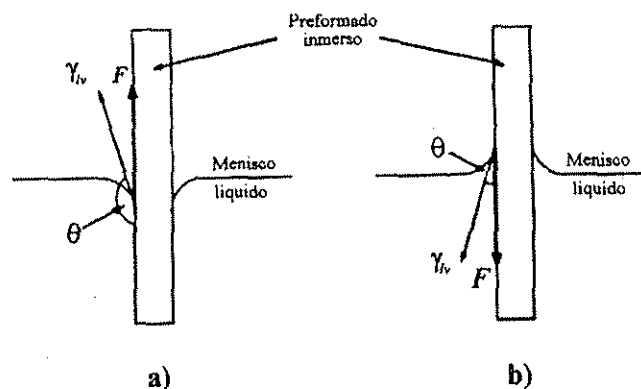


Figura 3.4 Efecto transitorio del ángulo de contacto y fuerza resultante debido a la tensión superficial.

3.6. Técnicas para mejorar la mojabilidad.

Muchos de los problemas encontrados en la fabricación de compósitos metal-cerámico son una consecuencia de las características de la interfase. La mojabilidad del refuerzo cerámico por el aluminio y sus aleaciones es una de las propiedades interfaciales más importantes. En muchos casos la mojabilidad es pobre, por lo tanto han sido implementados en la fabricación de compósitos métodos ingenieriles adecuados. Una aproximación eficiente consiste en aplicar recubrimientos al refuerzo cerámico que reacciona con la capa de óxido, la cual cubre la superficie de aluminio líquido. Otro método es la adición de elementos que reducen la tensión superficial del aluminio puro y mejoran la mojabilidad.

El mojado es favorecido por la formación de fuertes uniones químicas en la interfase. También, el buen mojado involucra frecuentemente una buena resistencia en la unión en la interfase en el compuesto final. Este último fenómeno puede ser muy detrimental en el compuesto ya que esto trae consigo una disminución de las propiedades mecánicas. Por lo tanto, se debe de encontrar un punto entre los requerimientos contradictorios de buen mojado y la ausencia de reacción química.

De acuerdo con la ecuación de Young (Ec. 3.1), el ángulo de contacto de un líquido con un sólido, puede decrecer mediante; a) el incremento de la energía superficial del sólido, γ_{sv} b) disminuyendo la energía interfacial entre el sólido y el líquido, γ_{sl} y c) disminuyendo la tensión superficial del líquido, γ_{lv} [12]. La condición para que un líquido se puede esparcir sobre un sólido, esta dada por ($\gamma_{sv} > \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta$), significando que bajos valores de la tensión superficial de un líquido (γ_{lv}) son favorables para el mojado, no obstante que se forma una interfase estable sólido/líquido, el trabajo de adhesión debe de ser también alto.

Además, la mojabilidad y el trabajo de adhesión entre metales líquidos y sólidos no metálicos puede ser incrementada mediante la inducción de una intensa reacción química en los límites de la interfase, cuya intensidad depende de la pérdida de energía en la interfase sólido/líquido.

3.6.1. Recubrimientos metálicos.

Para mejorar el mojado de los cerámicos por los metales líquidos se ha utilizado la aplicación de una capa metálica al cerámico, lo cual esencialmente incrementa la energía superficial del sólido (γ_{sv}), promoviendo el mojado con el metal líquido [12]. De esta manera, la infiltración se lleva a cabo más fácilmente por la depositación de un recubrimiento metálico sobre la superficie del sólido reforzante.

El metal más frecuentemente utilizado como recubrimiento es el níquel. Los recubrimientos de níquel son usados especialmente para compuestos Al/SiC y Al/Al₂O₃ [15]. El níquel reacciona fuertemente con el aluminio para formar compuestos intermetálicos estables (NiAl₃, Ni₂Al₃, etc.), de esta manera, el mojado es excelente. Sin embargo, la fragilidad de estos compuestos es detrimental en la propiedades mecánicas del compuesto. La plata, el cobre y el cromo también se han usado para el mismo fin. La alta solubilidad de la plata en el aluminio provee buen mojado sin involucrar la formación de compuestos frágiles [76].

3.6.2. La adición de elementos de aleación.

La técnica más usada para promover la mojabilidad, es la adición de un elemento de aleación en el baño metálico. La admisión de un elemento de aleación en el metal líquido puede promover la mojabilidad de este con una superficie sólida por tres mecanismos: 1) reduciendo la tensión superficial del líquido, 2) disminuyendo la energía interfacial sólido/líquido, y 3) por reacciones químicas en la interfase sólido/líquido.

Adiciones de aleantes adecuados en los metales líquidos pueden reducir la tensión superficial del líquido, lo cual significa una reducción en γ_{LV} . Elementos de superficie activa usualmente se acumulan en la interfase, disminuyendo la energía interfacial. Por lo tanto, la adsorción de un elemento de aleación que tenga una tensión interfacial líquido/vapor (γ_{LV}) más baja que la del líquido matriz en la

superficie del dispersante, causará una disminución en la energía interfacial sólido/líquido (γ_{SL}), promoviendo de esta manera la mojabilidad de acuerdo a la ecuación de Young.

La adición de aleantes a los baños para promover la mojabilidad entre la matriz líquida y la segunda fase (refuerzo) ha sido ampliamente usada por diversos investigadores [12,77,78].

El magnesio presente en el baño (independientemente del modo de adición) puede enriquecerse en la superficie del dispersante de acuerdo a la ecuación de adsorción de Gibbs y bajo condiciones favorables puede también reaccionar con los óxidos para formar un producto de reacción en la interfase [79].

La adición de un elemento aleante al metal fundido puede influenciar el W_a (trabajo de adhesión) y directamente el ángulo de mojado θ , por la absorción de la adición aleante a la interfase metal/cerámico o a la interfase metal/atmósfera respectivamente, conduciendo a una disminución de las tensiones superficiales: γ_{ls} y γ_{lv} [22]. La adsorción interfacial mejora ambas adhesión y mojabilidad. Sin embargo, la adsorción superficial siempre deteriora la adhesión y solo mejora la mojabilidad si θ esta originalmente debajo de 90° .

3.6.3. Modificación de la fase de refuerzo.

Otra alternativa que se ha estudiado y usado con el propósito de mejorar el mojado, ha sido la modificación de la fase cerámica, bien sea mediante la variación estequiométrica del compuesto o por algún tratamiento térmico que modifique superficialmente la fase de refuerzo.

3.6.4. El uso de ultrasonido.

Se ha reportado que el uso de vibraciones ultrasónicas mejora la mojabilidad de las partículas cerámicas con los metales fundidos, posiblemente debido a la desorción parcial de los gases absorbidos de la superficie de las partículas cerámicas [80].

3.6.5. Tratamiento térmico de la fase de refuerzo.

La investigación encaminada al estudio del mojado con la modificación superficial del refuerzo, ha sido realizada principalmente en el sistema SiC/Al. Laurent *et al* [81], estudiaron la mojabilidad del SiO₂ y del SiC oxidado con el aluminio, encontrando que la fuerte reactividad entre el aluminio y el SiO₂ no puede ser usado para mejorar el mojado de este metal sobre SiC. Bardal [82], trató térmicamente partículas de SiC a 1100 °C produciendo una capa de óxido en la superficie de las partículas, por medio de una técnica de infiltración estudió la mojabilidad de estas partículas oxidadas y del SiC con una aleación AlSi₆Mg. El encontró que las partículas oxidadas son mojadas más fácilmente que las partículas de SiC. Los estudios indican que espínelas de Mg formadas en este sistema son mojadas más fácilmente por el aluminio que la alúmina. Así, las aleaciones de aluminio que contiene Mg mejoran el mojado en superficies oxidadas a través de la formación en la interfase de espínelas.

3.7. Influencia del oxígeno.

En todos los sistemas metal-cerámico, el oxígeno tiene un interés particular, ya que este elemento está presente en la mayoría de los procesos y por que tiene influencia en las propiedades de la superficie de muchos metales a presiones parciales tan bajas como 10⁻¹⁵ atmósferas [83,84]. La interacción de metales líquidos con oxígeno resulta de alguna forma la formación de óxidos. Un ejemplo típico de esto es el caso del aluminio. Cerca a su punto de fusión, la superficie del aluminio líquido es cubierto por una pequeña capa de óxido de aluminio que inhibe la formación de las interfaces Al-cerámico y Al-atmósfera. El uso de atmósferas estáticas de gases neutrales retarda la evaporación de la capa de óxido y desplaza esta transición a altas temperaturas [85], mientras que adiciones de Mg o Ca al aluminio fundido interactúa con la capa de óxido para reducir su efecto. La disolución de oxígeno incrementa la mojabilidad de óxidos por metales líquidos, aunque la concentración de oxígeno pueda ser tan baja como unas cuantas ppm o décimas de ppm. Una explicación de este fenómeno

fue dada por Naidich [63] quien propuso que el oxígeno en solución en el metal asociado con átomos del metal forma grupos que tienen un carácter parcialmente iónico, el cual resulta de la transferencia de carga del metal a los átomos de oxígeno. Estos grupos pueden desarrollar interacciones coulombianas con cerámicos iónico-covalentes, y en consecuencia, adsorben fuertemente la interfase óxido-metal. Se asume que la adhesión con los óxidos es esencialmente gobernada por las interacciones de los átomos de metal con los aniones de oxígeno.

En general, la mojabilidad de los óxidos por los metales puros es pobre. Humenik y Kingery [87] encontraron que el trabajo de adhesión de los metales líquidos sobre superficies oxidadas aumenta con el incremento de la afinidad del metal por el oxígeno. En el caso de aleaciones binarias, esto se manifiesta por una fuerte adsorción en la interfase del metal más electropositivo. De la misma manera que el W_a aumenta con el incremento de la afinidad del metal por el oxígeno, el W_a también se incrementa con la disminución de la resistencia de las uniones entre el metal y el oxígeno en el sólido. Este incremento en la interacción es frecuentemente correlacionado con la disolución del óxido en el baño de metal fundido, ya que el W_a se incrementa drásticamente con el incremento de la concentración de oxígeno en solución en el baño. El trabajo de adhesión llega a ser aproximadamente igual a la energía requerida para romper las uniones (iónicas) entre los dos óxidos.

3.8. Mojabilidad del TiC por el Aluminio.

El comportamiento de mojabilidad de metales fundidos sobre un substrato sólido ha llegado a ser un aspecto fundamental en la fabricación de compósitos. La mojabilidad de TiC por aluminio fundido no ha sido completamente investigada. La temperatura a la cual el aluminio fundido moja el TiC, no ha sido establecida con precisión. A. K. Jha *et al* [88] argumentan que el aluminio líquido moja el TiC arriba de 700°C ($\theta = 118^\circ$).

Probablemente los primeros estudios realizados en la mojabilidad del TiC por el aluminio fueron realizados por Rhee [89] y Kononenko [90] usando la técnica *Sessile drop*.

Como se muestra en la Figura 3.5(a), Rhee [89] evaluó mojabilidad en el sistema TiC/Al a temperaturas alrededor de 750 °C y no reportó interacciones interfaciales. Por otro lado, Kononenko [90] reporta una transición de no mojado a mojado a aproximadamente 1050 °C. Mientras que Samsonov [74] reporta un ángulo de 148° a 1100 °C, 90 ° después de 10 minutos a 1150 y 60 ° después de 5 minutos a 1200 °C.

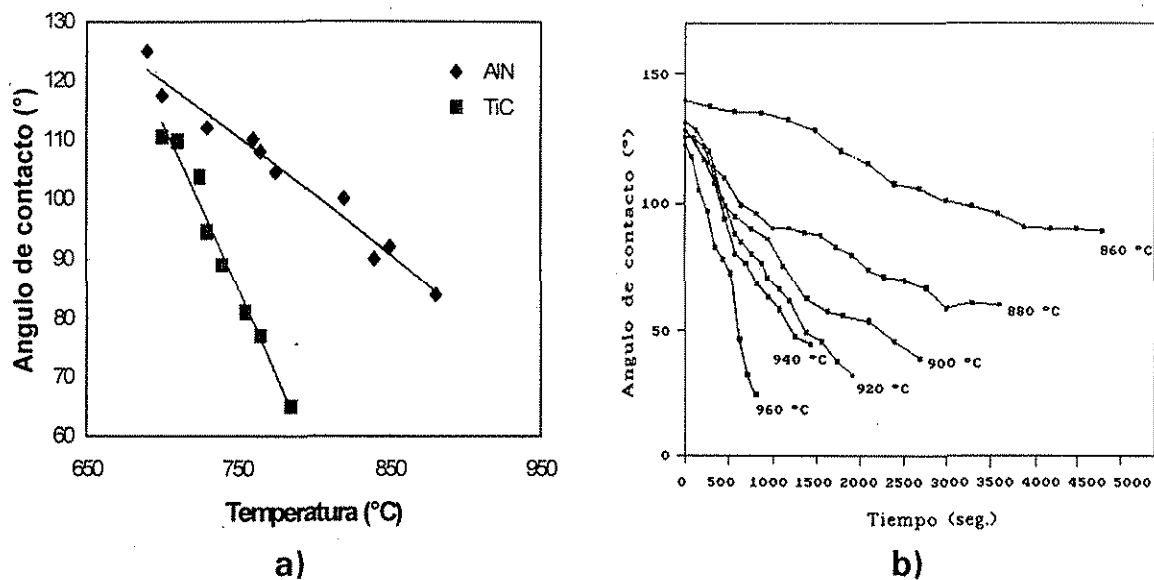


Figura 3.5 (a) Cambio del ángulo de contacto con la temperatura para los sistemas Al/AlN y Al/TiC. (b) Mojabilidad del TiC por el aluminio puro.

Probablemente los estudios más completos han sido realizados por Muscat *et al* [26]. En la Figura 3.5(b) se muestra la cinética de mojado del TiC por el aluminio puro en el rango de temperaturas de 860 a 960 °C. Se observa la inestabilidad del ángulo de contacto a las diferentes temperaturas, con la disminución de manera más rápida del ángulo de contacto al incrementar la

temperatura, indicando un comportamiento dinámico y buena mojabilidad en el sistema a temperaturas arriba de 860 °C.

El aumento en la mojabilidad en el sistema Al/TiC_x es atribuido a los cambios en la naturaleza de sus enlaces en el TiC. En particular a bajos valores de x, es más dominante el carácter metálico de sus enlaces. Interacción con el aluminio líquido y una eventual disolución del carburo en conjunto con el incremento del contenido de Ti en la interfase pueden prevenir la formación de Al₄C₃ [91].

Datos del ángulo de mojado para algunos sistemas cerámico/metal se presentan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Angulos de mojado para algunos sistemas cerámico/metal.

Metal	Cerámico	Temperatura (°C)	Angulo	Referencia
Si	Si ₃ N ₄	1500	40°	[71]
Si	Grafito	1450	0°	[13]
Cu	Grafito	1100	157°	[13]
Cu	Grafito	1135	144°	[92]
Cu	TiB ₂	1135	139°	[92]
Cu	TiC	1135	130°	[92]
Cu	SiO ₂	1135	131°	[92]
Cu	TiO	1150	75°	[71]
Al	TiB ₂	700	92°	[13]
Al	TiB ₂	900	37°	[13]
Al	Grafito	700	145°	[71]
Al	Grafito	1100	57°	[71]
Al	AlN	700	160°	[71]
Al	AlN	1100	50°	[71]
Al	Si ₃ N ₄	1100	60°	[71]
Al	ZrO ₂	1100	87°	[71]
Al	SiO ₂	700	150°	[71]
Al	SiO ₂	1100	50°	[71]
Al	TiC	700	118°	[13]
Al	TiC	900	59°	[27]
Al	TiC	1100	10°	[92]
Al	Al ₄ C ₃	1100	60°	[93]

3.8.1. Variación de la estequiometría del cerámico.

La mojabilidad de las superficies cerámicas por los metales líquidos depende fuertemente de la estequiometría del compuesto cerámico, ya sea este un óxido o un carburo. Recientemente, Frumin *et al* [91] estudiaron la mojabilidad del TiC estequiométrico y subestequiométrico TiC_x , para $0.5 < x < 1$, con aluminio puro, en el rango de temperaturas de 700 a 1100 °C. Ellos observaron también al igual que en otros sistemas una transición de no mojado a mojado, la cual dependió de la composición estequiométrica del TiC, a menor valor de x , la transición comienza a más bajas temperaturas. Este efecto se muestra en la Figura 3.6.

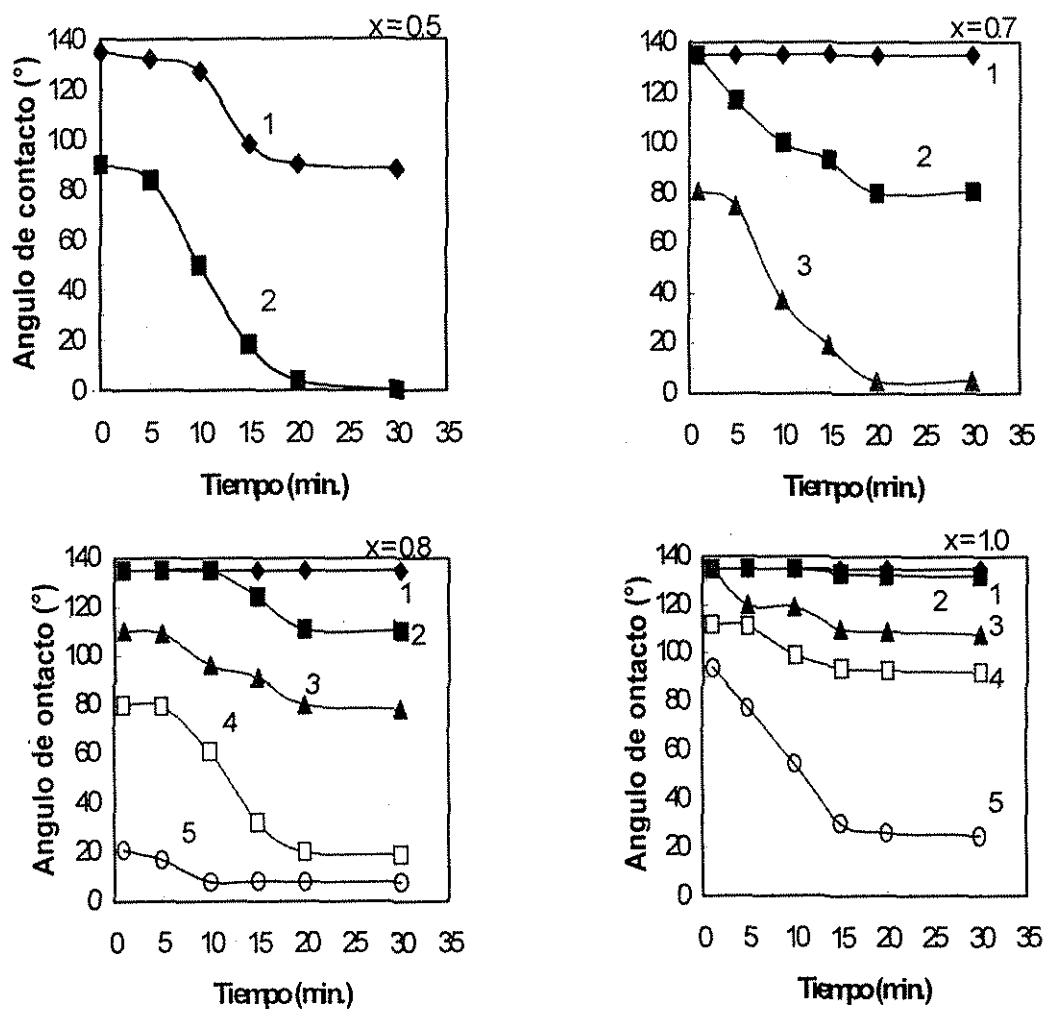


Figura 3.6 Dependencia del tiempo del ángulo de contacto en la interfase TiC_x . Para: 1) 700 °C, 2) 800 °C, 3) 900 °C, 4) 1000 °C y 5) 1100 °C.

Señalan que el no mojado a temperaturas inferiores a 900 °C se debe a la presencia y estabilidad de la capa de óxido de aluminio que envuelve a la gota líquida. Además indican que a menor valor de x , es más dominante el carácter metálico de la unión en el TiC , conduciendo a una mayor interacción química con el Al. También concluyen que únicamente TiC_x con $x < 0.90$ coexiste en equilibrio con el aluminio a temperaturas relativamente elevadas (> 900 °C). Para altos valores de x , el carburo de titanio se hace inestable y se forma carburo de aluminio.

También, el mojado del TiC por el Cu ha sido estudiado en un rango de hipostequiometrías (Figura 3.7a). Xiao y Derby [94] estudiaron el comportamiento en el mojado de Ag, Cu y aleaciones Cu-Ti sobre TiC y TiN en un rango de estequiometrías. Ellos encontraron que el Cu moja tanto al TiC como al TiN a composiciones hipostequiométricas de $TiC_{0.6}$ y $TiC_{0.6}$, en tanto que la Ag moja al TiC a la misma composición pero nunca moja al TiN de cualquier estequiometría, como se observa en la Figura 3.7b. De esta manera, se demuestra que la hipótesis de que es el carácter metálico de un cerámico el que promueve el mojado por los metales, tienen sus excepciones.

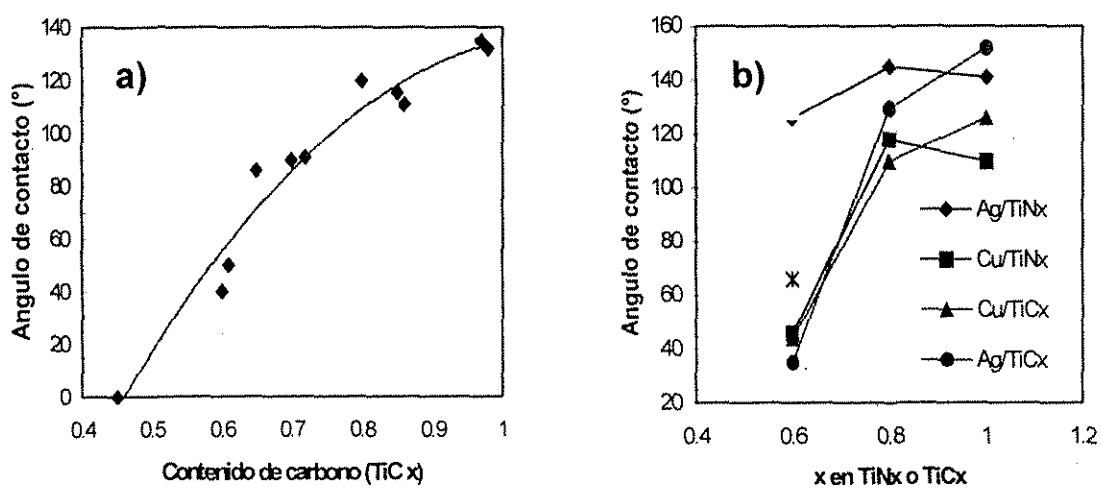


Figura 3.7 (a) Angulo de contacto del Cu sobre TiC en función de la estequiometría. (b) Angulo de contacto en equilibrio del Cu líquido a 1150 °C y Ag líquida a 1050 y 1015 (*) sobre TiC y TiN con diferente estequiometría.

3.9. Reacciones Interfaciales.

La naturaleza de los enlaces atómicos y la estabilidad termodinámica de los sólidos en contacto con los líquidos son relacionados con la mojabilidad a altas temperaturas. En el caso de carburos, la mojabilidad decrece al incrementar el calor de formación del carburo. El alto calor de formación implica uniones interatómicas fuertes y una débil interacción con los metales, lo cual se refleja en una mala mojabilidad. En el caso de óxidos, la mojabilidad decrece al incrementar la energía libre de formación del óxido. Cerámicos altamente iónicos como alúmina son difícilmente mojados. Cerámicos con enlaces covalentes son más fácilmente mojados por los metales (más propensos a reaccionar) que cerámicos con enlaces iónicos, debido a la similitud entre la unión metálica y covalente. Temperaturas altas y tiempos prolongados de contacto generalmente promueven la mojabilidad a través de una reacción química [19].

A partir de datos termodinámicos se puede concluir que el TiC_{1-x} y el aluminio reaccionan formando Al_4C_3 y $TiAl_3$ a temperaturas inferiores a $800\text{ }^\circ\text{C}$. El TiC_{1-x} está en equilibrio con el Al_4C_3 , Al , $TiAl_3$ y $TiAl$, pero no en equilibrio con el Ti_3Al a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [95]. Debido a la particular importancia que el carburo de aluminio tiene en la fabricación de compósitos, Iseki *et al* [96] realizaron un estudio sobre algunas de las propiedades más importantes de este compuesto.

Hace algunos años, Banerji y Reif [97] reportaron interesantes estudios acerca del proceso para formar partículas de TiC , reaccionando Ti y C en el Al fundido. Ellos propusieron que el Ti reacciona con el C a temperaturas inferiores a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, formando TiC de acuerdo a las siguientes reacciones:



Y que el aluminio líquido disponible para mojar al TiC debe inducir las siguientes reacciones en la interfase partícula/baño:



Las estabilidades relativas del Al_4C_3 y el TiC en el baño de aluminio fundido dependerán de sus respectivos ΔG de formación. El TiC es inestable en el baño de aluminio por debajo de los 1450 °K (1177°C), lo cual favorece la reacción (3.13), seguida por la reacción (3.14) en la interfase Al líquido/ TiC . Esto conducirá a la formación de los compuestos Al_4C_3 y Ti_3AlC , envolviendo a las partículas de TiC .

Años después Fine y Conley [98] sugirieron que es necesario comparar la energía libre de formación del Al_4C_3 y el TiC en base a un mol de C.



$$\Delta G^{\circ}_{973 \text{ °K}} = + 350 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

El TiC tiene una energía libre menor de formación que el Al_4C_3 sobre un rango de temperaturas hasta 1800 °C. Por lo tanto, se esperaría que la reacción (3.15) debería de favorecer la formación de TiC . Por lo que señalan que la explicación de Banerji y Reif a la presencia de Al_4C_3 y Ti_3AlC en sus aleaciones maestras por debajo de los 1000 °C, debe venir de otra fuente.

Fine y Conley [98] proponen que el carburo de aluminio observado, se forma por razones cinéticas y desaparece por la reacción (3.15). Por supuesto, esta reacción será más rápida a mayores temperaturas. También sugieren que la fase Ti_3AlC con la estructura de Perovskite se forma de acuerdo a la reacción:



y esta presente por debajo de los 1000 °C como una fase metaestable, intermedia entre el Al_3Ti y el TiC .

Por otro lado, Yokokawa [99] considerando los potenciales químicos en el sistema Al-Ti-C indican que a 1000 °C, el $\text{Al}_{(l)}$, TiC y el TiAl_3 pueden coexistir en equilibrio. Sin embargo, a 700 °C, el $\text{Al}_{(l)}$ no tiene un contacto en equilibrio con el TiC . Esta característica puede ser interpretada en términos de la siguiente reacción:



El cambio de energía de Gibbs estándar para esta reacción es $-16.86 \text{ KJ-mol}^{-1}$ a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ y $+ 55.95 \text{ KJ-mol}^{-1}$ a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. A partir de esta consideración, los resultados de Banerji y Reif, acerca de la formación del Al_4C_3 sobre TiC puede ser interpretada como originada en el equilibrio. Como puede observarse, existe una gran controversia en relación a la estabilidad del TiC en presencia de Al líquido.

3.10. Efecto de la rugosidad en el ángulo de contacto.

Los primeros intentos por predecir el efecto de la rugosidad en el ángulo de contacto aparente ϕ fueron realizados por Wenzel [100], quien propuso la relación:

$$\cos \phi = r \cos \theta \quad (3.14)$$

donde r , es el factor de rugosidad y es definido como la relación del área real A_r del sólido con el área aparente (A) de un plano, teniendo las mismas dimensiones macroscópicas. El ángulo θ , es el ángulo de contacto intrínseco definido por la ecuación de Young. Esta ecuación es importante porque explica una observación fundamental: una superficie rugosa mejora el mojado si $\theta < 90 \text{ }^\circ$, mientras que, esta conduce a un ángulo de contacto aparente mayor si $\theta > 90 \text{ }^\circ$. Esta ecuación ha sido deducida también con fundamentos termodinámicos.

H. Nakae *et al* [101] realizaron un amplio estudio de los efectos de la altura en la rugosidad sobre la mojabilidad usando el factor de rugosidad Wenzel. Aunque no ha sido comprendido completamente, los efectos de histéresis son causados principalmente por una superficie rugosa, una superficie heterogénea, impurezas que se absorben en la superficie, rearrreglo o alteración de la superficie por un solvente. Los principales efectos que una superficie rugosa produce en el ángulo de contacto es tener ángulos en retroceso (receding angles), por lo cual se debe tener cuidado al realizar estas mediciones, de lo contrario se tendrían mediciones erróneas.

3.11. Cinética del mojado (*spreading kinetic*).

El esparcimiento de la gota (*spreading*) puede dividirse en etapas diferentes. La primera etapa esta caracterizada por un esparcimiento rápido de la gota debido a que tiende a lograr un balance de las tensiones interfaciales característica de los líquidos inertes. En la segunda etapa, el líquido disuelve en el substrato para formar compuestos interfaciales.

La dinámica del ángulo depende de la velocidad de esparcimiento de la gota, y varias relaciones entre el ángulo de contacto y la velocidad has sido propuestas en la literatura [70,102,103,104].

Un modelo cinético es aplicable en un sistema dado cuando el esparcimiento se grafica como $\ln r$ vs $\ln t$ ajustado a una línea recta. Donde r es el radio instantáneo de la gota, y t es el tiempo. Cada sistema muestra diferente comportamiento en el esparcimiento de la gota, algunos siguen una relación lineal como ($r \sim t$), o bien ($r^2 \sim t$) el cual es característico de mecanismos de reacción y difusión controlada. Sin embargo, la cinética de esparcimiento de la gota de un sistema dado es fuertemente afectado por las condiciones experimentales, pudiendo obtener muy diferente cinética de esparcimiento para un mismo sistema[19].

En sistemas *no reactivos* la velocidad de esparcimiento es controlado por el flujo viscoso, debido a que la viscosidad del metal fundido es muy baja, el tiempo necesario para que una gota de tamaño milimétrico alcance el equilibrio capilar en un sistema no reactivo es menos de 10^{-1} segundos. Este tiempo es varias veces más corto que el tiempo de esparcimiento observado en sistemas reactivos metal/cerámica, los cuales están en el rango de 10^1 - 10^4 s. Por lo tanto, en sistemas reactivos la velocidad de esparcimiento no es controlada por la resistencia viscosa, sino por reacción interfacial [53,70,72].

Capítulo IV

INFILTRACION

4.1. Principios de infiltración.

Los principios del mecanismo de infiltración están relacionados con la ley de Poiseuille, que definen la velocidad de flujo o ascenso de un líquido en un capilar de vidrio. Sin embargo, en muchos sistemas involucrando metales, la penetración es seguida por un segundo estado de infiltración, cuando el poro llenado por el líquido reacciona con el sólido. La infiltración satisfactoria de un poro en un sistema sólido con una fase líquida, requiere que la energía libre de superficie total del sistema después de la infiltración, sea más baja que la energía libre de superficie total antes de la infiltración.

Los efectos de gravedad y tensión superficial tienen que ser considerados en la estabilidad de un menisco líquido. Como la infiltración es un proceso dinámico, el equilibrio generalmente no es alcanzado en la proximidad del frente de infiltración. Cuando un tubo capilar es inmerso en un líquido, la forma del menisco puede ser concava o convexa dependiendo de la presión capilar (Figura 3.4), la cual está dada por:

$$P_c = \frac{2(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})}{r} \quad (4.1)$$

donde P_c puede ser una presión aplicada o una presión hidrostática en el capilar:

$$P_c = \rho gh \quad (4.2)$$

donde r es el radio del tubo, ρ es la densidad del líquido, g es la fuerza de gravedad y h es la altura de la columna líquida.

De las ecuaciones anteriores es claro que la altura es inversamente proporcional al radio del tubo, por lo tanto, un incremento en la altura del líquido es debida a un decremento en el radio del capilar.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El concepto de *radio hidráulico*, r_h , es un parámetro a considerar en los cálculos de la presión capilar, y está definido como el área de la sección transversal al flujo, dividido entre el perímetro de mojado:

$$r_h = \frac{D_p \cdot \varepsilon}{6\lambda(1-\varepsilon)} \quad (4.3)$$

donde D_p es el diámetro promedio de las partículas, ε es el volumen vacío en el compacto, λ es un factor que depende de la geometría de las partículas y el capilar. Para partículas angulares (no esféricas), el valor de este factor fue determinado como 1.4 a través de experimentos con líquidos que mojan perfectamente [105].

Combinando las ecuaciones (4.1) y (4.4) la presión capilar o presión crítica para la infiltración puede ser expresada en términos del tamaño de partícula y el volumen vacío del compacto a través de la ecuación llamada ley capilar o ecuación de Laplace:

$$P_c = \frac{6\lambda\gamma_{lv}\cos\theta(1-\varepsilon)}{D_p \cdot \varepsilon} \quad (4.4)$$

La ecuación anterior involucra el ángulo de mojado (θ) y el factor de geometría (λ), los cuales pueden ser difíciles de determinar.

4.2. Infiltración por capilaridad.

La infiltración de líquidos en cuerpos porosos ha sido investigada por los científicos desde hace muchos años, intentando encontrar un modelo matemático para el mecanismo involucrado. En 1921 Washburn [106] observó la penetración de líquidos dentro de capilares cilíndricos y cuerpos porosos. Él consideró un cuerpo poroso como un ensamblaje de capilares cilíndricos muy finos donde el flujo se daba de acuerdo a la ley de Poiseuille, la cual establece que:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{\pi r^4 dp}{8\eta l} \quad (4.5)$$

donde dv es el volumen del líquido que fluye en un tiempo dt a través de una longitud l de un capilar con un radio r , η es la viscosidad del líquido y dp la presión efectiva total que actúa para forzar el líquido a través del capilar. Así, por consideración:

$$dv = \pi r^2 dl \quad (4.6)$$

y de acuerdo a la ley de Kelvin:

$$dp = \frac{2\gamma_{lv}\cos\theta}{r} \quad (4.7)$$

siendo γ_{lv} la tensión superficial y θ el ángulo de mojado. La expresión puede ser escrita en términos de velocidad:

$$\frac{dl}{dt} = \left(\frac{r\gamma_{lv}\cos\theta}{4\eta l} \right) \quad (4.8)$$

después de una integración, la expresión llega a ser una distancia de infiltración como una función del tiempo, donde la resistencia del aire y la gravedad afectan notablemente:

$$l^2 = \left(\frac{r\gamma_{lv}\cos\theta}{2\eta} \right) t \quad (4.9)$$

Washburn utilizó mercurio, agua y otros líquidos para mostrar la validez de esta ecuación y aún es usada en equipos de porosimetría comercial.

Uno de los primeros modelos de flujo de capilares fue desarrollado por Brittin [107], quien propuso la ecuación de movimiento para el avance de un líquido en un tubo capilar que constaba de un ensamblaje de capilares pequeños. El mismo modelo fue utilizado por Martins *et al*, [108], y el resultado fue el mismo que el obtenido por Washburn.

Más tarde Semlak y Rhines [109] aplicaron un modelo similar para la infiltración de metales fundidos de Cu, Ag y Pb dentro de cuerpos porosos de Fe y Cu. Ellos además modificaron la longitud del tubo considerando como si fuera una cadena de trayectorias semicirculares en lugar de un canal recto, con un incremento de un factor de $\pi/2$. El radio capilar efectivo R_c también fue

considerado para ser un cuarto de la distancia libre promedio entre partículas. Así la longitud inicial de infiltración en un compacto poroso se estima como sigue:

$$l = \frac{2}{\pi} \left[\left(\frac{R_c \gamma \nu \cos \theta}{2\eta} \right) t \right]^{1/2} \quad (4.10)$$

Este modelo es más exacto para describir la velocidad de infiltración en un preformado poroso. Desafortunadamente, los modelos actuales para representar el flujo capilar a través de medios porosos fallan al estimar el comportamiento debido a la morfología de los poros, debido a que ellos asumen un solo capilar recto para la base de su análisis, para posteriormente extrapolarlo a un ensamblaje de capilares rectos para representar un cuerpo poroso.

Con el objeto de medir esta velocidad de infiltración, Muscat *et al.* [110] realizaron infiltraciones de Al en preformados de TiC, empleando un analizador termo-gravimétrico (TGA), el cual registra la ganancia en peso del preformado al ir ascendiendo el Al líquido a través del preformado.

Durante el proceso de infiltración, una masa de metal líquido penetra a través de un sistema de poros, de una fase sólida de un polvo compacto. Los principales parámetros a considerar en los procesos de infiltración son: la composición inicial, morfología, fracción volumétrica y temperatura del material de refuerzo, la composición inicial y temperatura del metal a infiltrar, y la naturaleza y magnitud de la fuerza externa aplicada al metal si es que la hay.

Partes en su forma casi final pueden obtenerse por infiltración sin la aplicación de una fuerza externa, por lo tanto, generalmente no es necesario posterior maquinado. También se obtiene una distribución homogénea de las partículas de refuerzo y este método es útil para partes donde se requiere reproducibilidad [51,52].

En la infiltración por capilaridad es necesario tener buen mojado del sólido por el metal fundido para lograr la infiltración. Las técnicas de infiltración sin presión externa pueden ser clasificadas en: 1) Inmersión parcial, 2) Inmersión completa y 3) Por contacto.

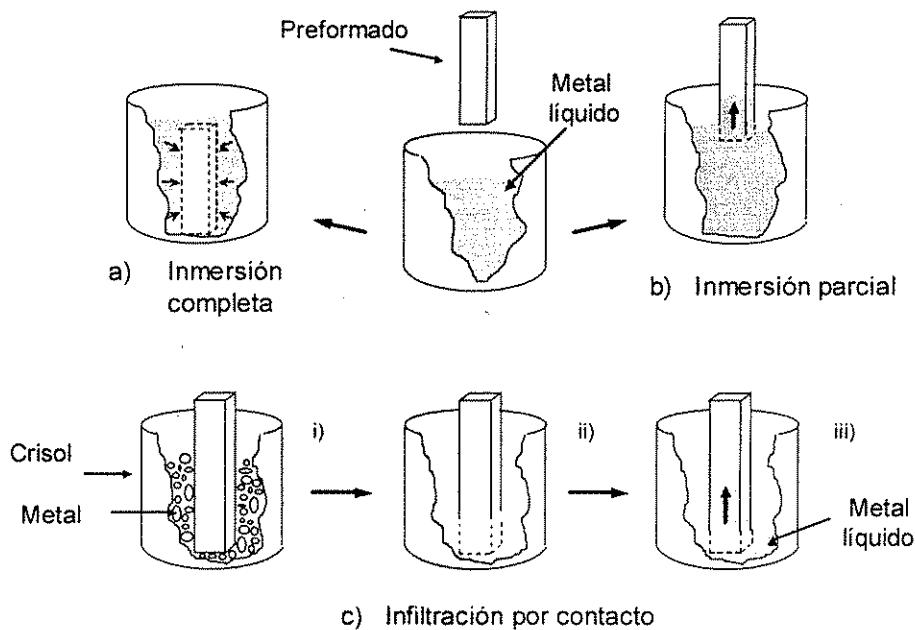


Figura 4.1 Diferentes métodos de infiltración.

4.3. Refuerzo.

La selección del material de refuerzo no es arbitraria, por lo tanto se deben considerar diversos factores:

1.- *La aplicación:* se debe tomar en cuenta si el compuesto será usado en aplicaciones estructurales, el módulo, la resistencia y la densidad del compuesto serán muy importantes. Estos materiales requieren de alto módulo, baja densidad y buena resistencia. También deben considerarse la forma de las partículas, ya que partículas angulares pueden dar origen a esfuerzos residuales, reduciendo la ductilidad. Si el compuesto va ser usado en aplicaciones térmicas, el coeficiente de expansión térmica y la conductividad térmica son importantes.

El coeficiente de expansión térmica es generalmente importante debido a la influencia en la resistencia del compuesto.

2.- *El método de manufactura:* hay dos métodos genéricos para la manufactura de materiales compuestos, metalurgia de polvos y métodos que involucran la fase líquida. En el caso de la metalurgia de polvos, la matriz y el refuerzo son mezclados hasta obtener una mezcla homogénea. Para lograr esto los tamaños de

los polvos tanto del metal como del cerámico necesitan escogerse cuidadosamente para evitar la formación de aglomerados después del mezclado.

Para compuestos procesados en estado líquido se tienen que hacer diferentes consideraciones. Primero, en algunos de estos procesos, las partículas cerámicas permanecen considerable tiempo en contacto con la matriz fundida, y esto puede ocasionar una reacción entre ambos. Reacción del material de refuerzo con la matriz puede degradar severamente las propiedades del compuesto, por lo que el refuerzo debe ser seleccionado tomando en consideración la matriz, el tiempo de procesamiento y la temperatura. El tamaño de las partículas de refuerzo también es importante, partículas grandes son más susceptibles de provocar segregación. Sin embargo, partículas finas incrementan la viscosidad del metal fundido, haciendo el proceso más difícil

3.- *Costo*: quizás la mayor razón para usar partículas es reducir el costo del compuesto. También el material de refuerzo debe estar fácilmente disponible en cantidades, tamaño y forma requerida a bajo costo (aproximadamente \$5 dolares/Kg). Tomando en cuenta estas consideraciones, los materiales de refuerzo que han recibido mayor atención son SiC y Al₂O₃ y en menor grado el AlN y TiC. Algunas de las propiedades de estos cerámicos se muestran en la tabla 4.1

Tabla 4.1 Algunas propiedades de los materiales cerámicos mas usados [29].

Refuerzo	Modulo Elástico (GN/m ²)	Densidad (gr/cm ³)	Coefficiente de exp. térmica (1/K)	Conductividad térmica (W/m K)	Punto de fusión (°C)	Microdureza Hv (Gpa)
Si ₃ N ₄	315	3.18	2.6	29.5	1878	15
SiC	408	3.21	5.1 x 10 ⁻⁶	41	2830	30
Al ₂ O ₃	380-	3.8	7.0 x 10 ⁻⁶	100	2313	---
AlN	320	3.26	5.0 x 10 ⁻⁶	180	2300	15.3
TiC	451	4.92	7.9 x 10 ⁻⁶	17.2	3017	30
TiN	390	5.44	8.7 x 10 ⁻⁶	28.9	2950	19.9
WC	737	15.8	5.7 x 10 ⁻⁶	29.3	2800	30

4.4. Preformados.

La matriz del polvo compactado, o preformado, deber consistir de una red o sistema de partículas sólidas o granos en todo el proceso de infiltración. Debe proveer un sistema de poros y canales interconectados de un rango de tamaños que permita la acción de la fuerza de capilaridad. La porosidad cerrada deber evitarse, en virtud de que está no podrá ser penetrada por el líquido infiltrado bajo condiciones normales. Además, debe hacerse un intento para remover las pequeñas películas de óxido antes de la infiltración.

4.4.1. Irregularidad de los poros en los preformados (tortuosidad).

Los preformados usados para producir compuestos de matriz metálica generalmente tienen geometrías internas porosas altamente complejas e irregulares. Esta complejidad geométrica de la forma de los poros en la preforma, conduce a predicciones de la trayectoria del flujo del metal durante la infiltración demasiado complicadas para ser modeladas. Por lo tanto, se hace necesario introducir algún parámetro que tome en cuenta las irregularidades de los poros. Uno de estos parámetros es la *permeabilidad*, k , descrita por la ley de Darcy, la cual establece que:

$$q = \frac{k}{\eta} \left(\frac{dp}{l} \right) \quad (4.11)$$

donde q es la velocidad de flujo y dp es la caída de presión a través de la distancia l . La permeabilidad es un simple parámetro que refleja la conductancia en una estructura porosa dada, y esta relacionada con la distribución del tamaño de poro.

La uniformidad de los preformados de TiC dentro de un valor específico de volumen de poros es difícil de controlar, debido a la naturaleza impredecible del material. Para comprender mejor la morfología de los canales de poros hay que introducir un concepto que defina esto, tal es el concepto de tortuosidad. La tortuosidad es un parámetro el cual toma en cuenta las irregularidades de los

canales de poros interconectados, que inhiben el flujo libre del metal fundido a través de ellos.

La *tortuosidad*, T , es otro parámetro a considerar y es la longitud relativa promedio de una trayectoria de un flujo y la distancia en línea recta entre la afluencia y el gasto. La tortuosidad es una medida macroscópica de la sinuosidad de la trayectoria del flujo y de la variación del tamaño de poro a lo largo de la trayectoria del flujo. Una simple relación que involucra ambos parámetros (permeabilidad y tortuosidad) esta dada por la ecuación:

$$\frac{dl}{dt} = \left(\frac{1}{T} \right) \frac{r\gamma_{lv} \cos\theta}{2\eta l} \quad (4.12)$$

Integrando esta ecuación, resulta la siguiente relación:

$$l^2 = \left(\frac{1}{T} \right) \left(\frac{r\gamma_{lv} \cos\theta}{\eta} \right) t \quad (4.13)$$

donde T es la tortuosidad, r es el radio promedio de los poros, η la viscosidad del fluido. La ecuación anterior es una forma parabólica de la ecuación de infiltración muy similar a la ecuación de Washburn y Semlak.

Por último el *ángulo de contacto*, θ , es un parámetro de gran importancia a considerar dentro del procesos de infiltración. Una relación involucrando el ángulo de contacto, permeabilidad y tortuosidad esta dada por la ecuación:

$$l^2 = \left(\frac{1}{T} \right) \left[\frac{r\gamma_{lv} \cos\theta_e (1 - ae^{-ct^n})}{\eta} \right] t \quad (4.14)$$

donde θ_e es el ángulo de contacto en equilibrio, t es el tiempo, a y c son constantes. La potencia n ha sido incorporada para enfatizar la función tiempo sobre el ángulo de contacto.

4.5. Matriz (Infiltrante).

El líquido infiltrado deber tener una temperatura de fusión menor que la del material de refuerzo. Alta fluidez en el estado líquido es deseable, porque ayuda a la fuerza de impulso de la tensión superficial. Las características de expansión

térmica del líquido a infiltrar afecta el último esfuerzo del cuerpo infiltrado. Si el líquido infiltrado se expande en los límites del preformado infiltrado durante una rápida solidificación, la resistencia de la parte terminada puede disminuir; sin embargo, la reacción opuesta ocurre si la matriz se contrae por enfriamientos del estado líquido.

4.6. Reactividad.

La reactividad entre la matriz y el refuerzo juega un papel muy importante en la fabricación de materiales compuestos, debido a que tiene un efecto significativo sobre la resistencia interfacial y afecta también la deformación y la fractura de los compuestos. Sin embargo, una reacción entre la matriz y el refuerzo puede dar origen a cambios en la aleación usada como matriz y cambiar el propósito para el cual fue usada, como por ejemplo el punto de fusión y su resistencia.

La reactividad dependerá en gran medida del tiempo de contacto entre la matriz y el refuerzo. Carburos de boro y titanio son termodinámicamente inestables en aluminio, frecuentemente reaccionan de manera compleja. El magnesio no tiene carburos estables, por lo tanto, carburos cerámicos son estables en magnesio puro. Sin embargo, la mayoría de las aleaciones de magnesio de interés contienen elementos aleantes tales como el aluminio, el cual forma carburos y en estas aleaciones puede haber reacción si los tiempos de contacto son suficientemente prolongados.

4.7. Infiltración en condiciones de no equilibrio.

En un sistema dinámico como es el caso de infiltración, el ángulo de contacto parece ser que nunca alcanza un valor estable, indicando un comportamiento de mojabilidad dinámico. Si hay alguna reacción interfacial la tensión superficial entre fases de un líquido en contacto con un sólido cambiar

con el tiempo. Por tanto, es muy difícil identificar alguna posición en la cual el sistema alcanza una forma de equilibrio.

Una reacción superficial no es el único factor que contribuye al cambio del ángulo de contacto. Es conocido que los ángulos de contacto también exhiben histéresis, especialmente si la superficie química juega un papel importante en la mojabilidad del sistema. Evidentemente, la temperatura tendrá un efecto crítico sobre el sistema, porque aunque las características del preformado no cambian con la variación en la temperatura, las propiedades del metal si lo hacen, y esto tendrá un efecto pronunciado sobre el ángulo de contacto. Un incremento en la temperatura, ocasiona una reducción en la viscosidad del metal fundido y por consecuencia lógica un incremento en la capilaridad del sistema, incrementando la velocidad del metal y el valor dinámico del ángulo de contacto. Por otro lado, la tensión superficial del metal también cambiar reduciendo el ángulo de contacto de acuerdo a la ecuación de Young (3.1). Un incremento en la temperatura aumenta la posibilidad de tener alguna reacción en la interfase y una disminución en la tensión interfacial y el ángulo de contacto.

4.8. Interacciones matriz-cerámico.

La interfase entre el refuerzo y la matriz es indudablemente una de las características más importantes en un compuesto, debido a que afecta las propiedades mecánicas del material a través de mecanismos como mala unión, esfuerzos residuales, desviación de fallas o agrietamientos, etc. Así la fractura en compuestos podría proceder en la interfase, a través de la matriz o a través del refuerzo dependiendo de sus propiedades mecánicas [111].

Las interfaces son zonas de transición de dimensiones finitas en los límites del refuerzo y la matriz. En la interfase entre dos materiales disímiles, pueden ocurrir segregación de impurezas o la formación de productos de reacción [66].

Dos tipos de interacciones pueden ocurrir en la interfase entre un líquido y un sólido: 1) Interacciones físicas, y 2) interacciones químicas.

Fuerzas de unión debido a interacciones físicas son típicamente en el orden de varios KJ/mol, por otro lado, fuerzas de unión debido a interacciones químicas están en un rango entre decenas y miles de KJ/mol [105].

4.9. Interfaces en compuestos metal/cerámico.

Por naturaleza los materiales compuestos incluyen dos o más fases disímiles. Las características físicas y químicas de la matriz y del refuerzo, en conjunto con las condiciones de procesamiento determinan la naturaleza de la interfase que se desarrollará durante el procesamiento del material compuesto [13,112,113].

La importancia de la interfase en materiales compuestos engloba dos factores principales: 1) la interfase ocupa un área considerable en los compuestos, y 2) en general el refuerzo y la matriz formarán un sistema que no está en equilibrio termodinámico. Una interfase adherida fuertemente es un requisito para una buena estructura en un compuesto. La naturaleza y calidad de la interfase (morfología, composición química, resistencia y adhesión) son determinados por factores intrínsecos, tanto del material de refuerzo como de la matriz (composición química, cristalografía y contenido de defectos) así como también por factores extrínsecos (tiempo, temperatura, presión, atmósfera y otras variables relacionadas con la fabricación del material).

En los MMC's una cantidad moderada de interacciones químicas entre el refuerzo y la matriz mejoran la mojabilidad y la resistencia de la interfase. Interacciones químicas entre el refuerzo y la matriz pueden manifestarse en una gran variedad de formas, por ejemplo, interdifusión y segregación del soluto, disolución-precipitación, adsorción y formación de productos de reacción. Tales interacciones frecuentemente resultan en la formación de fases intermedias en no equilibrio durante la evolución de la interfase a una configuración más estable, debido a que las interfaces son termodinámicamente inestables y las transformaciones morfológicas y estructurales, continúan durante todo el proceso

de fabricación. Sin embargo, excesiva reacción química degrada el refuerzo y la resistencia del compuesto [112,113].

Para controlar lo extenso de la reacción interfacial, es práctico reducir el tiempo de procesamiento, recubrimientos metálicos y adición de elementos de aleación en la matriz [111].

4.10. Estabilidad de la interfase en los MMC's a alta temperatura.

Para describir la estabilidad de las interfases a alta temperatura en los MMC's, Metcalfe [114] describe una interfase como una región de composición química que cambia significativamente y que constituye la unión entre la matriz y el refuerzo, para la transferencia de carga en la estructura del compuesto. De acuerdo con Metcalfe los sistemas pueden dividirse en tres clases:

Clase I: donde la matriz y el refuerzo son mutuamente no reactivos e insolubles.

Clase II: donde la matriz y el refuerzo son solubles, pero forman compuestos (mutuamente no reactivos).

Clase III: donde el refuerzo y la matriz reaccionan para formar al menos un nuevo compuesto en la interfase.

Este sistema de clasificación es útil para describir la estabilidad termodinámica de las interfaces, porque cada clase está consistentemente en equilibrio termodinámico.

4.11. Energía de activación.

Arrhenius consideró que la energía de activación, E_a , representa la diferencia de energía entre los reactivos y las especies activadas, donde los complejos activados tienen una estructura intermedia entre los reactivos y productos [115]. Por tanto, la energía de activación de una reacción es la energía adicional que requieren las especies reactivas para formar los complejos activados de reacción. Puesto que las velocidades de reacción suelen aumentar con la temperatura, la

energía de activación siempre es positiva. La constante de velocidad puede expresarse en la forma de la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \exp[-E/RT] \quad (4.15)$$

La constante k , representa la impedancia con la que el proceso se desarrolla para alcanzar un nuevo arreglo termodinámico favorable en el estado sólido. El factor de frecuencia A , es proporcional al número de colisiones de las moléculas reactivas; incluye constantes que describen el estado inicial de la muestra, tales como factores de forma de las partículas, masa molecular, densidad, factores estequiométricos de reacción, superficie activa, así como factores debidos a la adsorción de gas en la superficie y presión. La energía de activación E_a , se relaciona con los procesos controlantes de la velocidad de reacción

4.11.1 Factores que afectan la energía de activación.

Las reacciones heterogéneas se caracterizan por tener una interfase entre las especies reactivas. La naturaleza de esta interfase es determinante en la cinética del proceso. Debido a que en las reacciones heterogéneas las moléculas reactivas son transferidas de una fase a otra, la velocidad de transferencia depende del área superficial de la interfase, por lo que las partículas finas reaccionan más rápido que las gruesas.

Otro aspecto importante es la velocidad del fluido, a baja velocidad el proceso es generalmente controlado por difusión, mientras que un proceso por control químico no depende de la velocidad del flujo del gas. El control por difusión se caracteriza por depender ligeramente de la temperatura, mientras que el control por reacción química depende fuertemente de la temperatura. Lo anterior se debe a la variación lineal del coeficiente de difusión con la temperatura, mientras que la constante de velocidad química varía exponencialmente con la misma.

La energía de activación que caracteriza un proceso controlado por difusión esta en el rango de 1 a 3 kcal/mol, mientras que para un proceso controlado

químicamente, la energía es usualmente mayor a 10 kcal/mol. Por lo general, a baja temperatura la velocidad de reacción química es mucho menor que la velocidad de difusión, por lo tanto se tiene un control químico. A temperaturas elevadas se acelera la velocidad de reacción química a tal grado que resulta mucho mayor que la velocidad de difusión, originando un control por difusión.

4.11.2. Evaluación de la energía de activación.

La forma más común de evaluar la energía de activación es el método de Arrhenius. La pendiente de la línea que resulta al graficar los valores del logaritmo de la constante de velocidad de reacción ($\ln k$) contra el inverso de la temperatura ($1/T$), nos da un valor para la energía de activación, E_a/R . De manera previa, los valores de k a las diferentes temperaturas de mojado e infiltración se obtienen de la pendiente que resulta de la curva longitud infiltrada o radio base de la gota contra el tiempo (t).

4.12. Periodo de incubación.

Una de las características más importantes que se aprecia en los perfiles de infiltración obtenidos es el periodo de incubación que se presenta antes de que la curva se estabilice en una forma parabólica. El perfil parabólico resultante es de acuerdo a la ecuación de Washburn (4.9). Este periodo de incubación se acentúa más a bajas temperaturas de infiltración y es el tiempo requerido para que el ángulo de contacto entre el cerámico y el metal fundido se estabilice, es decir, tenga un ángulo de contacto menor a 90° , para que proceda la infiltración. Además se cree que alguna reacción química esta involucrada con el proceso y por lo tanto el periodo de incubación en los perfiles de infiltración puede ser atribuido al efecto transitorio del ángulo de contacto entre el aluminio y el TiC sobre todo a bajas temperaturas.

CAPITULO V

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo, se hace una descripción de los materiales utilizados, procedimientos y técnicas empleadas en el desarrollo experimental, incluyendo la descripción de los equipos experimentales utilizados para las pruebas de mojabilidad e infiltración.

Para una mejor comprensión, el trabajo experimental se dividió en dos partes: 1) Mojabilidad y 2) Infiltración. La descripción detallada de estas dos técnicas experimentales será descrita más adelante.

5.1. Materiales.

El material de refuerzo empleado en la fabricación de los materiales compuestos, así como el material empleado en la fabricación de los substratos empleados en las pruebas de mojabilidad fue polvo de TiC (*H.C. Starck*, grado c.a.s.), el cual fue analizado a través de microscopía electrónica de barrido (MEB). La especificación de la composición química dada por el fabricante se muestra en la Tabla 5.1. A estos polvos se les evaluó el área superficial específica a través de la técnica BET (Brunauer, Emmett y Teller), así como el tamaño y distribución del tamaño de partícula usando un analizador centrífugo (*HORIBA CAPA-300*). El principio de funcionamiento de este equipo se basa en la sedimentación de las partículas en una fase líquida, y las mediciones se realizan usando un método de transmisión óptica.

Tabla 5.1. Composición química de los polvos de TiC usados

Ti	C(total)	C(libre)	O	N
79.7 %	19.26 %	0.1 %	0.49 %	0.04 %

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El material usado como matriz fue aleaciones binarias Al-Cu_x y Al-Mg_x tomando como referencia el aluminio puro y la aleación comercial Al-2024. La composición química del Al y de la aleación comercial se muestra en la Tabla 5.2. La composición química de las aleaciones binarias utilizadas en los procesos de mojado e infiltración se muestra en la Tabla 5.3.

Tabla 5.2. Análisis químico del Al y la aleación comercial Al-2024.

Aleación	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti
Al-puro	0.2	0.65	0.005	0.002	0.014	0.012	0.009	0.002	---
Al-2024	0.35	0.36	4.46	1.08	1.86	0.017	---	0.047	---

Las aleaciones binarias de aluminio fueron fabricadas en crisoles de grafito fundiendo aluminio de pureza comercial y adicionando Cu y Mg en los porcentajes requeridos. El aluminio de pureza comercial utilizado tiene menos de 1% de impurezas, donde las principales impurezas son Fe (0.65%) y Si (0.2%).

Tabla 5.3 Composición química de las aleaciones binarias utilizadas.

Al	%Cu (en peso)	%Mg (en peso)
	1	---
4	---	
8	---	
20	---	
33	---	
---	1	
	4	
	8	
	20	
	100	

5.2 Mojabilidad.

La Figura 5.1 muestra un diagrama de flujo del procedimiento experimental seguido para realizar las pruebas de mojabilidad.

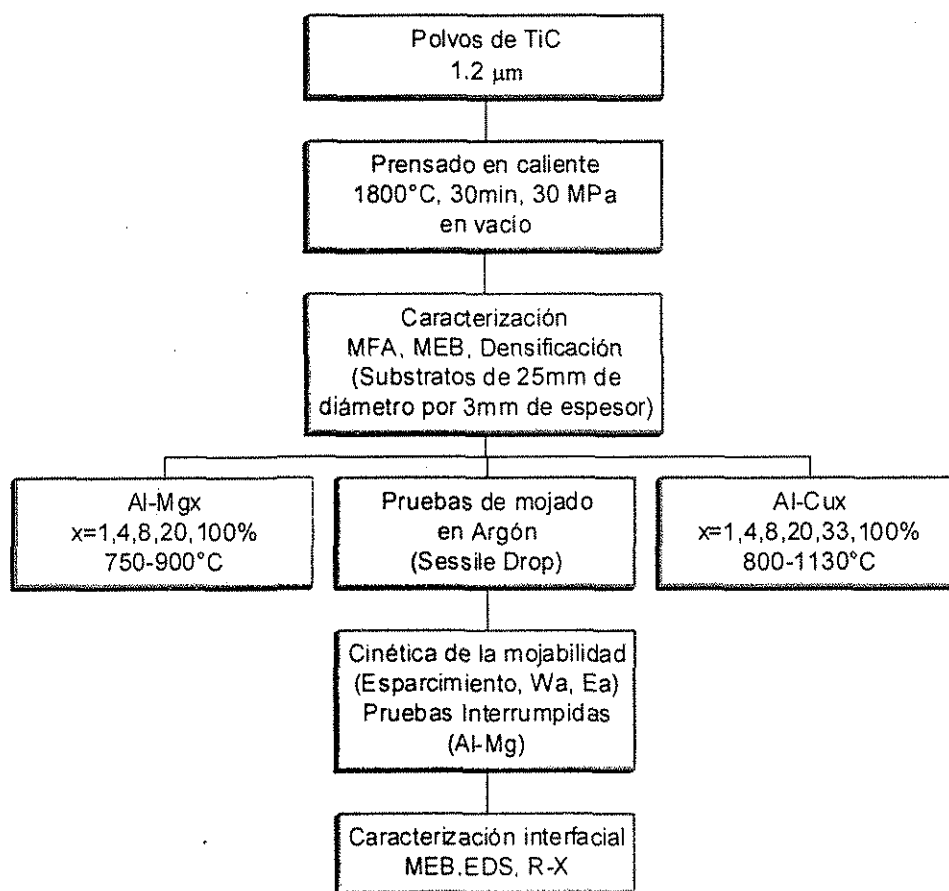


Figura 5.1 Procedimiento experimental usado para las pruebas de mojado.

5.2.1. Substratos.

Para poder llevar a cabo los experimentos de mojabilidad, fue necesario producir substratos con alto grado de densificación, para ello se utilizó el prensado en caliente a 1800 °C, durante 30 minutos y aplicando una carga de 30 Mpa en vacío, produciendo de esta manera discos de ~25 mm con espesor de ~3 mm. El Prensado en caliente es análogo a la sinterización, excepto que la presión y la temperatura son aplicados simultáneamente. El prensado en caliente frecuentemente es referido como presión de sinterización. La aplicación de la presión a la temperatura de sinterización acelera la cinética de densificación por el incremento de las fuerzas de contacto entre partículas y por el re-arreglo y posición de las partículas para mejorar el empaquetamiento.

La Figura 5.2 ilustra la prensa en caliente utilizada en la compactación en caliente de los substratos de TiC.

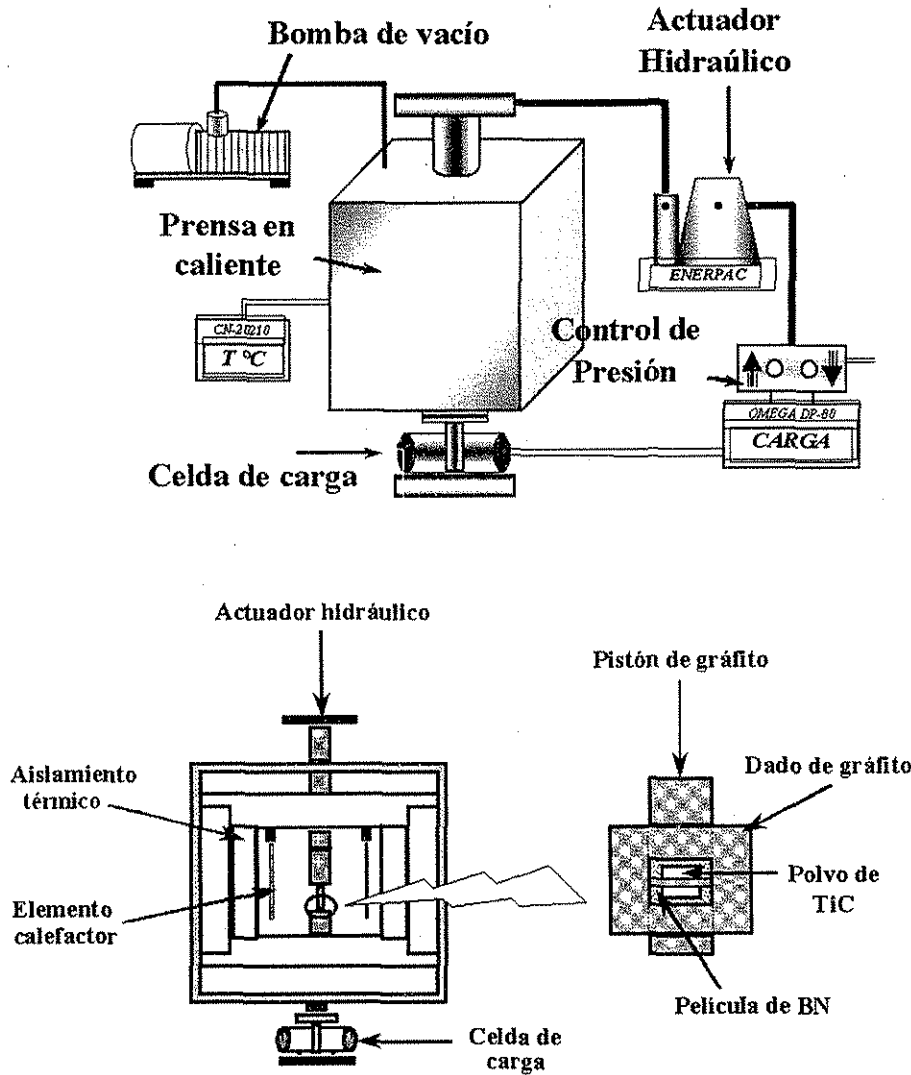


Figura 5.2. Esquema de la prensa en caliente utilizada para producir los substratos de TiC.

Se ha encontrado que la energía disponible para la densificación se incrementa hasta 20 veces por la aplicación de presión durante el sinterizado. El prensado en caliente posee varias ventajas como son:

- 1.- Reducir el tiempo de densificación.
- 2.- Reducir la temperatura de sinterización evitando el crecimiento de grano.
- 3.- Minimizar la porosidad residual.
- 4.- Obtener preformados con mejor resistencia.
- 5.- Generalmente no son requeridos los aditivos.

El grafito es el material más ampliamente usado para la fabricación de dados y pistones para el prensado en caliente, debido a que resiste altas temperaturas, su resistencia se incrementa con la temperatura y tiene bajo coeficiente de fricción. Además no reacciona con la mayoría de los materiales.

El prensado en caliente permite obtener substratos con densidades cercanas a la densidad teórica y obtener una estructura fina en el grano. También reduce el tiempo necesario para obtener una densificación completa. La mayor limitante del prensado en caliente es la forma de la pieza.

5.2.2. Medición de la densidad.

Debido a la naturaleza de los experimentos, estos exigen el usar cuerpos de cerámico altamente densificados, por lo que a los substratos producidos por prensado en caliente se les midió el porcentaje de densificación haciendo uso del principio de Arquímedes, para lo cual se siguió el procedimiento señalado por la norma ASTM C20-97 [116]. Obteniéndose densificaciones de 95-97% de TiC para todos los substratos producidos (Apéndice I).

Posteriormente los substratos fueron pulidos a espejo en una de sus caras para poder realizar las pruebas de mojado. Para facilitar el manejo de las muestras en el pulido, estas fueron montadas en resina epóxica. Todo el procedimiento fue llevado a cabo manualmente. En la primera etapa del pulido se hizo uso de un disco de diamante, posteriormente para el pulido final se empleo pasta de diamante de 15, 9 y 1 micra.

5.2.3. Microscopia de Fuerza Atómica y microscopia Electrónica de Barrido.

Con el propósito de caracterizar la rugosidad de los substratos pulidos a espejo se utilizó el microscopio de fuerza atómica (MFA). Los análisis se realizaron en dos muestras seleccionadas al azar, y se realizaron varios análisis para cada muestra. Previo a la caracterización por MFA, los substratos se limpiaron en un baño ultrasónico con agua des-ionizada, lavados con alcohol y secados con aire caliente.

Las muestras pulidas a espejo también fueron observadas a través del microscopio electrónico de barrido (MEB) marca Jeol JSM-840A, para ello los especímenes se metalizaron con una capa de Au-Pd con el propósito de incrementar la conductividad de los electrones en la superficie. También, los polvos utilizados en la fabricación de los substratos fueron observados a través del MEB.

5.3. Pruebas de mojabilidad.

5.3.1. Condiciones experimentales.

Las pruebas de mojado se realizaron empleando la técnica de la gota (*Sessile Drop*), en un rango de temperaturas de 800 a 1000°C, excepto para el cobre puro donde se utilizó una temperatura de 1100 y 1130°C, en todos los casos las pruebas se realizaron bajo una atmósfera inerte de argón.

5.3.2. Equipo Experimental.

El equipo experimental utilizado en los ensayos se muestra en la Figura 3.2. El equipo consta básicamente de 5 partes: 1) El sistema de vacío, el cual consta de una bomba rotatoria, una bomba de difusión y un filtro de alúmina activada, para evitar la contaminación de aceite proveniente de las bombas, 2) Un tubo de cuarzo, el cual esta sellado en un lado por una mirilla de cuarzo y conectado al sistema de vacío por el otro, durante las pruebas de mojado el tubo tiene una zona caliente y una zona fría, 3) Un horno de tubo, el cual fue calibrado por

largos períodos de tiempo con el fin de reportar temperaturas precisas, 4) Un dispositivo para mover el contenedor de la muestra de la zona fría a la zona caliente y viceversa, y 5) Una cámara fotográfica, la cual fue usada para grabar las imágenes de la gota y seguir su evolución a través del tiempo durante los ensayos.

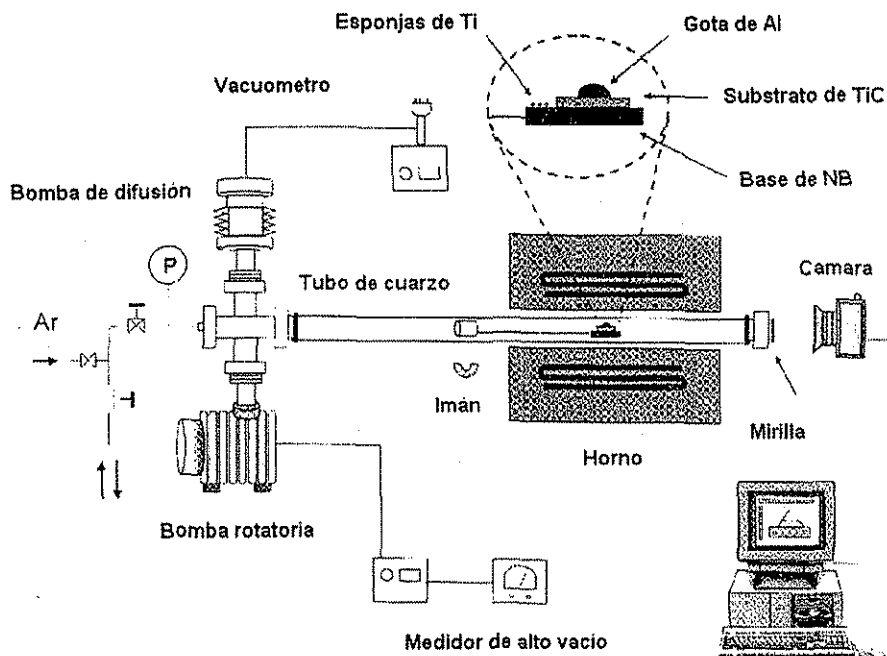


Figura 5.3 Arreglo experimental utilizado para realizar las pruebas de mojado.

5.3.3. Procedimiento.

Para realizar las pruebas de mojabilidad, de las aleaciones de aluminio se cortaron piezas de ~ 0.6 gr de forma cúbica. Estas piezas fueron pulidas en todas sus caras con el fin de minimizar la oxidación superficial. Para el pulido final de estas piezas se utilizó pasta de diamante de 1 micra, posteriormente fueron limpiadas con ácido fluorhídrico al 5% para el caso de las aleaciones Al-Mg y con hidróxido de magnesio para las aleaciones Al-Cu. Después se lavaron ultrasónicamente con acetona y secadas con aire caliente. Inmediatamente

después se colocó la pieza de la aleación de aluminio sobre el substrato de TiC en la zona fría del horno, a un lado de la muestra y en la zona caliente del tubo de cuarzo se colocaron esponjas de Ti con el propósito de reducir aún más la presión parcial de oxígeno durante los experimentos.

Al inicio de cada experimento, el substrato con la aleación de aluminio fue colocado en la zona fría del tubo, el sistema fue cerrado y evacuado. Cuando el sistema alcanzó un vacío de 2×10^{-3} mTorr, se inició el calentamiento del horno y una vez que la temperatura deseada se estabilizó y el sistema alcanzó un vacío de alrededor de 10^{-5} mTorr se llenó el sistema con argón hasta alcanzar una presión de 5 psi (34650 Pa), posteriormente la muestra fue deslizada a la zona caliente del horno usando un imán que mueve una pieza de fierro, la cual esta unida al contenedor de la muestra por medio de un alambre rígido. El comportamiento en el mojado fue seguido tomando fotografías de la gota líquida sobre el substrato a diferentes intervalos de tiempo. Una vez concluido el experimento, la muestra fue removida de la zona caliente de la misma manera que fue llevada a ella, con el fin de detener las interacciones en la interfase y minimizar reacciones adicionales durante el enfriamiento.

5.3.4. Medición del ángulo de contacto.

Para la medición del ángulo de contacto se utilizó un software (Corel Draw 8). Los ángulos fueron determinados por el ajuste de una tangente en la unión triple a partir de fotografías capturadas digitalmente por medio de un scanner. Se realizaron varias mediciones en ambos lados de la imagen de la gota a diferentes magnificaciones para obtener un valor promedio. Otros parámetros dimensionales como el diámetro de la base de la gota y la altura de la gota también fueron medidos, los cuales fueron utilizados para realizar los estudios cinéticos de la mojabilidad. Cabe señalar que algunos experimentos fueron repetidos para verificar su reproducibilidad.

5.3.5. Caracterización de las Interfases por MEB y rayos X.

Las gotas solidificadas sobre el substrato fueron seccionadas con una sierra de diamante en la dirección perpendicular a la cual fueron fotografiadas durante los experimentos. Para examinar las interfases las secciones fueron pulidas a espejo con pasta de diamante de $1\mu\text{m}$. Las muestras pulidas fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido (Jeol JSM-840A y Jeol JSM-6400 con microanalizador de energía dispersiva integrado) y por medio de microanálisis (JXA-8900L con microanalizador WD/EDS combinado). Así como también se hizo uso de difracción de rayos X para identificar algunas interfases entre el substrato de TiC y el aluminio.

5.4. Infiltración.

La Figura 5.4 muestra un diagrama de flujo del procedimiento experimental seguido para realizar las pruebas de infiltración. Para realizar la infiltración se hizo uso de un analizador termogravimétrico (TGA).

5.4.1. Refuerzo.

Como se mencionó anteriormente y al igual que para las pruebas de mojabilidad, para la fabricación de los materiales compuestos se partió de polvos de TiC como material de refuerzo. Los polvos de TiC fueron prensados uniaxialmente sin adición de ligantes.

5.4.2. Matriz.

El material usado como matriz fue aleaciones binarias Al-Cu y Al-Mg tomando como referencia el aluminio de pureza comercial. La composición química de éstas aleaciones comerciales se mostró en la Tabla 5.2.

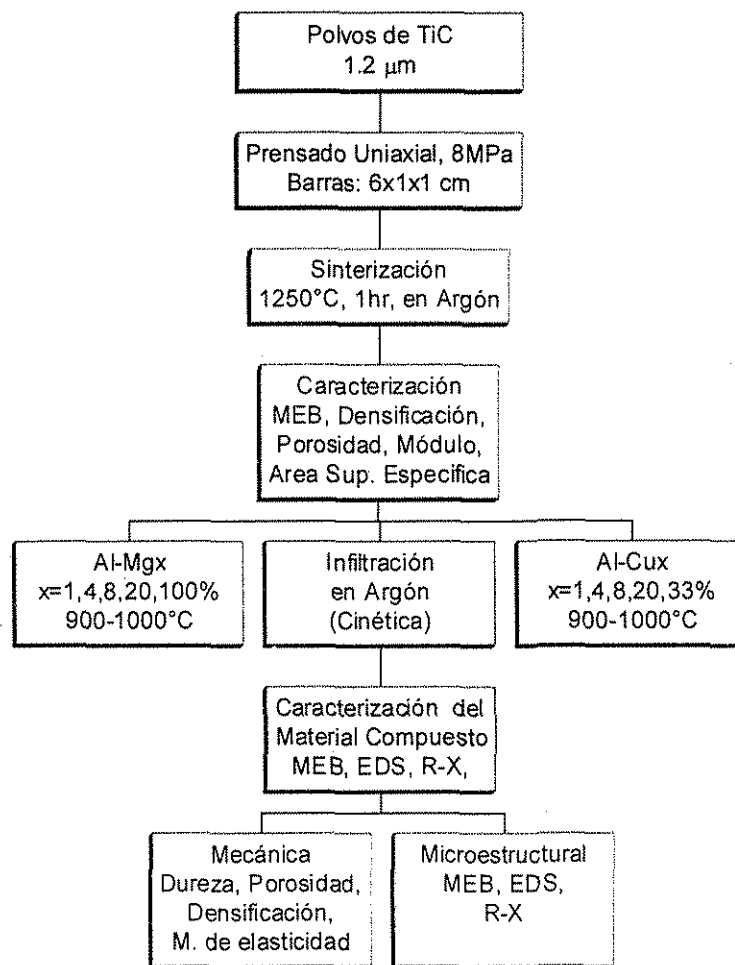


Figura 5.4 Procedimiento experimental empleado para la infiltración.

5.5. Fabricación de los compuestos.

5.5.1. Preformados.

Para llevar a cabo el estudio cinético de infiltración se partió de los polvos de TiC, los cuales fueron prensados uniaxialmente en un dado de forma rectangular (Figura 5.5) con una presión aplicada de 8 MPa, obteniendo preformados en verde con dimensiones aproximadas de $6.5 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$ los cuales fueron sinterizados a una temperatura de 1250°C por un tiempo de 1 hora en una atmósfera inerte de argón. A estos preformados se les evaluó la

densificación por medio del método de Arquímedes como se mencionó anteriormente. Además, también se les evaluó el área superficial específica mediante la técnica BET como se mencionó en la sección 5.1.

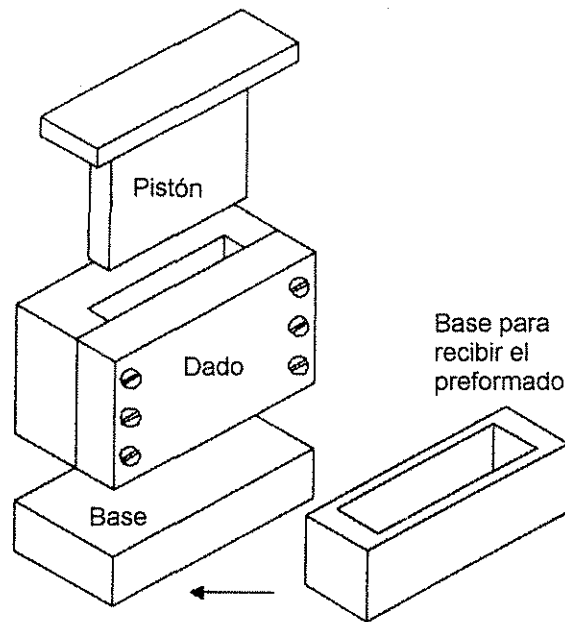


Figura 5.5 Dado empleado para el prensado de los preformados.

5.5.2. Equipo experimental.

El arreglo del sistema experimental empleado es el mostrado en la Figura 5.6 y esta integrado por: 1) una balanza con capacidad para 100 gr, precisión de 0.015% de 1 a 10 gr de incremento en peso en la balanza. 2) Un horno de tubo con velocidad máxima de calentamiento de 100°C/min y una precisión de $\pm 3^\circ\text{C}$ de temperatura ambiente hasta 1700°C. 3) Unidad de adquisición de datos, la cual esta interconectada con la termobalanza y 4) Una bomba de vacío, marca FELISA FE-1400 de desplazamiento de 25 Lt/min que esta conectada a la balanza y al tubo del horno.

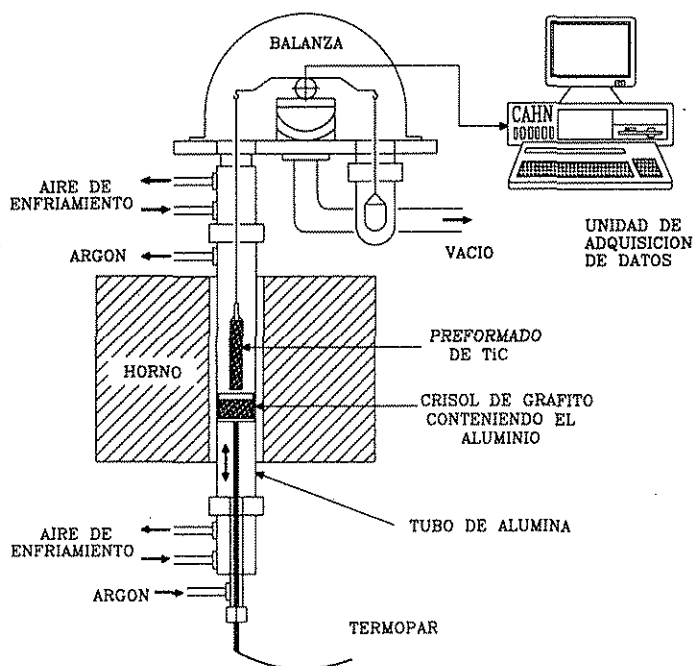


Figura 5.6 Sistema experimental empleado para realizar la infiltración.

5.5.3. Proceso de infiltración.

La infiltración de los preformados se realizó por la técnica de infiltración por capilaridad, es decir, sin el uso de una fuerza externa, empleando un analizador termogravimétrico (TGA) marca CAHN modelo TG-171 con flujo constante de aire de enfriamiento y bajo una atmósfera inerte de argón. Para realizar la infiltración inicialmente los preformados se suspenden de la balanza por medio de un alambre extensor de zafiro quedando el preformado en la zona caliente del horno, justo debajo del preformado se coloca el crisol de grafito conteniendo el aluminio. Una vez que se alcanzó la temperatura de infiltración se subió el crisol de grafito 1 cm aproximadamente, quedando parcialmente inmerso el preformado de TiC. Al contacto del preformado con el aluminio líquido se registra una caída en el peso debido a las fuerzas de empuje del aluminio líquido y pasado el tiempo necesario para que las fuerzas se estabilicen (Figura 3.4), comienza a registrarse la ganancia de peso en función del tiempo, estas lecturas fueron registradas en

intervalos de 4 segundos con el fin de obtener curvas representativas de los procesos de infiltración. Posteriormente para efectos de análisis, los valores de peso fueron convertidos a longitud infiltrada.

La infiltración se llevo a cabo a temperaturas de 900 y 1000°C para las aleaciones binarias Al-Cu y Al-Mg. Mientras que para el aluminio 2024 y aluminio de pureza comercial tomado como referencia la infiltración se llevó a cabo en un rango de temperaturas de 900 a 1100°C.

5.6. Caracterización microestructural.

5.6.1. Densidad y porosidad.

A los materiales compuestos infiltrados se les evaluó la densidad y porosidad por medio del método de Arquímedes como se mencionó en la sección 3.2.2. (Apéndice I). Se evaluaron cinco muestras para cada composición y temperatura, para obtener un valor promedio de la densidad. Previo a esto las muestras fueron completamente rectificadas para eliminar residuos de la infiltración.

5.6.2. Análisis por MEB.

La microestructura de los materiales compuestos fue examinada por medio de un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6400 con analizador de energía dispersiva integrado (EDS).

Secciones de los preformados sinterizados parcialmente, así como también del material compuesto fueron observadas por medio del microscopio electrónico de barrido (MEB). Para ser observadas al microscopio secciones de los materiales compuestos con diferente composición fueron pulidas a espejo con pasta de diamante de 1 micra.

5.6.3. Difracción de rayos X.

Por medio del uso de rayos X se identificaron las fases presentes en el material compuesto. Se hizo difracción de rayos X para muestras pulidas a espejo como para muestras en polvo de los compuestos.

Muestras de los materiales compuestos con diferentes contenidos de cobre y magnesio fueron analizadas por medio de difracción de rayos X por medio de un difractor SIEMENS D5000.

5.7. Caracterización mecánica.

5.7.1. Dureza.

Muestras de los materiales compuestos con diferentes contenidos de Cu y Mg se les evaluó la dureza usando un indentador Vickers aplicando una carga de 50 kg. Para realizar la prueba de dureza Vickers, se utilizó una prensa de operación manual con un marcador piramidal de diamante con un ángulo de 136° entre caras. La longitud de la diagonal es medida por medio de un microscopio equipado con un micrómetro. Por lo general, hay tablas para convertir las lecturas de la diagonal medida a un valor de dureza, o bien, por medio de la siguiente fórmula:

$$H_v = \frac{1.854Q}{d^2} \quad (5.1)$$

donde Q es la carga aplicada en kg y d la longitud de la diagonal de la impresión en mm.

5.7.2. Módulo de elasticidad.

El modulo de elasticidad de los preformados y de los materiales compuestos se midió por medio de un equipo de ensayos no destructivos (GrindoSonic-Lemmens MK-5i). Previamente las barras infiltradas fueron rectificadas para obtener caras paralelas y quitar los excesos e aluminio y suciedad si es que existía. El principio de funcionamiento de este equipo se basa en la medición de

la amplitud de la frecuencia natural debido a la vibración del material producida por un ligero golpe de un pequeño martillo que se da al material de prueba. Las lecturas son procesadas por medio de un software EMOD Ver. 9.15 obteniéndose el valor del módulo elástico del material. Así el módulo es calculado directamente de la siguiente ecuación:

$$E = 1.6067 \frac{L^3 \cdot m \cdot f^2}{D^4} \quad (5.2)$$

donde m es la masa del espécimen en gramos, L es la longitud de la barra en mm, D es el diámetro de una sección circular de la muestra en mm, y f es la frecuencia. Un promedio de cinco especímenes para cada condición experimental fueron medidos.

CAPITULO VI ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

En el presente capítulo se lleva a cabo el análisis y discusión de resultados de los procesos de mojabilidad e infiltración, para tal efecto, al igual como se mencionó en el procedimiento experimental, para una mejor comprensión se trataran por separado ambos procesos.

6.1. Materiales.

El material de refuerzo empleado en la fabricación de los materiales compuestos, así como el material empleado en la fabricación de los substratos empleados en las pruebas de mojabilidad fue polvo de TiC (*H.C. Starck*, grado c.a.s.), el cual fue analizado a través de microscopia electrónica de barrido (MEB). La figura 6.1 muestra la morfología de este cerámico. Se puede observar la forma irregular de los polvos, además la diferencia en el tamaño de partícula. El tamaño promedio de partícula fue de $1.2 \mu\text{m}$, con una distribución del tamaño de partícula variable, como se muestra en la gráfica de la Figura 6.2. El área superficial específica de los polvos fue de $2.171 \text{ m}^2/\text{gr}$. La forma y distribución de tamaño de los polvos permitió compactar los preformados y substratos sin la adición de ligantes.

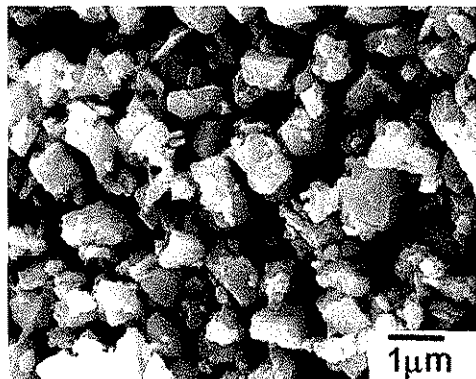


Figura 6.1 Polvos de TiC.

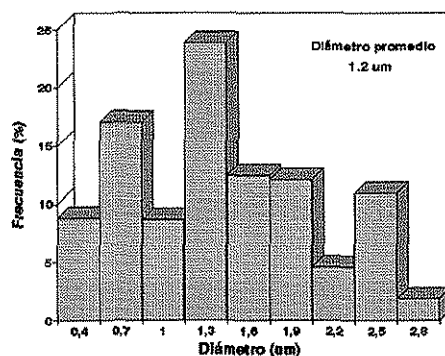


Figura 6.2 Distribución del tamaño de partícula de los polvos de TiC.

Las aleaciones binarias Al-Cu y Al-Mg fueron fabricadas en crisoles de grafito fundiendo aluminio de pureza comercial y adicionando porcentajes de 1,4,8,20 y 33% en peso de cobre y porcentajes de 1,4,8 y 20% de Mg.

6.2. Mojabilidad.

6.2.1. Caracterización de los substratos.

Una vez que se fabricaron los substratos se les evaluó la densificación siguiendo el procedimiento de la norma ASTM C20-97 [116], obteniendo una densidad teórica de 95-97% (Apéndice I) para todos los substratos usados. Debido a que la naturaleza de las pruebas de mojado exigen substratos altamente densificados con un factor de rugosidad no mayor de 10 nm para reducir los efectos de histéresis. Posteriormente estos substratos fueron pulidos a espejo (Figura 6.3a). Con el objeto de saber el factor de rugosidad de las muestras se realizó la evaluación a varias muestras seleccionadas al azar por medio de microscopia de fuerza atómica (Figura 6.3b). Obteniéndose valores promedio de 2.8 nm, el cual esta dentro del rango permisible que se reporta en la literatura para reducir efectos de histéresis.

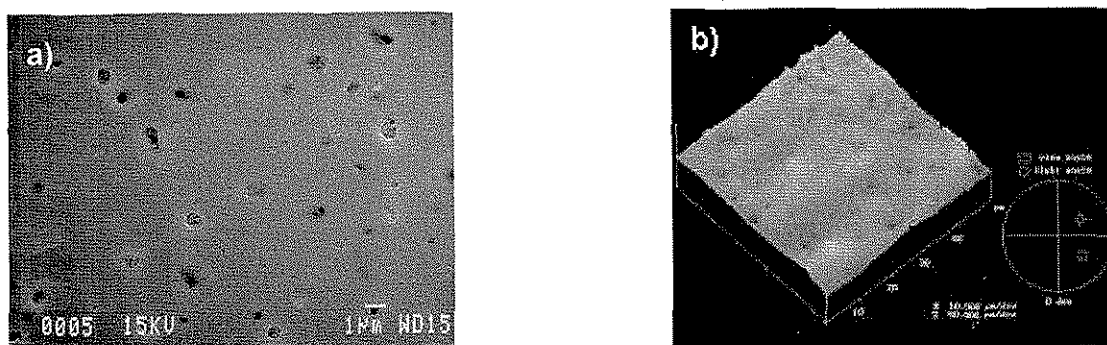


Figura 6.3 Imágenes de la superficie pulida de los substratos.
a) por MEB y electrones secundarios, b) por MFA.

De la figura 6.3a podemos observar que los substratos fabricados están altamente densificados y que la porosidad residual esta compuesta principalmente por poros cerrados con menos de 1 µm de tamaño.

Previamente se mencionó la importancia y el papel que tiene la rugosidad de los substratos en los estudios de mojado. Considerando este factor la superficie pulida de los substratos fue caracterizada por MFA. Los resultados obtenidos del análisis de rugosidad, rugosidad media, altura máxima, área superficial y la diferencia del área superficial se muestran en la Tabla 6.1.

El factor de rugosidad r , fue calculado a partir de las áreas superficiales como lo indica la ecuación propuesta por Wenzel:

$$\cos \phi = (A_r/A_a) \cos \theta \tag{6.1}$$

donde ϕ es el ángulo de contacto aparente medido, el cual es afectado por la rugosidad, A_r y A_a son el área real y aparente respectivamente y θ es el ángulo de contacto real.

Tabla 6.1 Resultados obtenidos por MFA del análisis de rugosidad.

Rugosidad media (Ra), nm	Altura máxima (R _{max}), nm	Area superficial (μm) ²	Dif. Del área superficial	Factor de rugosidad (r)
2.361	197.36	938.28	0.035 %	1.00035
2.323	84.951	795.48	0.013 %	1.00013
2.069	152.77	680.26	0.022 %	1.00022
2.532	202.45	1066.2	0.036 %	1.00036
2.352	127.81	955.61	0.021 %	1.00021
2.266	129.08	958.22	0.017 %	1.00017

Aplicando la ecuación de Wenzel consideremos los siguientes dos casos:

	Si $r = 1.00035$	Si $r = 1.1$
Para $\theta = 136^\circ$	$\phi = 136.02^\circ$	$\phi = 142.30^\circ$
Para $\theta = 54^\circ$	$\phi = 53.98^\circ$	$\phi = 49.71^\circ$

Analizando ambos casos podemos observar que si $r = 1.00035$ la diferencia en el ángulo sera de 0.02° , y cuando $r = 1.1$ la diferencia será de 6.3° para un ángulo de 136° .

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

Analizando estos valores podemos decir que si la superficie es muy rugosa se registrará un ángulo de contacto inferior al valor real si $\theta < 90^\circ$, en tanto que se miden ángulos de contacto mayores al real si $\theta > 90^\circ$. Además es evidente que al incrementarse la rugosidad, la diferencia entre el ángulo medido (ϕ) y el ángulo real (θ) aumenta, ya que también el factor de rugosidad (r) se incrementa.

Considerando los valores del factor de rugosidad mostrados en la tabla 6.1 los efectos de histéresis causados por la rugosidad son minimizados.

6.3. Pruebas de mojabilidad.

6.3.1. Aluminio y magnesio puro.

Después de haber obtenido los substratos y de ser pulidos a espejo se procedió a realizar los ensayos de mojabilidad. Durante las pruebas de mojado se tomaron fotografías de la gota líquida sobre el substrato sólido a diferentes intervalos de tiempo. Siguiendo la secuencia de la evolución de la forma de la gota durante las pruebas de mojado a través del tiempo, podemos apreciar el cambio en la morfología de la gota y por consiguiente el cambio en el ángulo de contacto. La Figura 6.4 muestra en forma grafica el ángulo de contacto en función del tiempo y el esparcimiento de la gota obtenido a través del radio en la base de la gota para el sistema Al/TiC.

Estas curvas generalmente exhiben dos áreas de variación del ángulo de contacto con respecto del tiempo. La primera caracterizada por una pronunciada caída en el ángulo de contacto y la segunda donde el ángulo de contacto alcanza un valor casi constante dependiendo de la temperatura.

Si analizamos estas curvas en escala logarítmica como se muestra en la Figura 6.5a observamos que el ángulo de contacto progresa a través de varias fases de manera similar a otros sistemas reportados en la literatura [117,118,119,120].

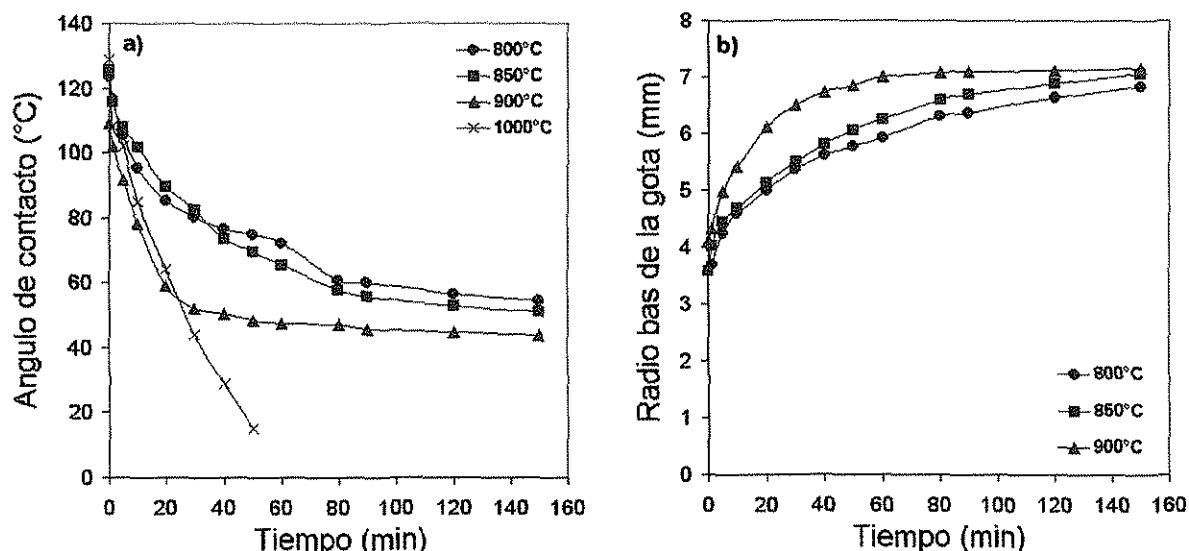


Figura 6.4 Variación del ángulo de contacto y el radio base de la gota con el tiempo para el sistema Al/TiC.

Estas curvas exhiben tres áreas de variación del ángulo de contacto con respecto al tiempo, la primera o fase inicial donde θ decrece ligeramente con el tiempo, es la etapa de desoxidación del Al. La segunda etapa donde θ decrece rápidamente donde generalmente se presenta una reacción química, y la tercera etapa donde el valor de θ está casi en equilibrio o constante. Buena mojabilidad fue observada en todas las temperaturas estudiadas. El radio base de la gota se incrementa con el tiempo en forma similar que el ángulo de contacto decrece con el tiempo hasta alcanzar un valor casi constante.

Después del proceso de des-oxidación cuando el aluminio entra en contacto con la superficie del TiC, el esparcimiento de la gota es función de la reacción química en la interfase. El ángulo de contacto decrece a una velocidad de $\sim 2.3^\circ/\text{min}$ a la temperatura de 900°C bajo una atmósfera inerte de argón. Cabe señalar que después de más de 2 horas el ángulo de contacto no alcanza valores estables, por lo que muestra un comportamiento dinámico característico de sistemas que no se encuentran en equilibrio, y que son conducidos por una reacción química en la interfase, lo cual disminuye la tensión interfacial sólido/líquido y conduce a la disminución del ángulo de contacto.

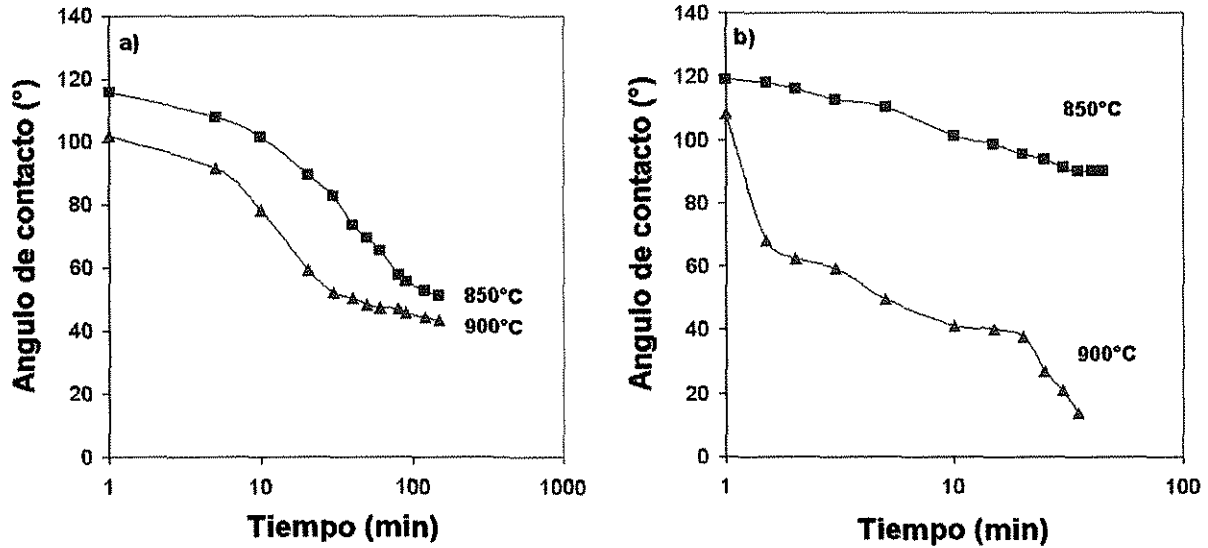


Figura 6.5 Mojabilidad del TiC por el Al a 900°C en argón, con el tiempo en escala logarítmica, a)Al/TiC y b)Mg/TiC.

Por otro lado, en sistemas no reactivos como es el caso de Mg/TiC la mojabilidad se lleva a cabo como resultado del equilibrio químico del metal líquido en función de la tensión superficial y de la saturación mutua de las valencias libres de las superficies en contacto. Por otro lado, el Mg tiene una tendencia a oxidarse más fácilmente que el Al, por lo tanto es de esperarse que una oxidación mayor que en el caso de Al puro, pero quizás la excesiva evaporación del Mg y la tensión superficial mucho más baja que la del Al puro sea la causa de que se tenga una mejor mojabilidad. En la Figura 6.6 se muestra la variación del ángulo de contacto y el esparcimiento del radio base de la gota en función del tiempo. Donde se observa que mientras el ángulo de contacto decrece el radio de la base de la gota se incrementa y la altura de la gota disminuye.

Es evidente un comportamiento de no mojado a temperaturas de 800 y 850°C, pero al incrementar la temperatura a 900°C una transición de no mojado a mojado se da espontáneamente y en tiempos de menos de 40 minutos tenemos ángulos de contacto de aproximadamente 15°.

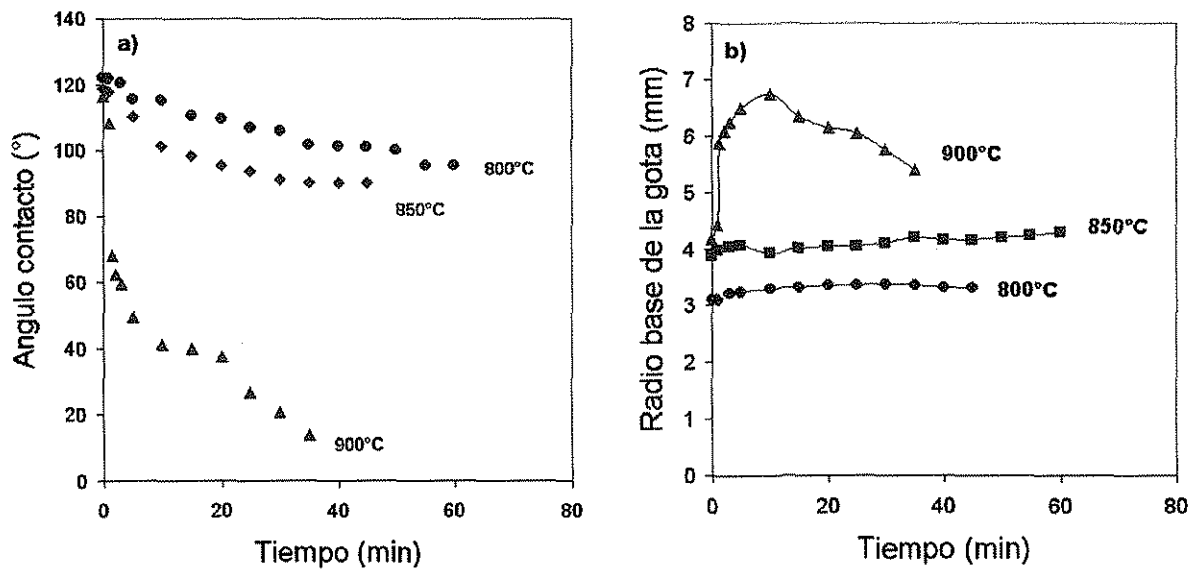


Figura 6.6 Variación del ángulo de contacto y el radio base de la gota con el tiempo para el sistema Mg/TiC.

En este tipo de sistemas no reactivos es muy difícil alcanzar el equilibrio debido a la excesiva evaporación del Mg. Lo cual se vio reflejado en el esparcimiento de la gota a la temperatura de 900°C donde se observa que en unos cuantos minutos el radio de la gota alcanza un valor máximo y después comienza a decrecer. Cabe señalar que las pruebas de mojado con Mg puro fueron mucho más cortas que con Al puro, debido a la dificultad que se presenta para mantener el equilibrio de la forma de la gota ya que después de cierto tiempo (aproximadamente 30 min) la superficie de la gota comienza a ser plana y el esparcimiento de la gota se da en retroceso debido a la evaporación de Mg. Para ayudar a evitar la evaporación del Mg se colocó una pequeña pieza extra de Mg en la zona caliente del tubo antes de introducir la muestra a la zona caliente del horno para ayudar a absorber el oxígeno presente y saturar la atmósfera con vapor de Mg.

Para el sistema Mg/TiC cuando se grafica en forma logarítmica como se muestra en la Figura 6.5b se observa un comportamiento en cierta forma similar al presentado por el sistema Al/TiC. Primeramente, a 850°C observamos que la variación del ángulo de contacto progresa a través del tiempo en tres etapas, 1)

donde θ inicialmente decrece muy lentamente, en esta etapa se lleva a cabo la oxidación del Mg para dar paso a la formación del MgO en la superficie de la gota, 2) θ comienza decrecer de forma más rápida hasta un valor aproximado de 90° , en esta etapa comienza a establecerse el equilibrio químico entre ambas fases debido a la tensión superficial del Mg y la evaporación del Mg y 3) donde θ tiende a tomar un valor de casi equilibrio o constante.

Si analizamos el comportamiento de mojado a 900°C observamos que el proceso de mojado progresa a través de tres etapas, cuyo significado es diferente al presentado por los sistemas Mg/TiC a 850°C y Al/TiC a 850 y 900°C . Para este caso θ en su primera etapa o fase inicial decrece espontánea y rápidamente hasta alcanzar un valor aproximado de 60° , debido a las condiciones de temperatura y tensión superficial del Mg principalmente, que tienen un mayor influencia que la oxidación del Mg. En la segunda etapa θ decrece más lentamente hasta un valor aproximado de 40° , donde entran en juego el mojado del TiC debido al flujo viscoso del Mg y la evaporación del Mg. Finalmente en la tercera etapa, a diferencia de los otros sistemas θ no tiende a alcanzar valores de equilibrio sino que continua decreciendo en forma similar a la primera etapa, debido a la excesiva evaporación del Mg a esta temperatura. Lo cual puede ser observado y relacionado más claramente si observamos la grafica de la Figura 6.6b a 900°C , donde después de un cierto periodo de tiempo el radio base de la gota comienza a decrecer, lo cual indica que el periodo de mojado verdadero ha terminado y lo que pasa después de aquí esta grandemente influenciado por la evaporación del Mg. Por lo que podríamos decir que el ángulo final de mojado para el sistema Mg/TiC es $\sim 40^\circ$.

En los diferentes sistemas metal/cerámico es común identificar un cambio de no mojado a mojado con el incremento de la temperatura. Esta transición de no mojado a mojado es un parámetro que se usa como referencia al procesar materiales compuestos por las diferentes técnicas en estado líquido. Cabe señalar que poca investigación se a llevado a cabo en la mojabilidad de cerámicos

por el Mg puro, en la mayoría de los casos se han utilizado aleaciones Al-Mg. Uno de los estudios más recientes sobre la mojabilidad empleando Mg puro han sido realizados por Shi *et al.* [121] donde estudiaron la mojabilidad del C y AlN por Mg puro a la temperatura de 700°C. Encontraron que el AlN no es mojado a esta temperatura por el Mg. Sin embargo, buena mojabilidad fue observada para el sistema Mg/C.

En sistemas donde el ángulo de contacto en equilibrio es 0°, el balance de las tres tensiones interfaciales es:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta_e \quad (6.2)$$

expresión derivada de la ecuación de Young. Cuando el ángulo de contacto es θ es este sistema, la fuerza que gobierna el mojado (F) y que causa que el sistema alcance el equilibrio esta expresada por:

$$F = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \cos \theta \quad (6.3)$$

$$F = \gamma_{LV} (\cos \theta_e - \cos \theta) \quad (6.4)$$

Cuando el ángulo de contacto es 0° en un sistema cuyo ángulo de contacto en equilibrio es 0°, la fuerza que gobierna el mojado (F) esta expresada por la ecuación:

$$F = \gamma_{LV} (1 - \cos \theta) \quad (6.5)$$

A medida que el ángulo de contacto decrece, la fuerza que gobierna el mojado también decrece como se muestra en la Figura 6.7.

En el caso de la mojabilidad del aluminio puro sobre TiC se ha realizado poco trabajo. En el año 1970 Rhee [89] reporta que la mojabilidad del TiC por el aluminio ocurre a temperaturas arriba de 750°C después de 30 minutos. Por otro lado, Kononenko *et al.* [90] encontraron una transición de no mojado a mojado a 1050°C. Mas recientemente Muscat *et al.* [26] observaron esta transición arriba de 860°C; sin embargo, el ángulo de contacto no se estabiliza aún después de largos periodos de tiempo, indicando un comportamiento dinámico del mojado.

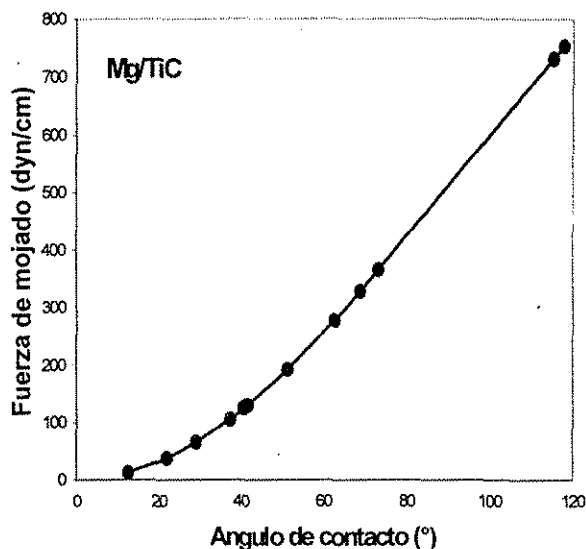


Figura 6.7 Relación entre el ángulo de contacto y la fuerza que controla el mojado para el sistema Mg/TiC a 900°C.

En el presente trabajo los resultados obtenidos se asemejan más a los obtenidos por Rhee[89]. En este trabajo encontramos que aún a temperaturas tan bajas como 800°C se obtiene una buena mojabilidad, por lo que una transición de no mojado a mojado está por debajo de los 800°C.

Estas discrepancias en los resultados están directamente relacionados con la forma de preparación de los sustratos y el aluminio empleado en las pruebas, debido a que esto afecta en gran medida la oxidación del aluminio que es la que determinará si el aluminio moja de una u otra forma, es decir, más rápido o más lento. Además, otro parámetro que influye notablemente en el grado de mojado es la estequiometría del cerámico, Frumin *et al* [91] encontraron que decreciendo el valor de x en la estequiometría del TiC_x a valores sub-estequiométricos, una transición de no mojado a mojado ocurre entre 800 y 1000°C con la formación de una capa interfacial de Al_4C_3 y $TiAl_3$.

Este tipo de transiciones de no mojado a mojado también fue observado en otros sistemas Al/cerámico y es comúnmente asociado con el rompimiento de la capa de óxido de aluminio que cubre el aluminio líquido, lo cual inhibe un

contacto real entre el metal y el cerámico [91,93,122].

Una transición de no mojado a mojado se lleva a cabo ente 850 y 900°C para el sistema Mg/TiC y para el sistema Al/TiC la temperatura de transición esta por debajo de los 800°C. Presentándose un buen grado de mojabilidad a esta temperatura. En la Figura 6.8 se muestra el ángulo de contacto en función de la temperatura después de un tiempo de 15 y 30 minutos.

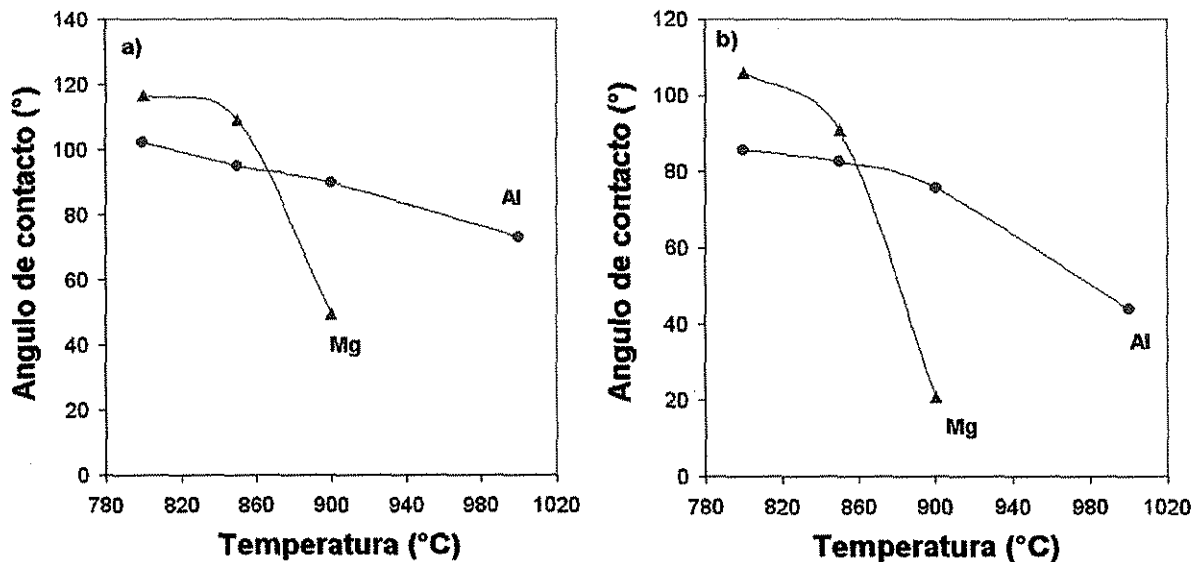


Figura 6.8 Mojabilidad del TiC por el Al y Mg en función de la temperatura: a) después de 15 min y b) después de 30 min.

La temperatura de transición de no mojado a mojado se puede considerar relativamente baja comparada con la de otros sistemas como el Al/Al₂O₃, [122,123], Al/AlN [124] y el Al/SiC [125] donde se reportan temperaturas superiores a los 900°C.

Para realizar un estudio cinético del proceso de mojado en estos sistemas se consideran parámetros como el radio de la base de la gota, altura de la gota, temperatura y tiempo. Considerando algunos de estos parámetros es posible realizar una estimación de la energía de activación considerando la parte lineal del radio de la base de la gota contra el tiempo.

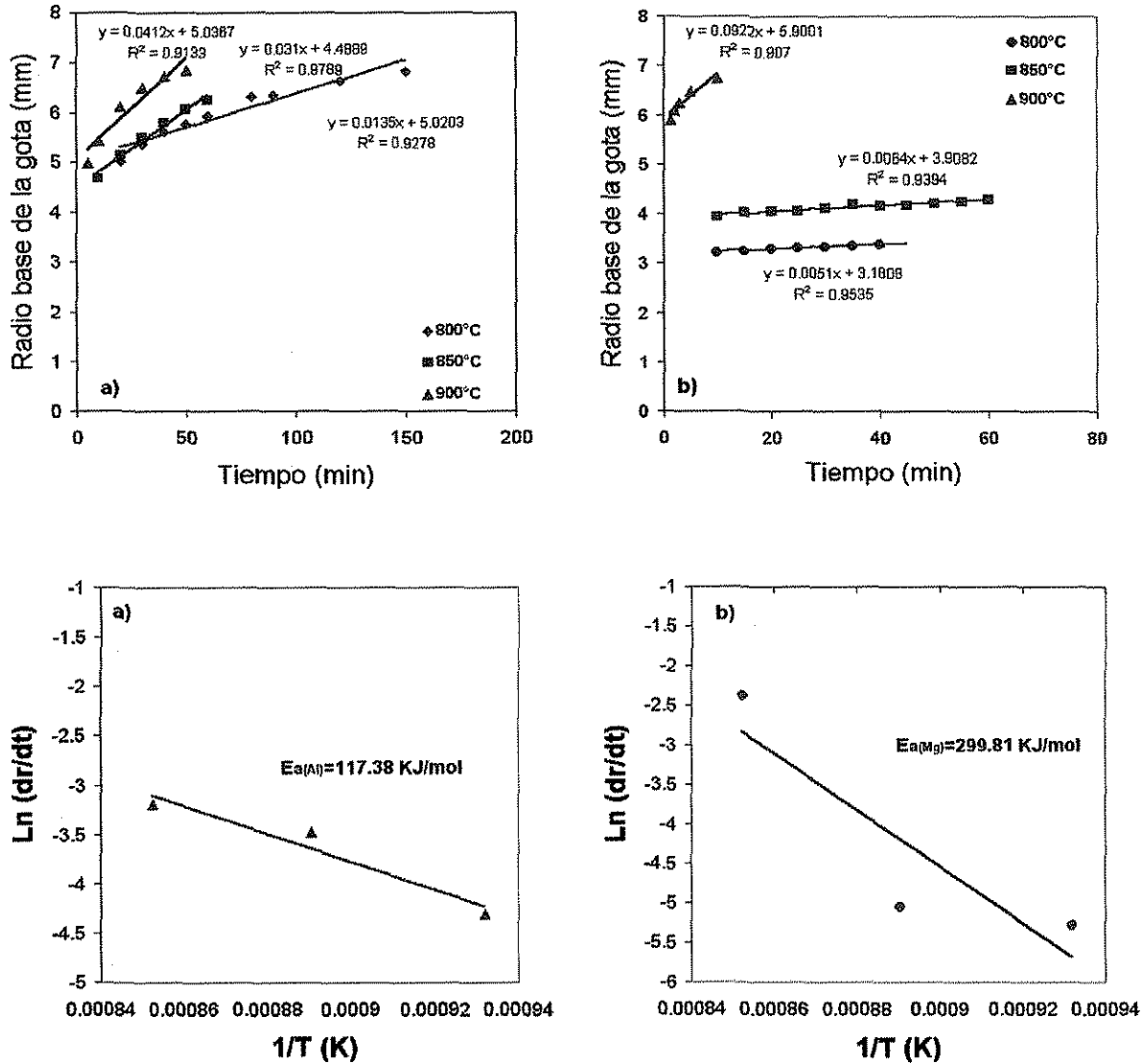


Figura 6.9 Grafica de Arrhenius para obtener la Energía de activación.
 a) sistema Al/TiC, b) sistema Mg/TiC.

De la regresión lineal de estos datos se calcula la velocidad de esparcimiento (dr/dt) para cada temperatura y graficando el Ln (dr/dt) vs 1/T se obtiene la gráfica de Arrhenius mostrada en la Figura 6.9.

La energía de activación calculada de la pendiente fue de 117.38 y 299.81 KJ/mol para el sistema Al/TiC y Mg/TiC, respectivamente. El alto valor de energía de activación evaluado del esparcimiento de la gota para el aluminio puro indica

que el proceso no es controlado por la disminución de la viscosidad del aluminio fundido o por algún proceso de auto-difusión, ya que los valores de energía de activación para tales procesos es mucho más pequeña, por ejemplo, se ha reportado que la energía de activación para flujo viscoso del aluminio es de 8.4 KJ/mol [126].

Es bien establecido que los procesos físicos como el flujo viscoso de los líquidos o adsorción física usualmente requieren de una energía de activación menor de 80 KJ/mol, mientras que los procesos químicos como la vaporización, quimisorción o reacciones en estado sólido requieren de energías de activación mucho más altas. Por lo tanto, es evidente que el proceso de esparcimiento de la gota es controlado por una reacción química en la interfase sólido/líquido como se verá más adelante en el análisis interfacial.

6.3.2 Oxidación del aluminio.

La formación del compuesto gaseoso Al_2O se considera tiene un papel fundamental en el rompimiento de la capa de Al_2O_3 que cubre la gota de aluminio. Laurent *et al.* [122] señalan que el mecanismo más probable para la desaparición de la capa de óxido podría ser la disociación del óxido de aluminio por el aluminio líquido, involucrando la formación del $Al_2O_{(g)}$, lo cual dependerá de la temperatura y tiempo que se encuentren en contacto el cerámico con el metal líquido.

Como se encuentra reportado en la literatura [93] una transición de no mojado a mojado es típica cuando la temperatura cambia de 900 a 1000°C para el aluminio y sus aleaciones con diversos cerámicos. Así mismo, este comportamiento lo han atribuido varios investigadores al rompimiento y a la evaporación disociativa de la capa de óxido de aluminio que envuelve la gota líquida de aluminio [127,128,129].

Brewer *et al.* [127] propusieron mediante un estudio termodinámico que cuando el Al_2O_3 es calentado con aluminio, se forma el óxido gaseoso Al_2O . Por otro lado, Brennan y Pask [128] sugirieron que la desaparición de la capa de

óxido observada a 870°C puede ser atribuida a un agudo incremento en la solubilidad del óxido de aluminio originado por una transformación estructural de la delgada capa [129], pero posteriormente Eustathopoulos *et al.* [84] descartaron que ese sea el único fenómeno responsable del proceso.

Debido al papel que juega la capa de óxido sobre el aluminio líquido es necesario establecer las condiciones termodinámicas. Primero consideraremos las condiciones a las cuales se oxida el aluminio:



$$\Delta G^\circ = -3384270 + 662.88 T \text{ (J)}$$

Si asumimos que la actividad del Al y de la Al_2O_3 es igual a uno, podemos calcular la presión parcial del oxígeno (P_{O_2}) como se muestra en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2 Presión parcial de oxígeno calculada de acuerdo a la ecuación (6.6).

TEMPERATURA (K)	$K_{Eq.}$	P_{O_2} (Pa)
1073	1.234×10^{130}	4.845×10^{-39}
1173	1.101×10^{116}	2.311×10^{-34}
1273	1.611×10^{104}	2.017×10^{-30}
1373	1.271×10^{94}	4.668×10^{-27}

* La constante de equilibrio se obtuvo del paquete termodinámico HSC [130].

Ya que estas presiones tan bajas no pueden obtenerse fácilmente, evitar la oxidación del aluminio es muy difícil. Sin embargo, la formación de $Al_2O_{(g)}$ a altas temperaturas toma mayor importancia que a bajas temperaturas [119] como lo muestra la siguiente ecuación:



$$\Delta G^\circ = -341410 - 98.74 T \text{ (J)}$$

De acuerdo a la termodinámica la ecuación anterior es factible de ocurrir, pero si consideramos la ecuación (6.6) ocurrirá primero que la ecuación (6.7). Combinando las ecuaciones (6.6) y (6.7) podemos obtener:



$$\Delta G^\circ = -1521430 - 380.81 T \text{ (J)}$$

Asumiendo que la presión parcial del O_2 y del Al_2O son iguales, la presión parcial de equilibrio calculada es la mostrada en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3 Presión parcial de oxígeno y Al_2O en equilibrio usando la ecuación (6.8)

TEMPERATURA (K)	$K_{\text{Eq.}}$	$P_{\text{O}_2} = P_{\text{Al}_2\text{O}}(\text{Pa})$
1073	7.57×10^{-55}	6.234×10^{-23}
1173	1.64×10^{-48}	9.176×10^{-20}
1273	3.53×10^{-43}	4.257×10^{-17}
1373	1.23×10^{-38}	7.947×10^{-15}

* La constante de equilibrio se obtuvo del paquete termodinámico HSC [130].

Aun la presión parcial del oxígeno obtenida con esta ecuación sería muy difícil de obtener. Considerando que la gota líquida de aluminio esta envuelta al inicio por una delgada capa de óxido de aluminio, que inhibe la interfase Al/TiC, y que eventualmente esta capa es consumida por la reacción:



$$\Delta G^\circ = 1180020 - 479.55 T \text{ (J)}$$

Usando esta ecuación, la presión parcial de equilibrio es calculada como se muestra en la Tabla 6.4.

Tabla 6.4 Presión parcial en equilibrio para el Al_2O usando la ecuación (6.9).

TEMPERATURA (K)	$K_{\text{Eq.}}$	$P_{\text{Al}_2\text{O}}(\text{Pa})$
1073	5.359×10^{-33}	1.773×10^{-6}
1173	4.924×10^{-28}	8.002×10^{-5}
1273	7.092×10^{-24}	1.947×10^{-3}
1373	2.409×10^{-20}	2.926×10^{-2}

* La constante de equilibrio se obtuvo del paquete termodinámico HSC [130].

Las presiones parciales obtenidas con la ecuación (6.9) son más factibles de obtener sobre todo en equipos de alto vacío. Pero de acuerdo a las

consideraciones termodinámicas la ecuación (6.9) no es factible de ocurrir. Como el aluminio generalmente está cubierto por una capa de óxido, el $\text{Al}_2\text{O}_{(g)}$ no puede vaporizar fácilmente. No obstante, cuando una parte de la película de óxido es removida, el $\text{Al}_2\text{O}_{(g)}$ puede vaporizarse fácilmente y el Al_2O_3 es consumido por la reacción de evaporación disociativa (Ec. 6.9). Por lo tanto, es muy importante que la capa de óxido original sea removida y se tenga una interfase real entre el metal fundido y la superficie cerámica.

Para que esta reacción se lleve a cabo, debe asumirse que la capa de óxido que cubre el aluminio sea muy fina para que pueda vaporizar el $\text{Al}_2\text{O}_{(g)}$, y que no haya suficiente O_2 para oxidar el aluminio fresco en la interfase Al/Vapor. También debe considerarse el efecto de los esfuerzos de tensión generados en la capa de óxido debido al cambio en el volumen del metal al fundir (~7%). El incremento en la temperatura únicamente incrementará tales esfuerzos en virtud de la considerable diferencia en los coeficientes de expansión térmica del aluminio y de la alúmina. La formación de grietas en la capa de óxido en baños de Al y su reoxidación han sido experimentalmente observados durante la medición de la resistencia de estas películas [129], sin embargo el suministro de oxígeno en un sistema como el utilizado en el presente trabajo está limitado. La estabilidad, espesor, porosidad y rompimiento de la capa de alúmina es un proceso cinético característico de cada sistema y de las condiciones experimentales.

El oxígeno atrapado bajo la superficie de la gota difunde hacia la superficie y se evapora como $\text{Al}_2\text{O}_{(g)}$ [131]. Este proceso ocurrirá más rápido a temperaturas elevadas como lo muestran los cálculos termodinámicos de la presión parcial de oxígeno del $\text{Al}_2\text{O}_{(g)}$. Si consideramos las gráficas del ángulo de contacto en función del tiempo para el sistema Al/TiC parece ser que esta etapa de desoxidación es muy rápida, lo cual se observa más claramente al graficar el tiempo en escala logarítmica. Sin embargo, para el sistema Mg/TiC que es más susceptible a la oxidación observamos en la parte inicial de las curvas este

periodo de des-oxidación es más prolongado a las temperaturas de 800 y 850°C, pero incrementando la temperatura a 900°C esta etapa del proceso de mojado desaparece, por lo que podemos afirmar que la preparación tanto de los substratos de TiC como del Al para realizar las pruebas se realizó evitando al máximo la oxidación.

Las consideraciones termodinámicas indican que la evaporación disociativa de la capa de óxido que cubre el aluminio líquido es factible si ocurre una interfase Al/Al₂O₃ que permita que se lleve a cabo la reacción disociativa [48].

Carnahan *et al.* [132] fueron quizás los primeros en reportar que el aluminio ataca a su óxido para formar el Al₂O_(g). Anteriormente Porter *et al* [133] ya había determinado experimentalmente la existencia del Al₂O_(g)

En la Figura 6.10 podemos observar el efecto de la atmósfera en la mojabilidad del aluminio sobre el TiC. El efecto de la atmósfera para el aluminio puro no fue muy significativo, como podemos observar en la gráfica de la Figura 6.10. El comportamiento fue muy similar tanto en argón como en vacío, presentando una ligera tendencia a mojar mejor bajo vacío.

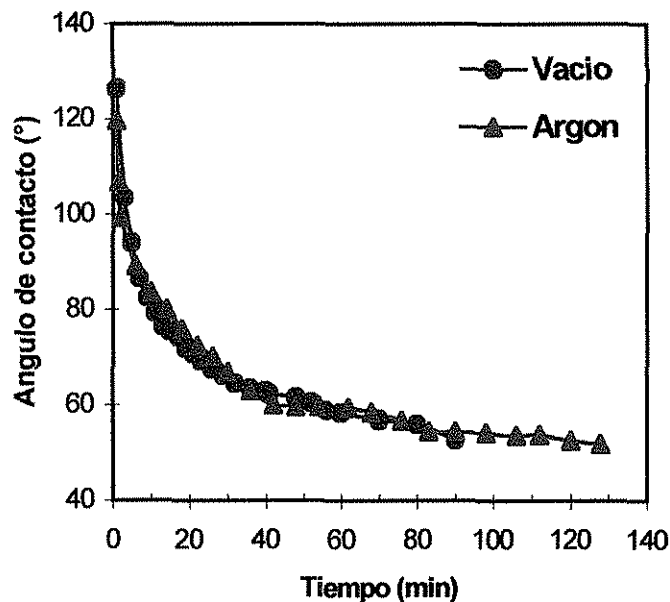


Figura 6.10 Efecto de la atmósfera para el sistema Al/TiC.

El efecto de la atmósfera se discutirá más adelante donde se observó que tiene un efecto sobre todo en condiciones de vacío en presencia de elementos aleantes con temperaturas bajas de vaporización.

La Tabla 6.5 muestra el trabajo de adhesión obtenido a partir del ángulo de contacto medido y la tensión superficial del Al y Mg a las diferentes temperaturas, calculada de la literatura empleando las siguientes ecuaciones[134]:

$$\gamma_{LV} (\text{Al}) = 871 - 0.155(T - T_f) \text{ mJ/m}^2 \quad (6.10)$$

$$\gamma_{LV} (\text{Mg}) = 577 - 0.26(T - T_f) \text{ mJ/m}^2 \quad (6.11)$$

donde T_f es la temperatura de fusión, y T es la temperatura a la cual se va calcular la tensión superficial. Cabe señalar que algunos autores reportan valores más altos de la tensión superficial, pero estos valores son obtenidos con un metal completamente puro libre de contaminación y de oxígeno, los valores más bajos probablemente reflejan contaminación durante el experimento sobre todo oxidación [134]. Sin embargo, existen muchas discrepancias en la determinación de la tensión superficial debido principalmente a los problemas de oxidación.

Debido a que el W_a es un parámetro de crucial importancia en el procesamiento y propiedades interfaciales de los materiales y esta relacionado con la mojabilidad, se evaluó el W_a para ambos sistemas y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.5.

Tabla 6.5 Trabajo de adhesión evaluado en función de la tensión superficial y el ángulo de contacto para los sistemas Al/TiC y Mg/TiC.

Temperatura (°C)	Mg/TiC (mJ/m ²)	Al/TiC (mJ/m ²)
750	466.29	---
800	486.34	1344.43
850	527.51	1369.11
900	1009.14	1405.93
1000	---	1608.71

El trabajo de adhesión se calculó empleando la ecuación (3.4). El trabajo de adhesión es el trabajo por unidad de área de interfase que debe ejecutarse para separar dos fases. Es por lo tanto, una medida de la resistencia de la unión entre dos fases. Teniendo en cuenta estos conceptos y de acuerdo a la ecuación (3.4) la mojabilidad es determinada por la energía de adhesión entre las fases sólida y líquida y por la energía de cohesión de la fase líquida ($W_{coh} = 2\gamma_{LV}$).

De la Tabla 6.5 podemos observar que a medida que se incrementa la temperatura el trabajo de adhesión será mayor, lo cual está relacionado directamente con el grado de mojado, es decir, a mayor temperatura mayor mojabilidad y por consiguiente mayor trabajo de adhesión. Si comparamos los valores del W_a para ambos sistemas observamos que el sistema Al/TiC presenta un trabajo de adhesión mucho mayor que el sistema Mg/TiC lo cual es indicativo que con Al se tendrá una mejor unión metal/cerámico. Buena mojabilidad es importante pero eso no significa necesariamente tener una unión resistente [8,24]. Esto se ve reflejado en el sistema Mg/TiC a 900°C donde se observa que este sistema presenta una buena mojabilidad, inclusive mucho mayor que el sistema Al/TiC, pero comparando los trabajos de adhesión ($W_{a(Mg)} = 1009.14$ y $W_{a(Al)} = 1350.89$ mJ/m²) observamos que hay una gran diferencia entre ambos sistemas lo cual es indicativo que con Al se tendrá una mejor unión metal/cerámico. Tal es el caso que para el sistema Mg/TiC no se presentó ninguna reacción en la interfase como se verá más adelante, lo cual en muchos casos significa tener una mejor unión metal/cerámico.

Eustathopoulos y Drevet [83] concluyeron que la adhesión resulta de las interacciones químicas entre los átomos del metal y los aniones de oxígeno del óxido localizado en la interfase, así como también de las interacciones físicas de Van Der Waals debido a las fuerzas de dispersión. Una atractiva interacción entre las dos fases resulta cuando $W_a > 0$; entre más grande sea el valor del trabajo de adhesión mayor será la interacción [53].

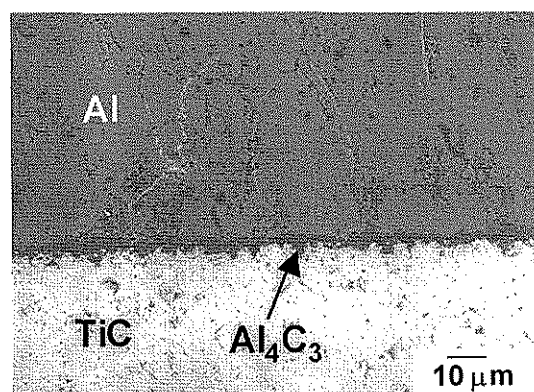
La condición para que se presente un esparcimiento espontáneo de la gota esta dado por $W_a \geq 2\gamma_{LV}$. Esto significa que la energía de adhesión entre el cerámico y el metal líquido deberá ser más de dos veces la tensión superficial del líquido [65].

En el caso de sistemas no reactivos, el esparcimiento de la gota es controlado por flujo viscoso del metal líquido, por lo tanto, a menor cinética de esparcimiento indica generalmente la presencia de reacciones interfaciales controlando el esparcimiento y el grado final del mojado.

6.3.3. Caracterización interfacial.

Para determinar posibles reacciones interfaciales, fueron observadas por MEB secciones de la gota sobre el substrato sólido pulidas a espejo, también se realizaron análisis puntuales y mapeos con la finalidad de identificar los productos de reacción interfacial.

La Figura 6.11 muestra una micrografía típica de la interfase Al/TiC y el resultado de los microanálisis realizados, donde se aprecia claramente la formación de una capa interfacial.



Elemento	% atómico
Si	0.1889
Mg	0
Ti	1.0611
Al	56.44
Fe	0.0009
Cu	0
Mn	0.0066
C	42.29

Figura 6.11 Interfase y resultado del microanálisis para el sistema Al/TiC a 900°C.

Como se observa en la micrografía de la Figura 6.11 el espesor de la capa de reacción es variable y discontinua, con un espesor aproximado de 5 µm. Los

resultados de los microanálisis efectuados en esta área indican la formación de carburo de aluminio (Al_4C_3) con diferentes composiciones estequiométricas (Al_xC_y). Analizando la estequiometría de este sistema tenemos:

$$56.4477\text{Al}/42.2948\text{C} = 1.33 * 3\text{C} = 4.0 \text{Al} = \text{Al}_4$$

$$42.2948\text{C}/56.4477\text{Al} = 0.7492 * 4\text{Al} = 2.99 \text{C} = \text{C}_3$$

Con el propósito de complementar la caracterización de la interfase se realizaron barridos lineales de la composición química en la interfase. La Figura 6.12 muestra los resultados obtenidos de este análisis. El barrido lineal del sistema Al/TiC confirma la presencia de la interfase Al_4C_3 .

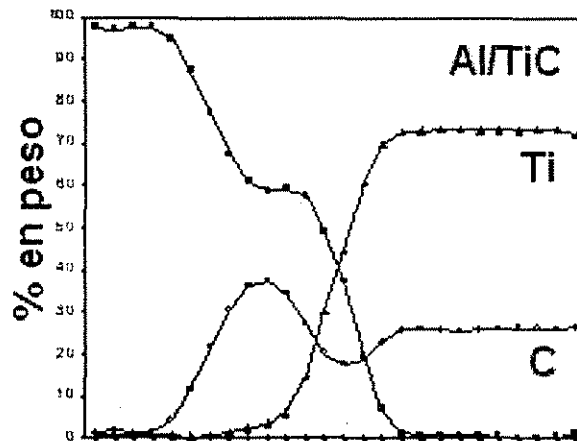


Figura 6.12 Barrido lineal a través de la interfase.

Por otro lado, el Ti libre puede difundir y estar en solución con el aluminio y posiblemente formar precipitados como el TiAl_3 durante el proceso de enfriamiento. Sin embargo, este tipo de precipitados no fueron identificados en la interfase, además si analizamos la distribución de Ti en la interfase parece no mostrar que este haya difundido hacia el Al.

Toy *et al.* [124] identificaron la formación de cristales de Al_4C_3 en el sistema Al/AlN el cual es considerado como un sistema no reactivo y libre de carbón, por lo que no es sorprendente haber encontrado este carburo de Al en el sistema Al/TiC.

Una reacción interfacial no es el único factor que contribuye al cambio en el ángulo de contacto. El fenómeno de histéresis es generalmente atribuido a la rugosidad de la superficie, presencia de impurezas disueltas en la superficie, alteración de la superficie debido algún solvente, etc. [135].

Como se mencionó anteriormente el sistema Mg/TiC es un sistema no reactivo. Por lo que termodinámicamente el Mg en presencia del TiC es estable y no forma carburos como en el caso del Al, y el grado de mojabilidad se dará por flujo viscoso y no por reacción química en la interfase. En la Figura 6.13 se muestra la micrografía de la interfase para el sistema Mg/TiC, donde se aprecia que no hay formación de productos interfaciales, y en algunos casos la presencia de una banda "gap" o separación de la fase metálica del cerámico debido a los procesos de corte mecánico y pulido. Lo cual puede ser indicativo de la baja adhesividad entre el Mg y el TiC, quizás también el no formar compuestos interfaciales o tener cierto grado de reactividad en la interfase incrementa la pobre unión en la interfase. Esto también se ve reflejado en el trabajo de adhesión, si comparamos el W_a para el Mg a 800°C (486.34 mJ/m^2) con el W_a del Al a esa misma temperatura (1344.43 mJ/m^2) observamos que existe una gran diferencia ($\sim 850 \text{ mJ/m}^2$), lo que significa que la interacción o reactividad entre el Mg y el TiC será muy pobre o nula.

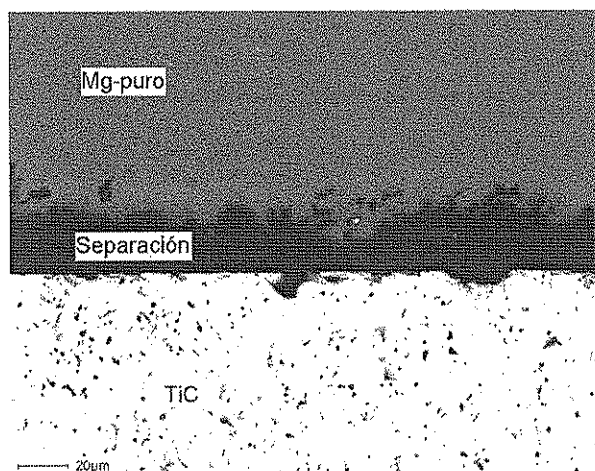


Figura 6.13 Interfase Mg/TiC a 900°C .

6.3.4. Aleaciones binarias Al-Mg.

En las graficas de la Figura 6.14 se muestra el efecto del Mg y la temperatura en la mojabilidad del Al sobre el TiC. Analizando el comportamiento de las curvas de la Figura 6.14 observamos claramente el efecto que tiene el Mg a la temperatura de 750°C. A medida que se incrementa el contenido de Mg el ángulo de contacto decrece, presentando buena mojabilidad las aleaciones que contienen más de 8% de Mg. Sin embargo, a bajos contenidos de Mg la mojabilidad a esta temperatura fue muy pobre aún después de largos periodos de tiempo de más de 150 minutos.

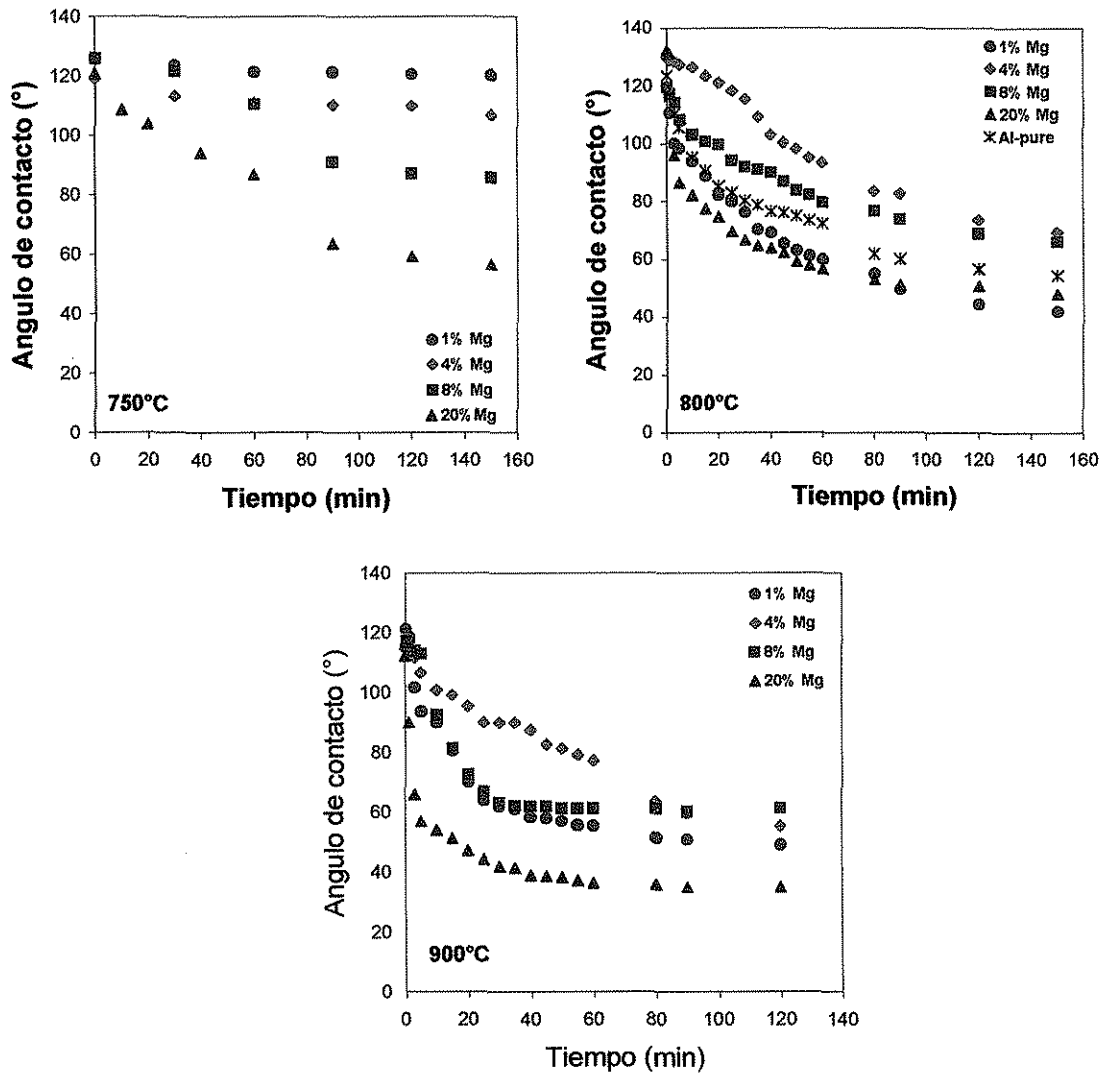


Figura 6.14 Efecto del Mg y la temperatura en la mojabilidad del TiC por el Al.

En la Figura 6.15 se muestra el radio base de la gota en función del tiempo para las diferentes aleaciones binarias Al-Mg estudiadas, donde observa claramente que el radio de la gota se incrementa a medida que pasa el tiempo hasta alcanzar un valor casi constante. Para realizar un estudio cinético del proceso de mojado en estos sistemas se consideran parámetros como el radio de la base de la gota, en función del tiempo y la temperatura.

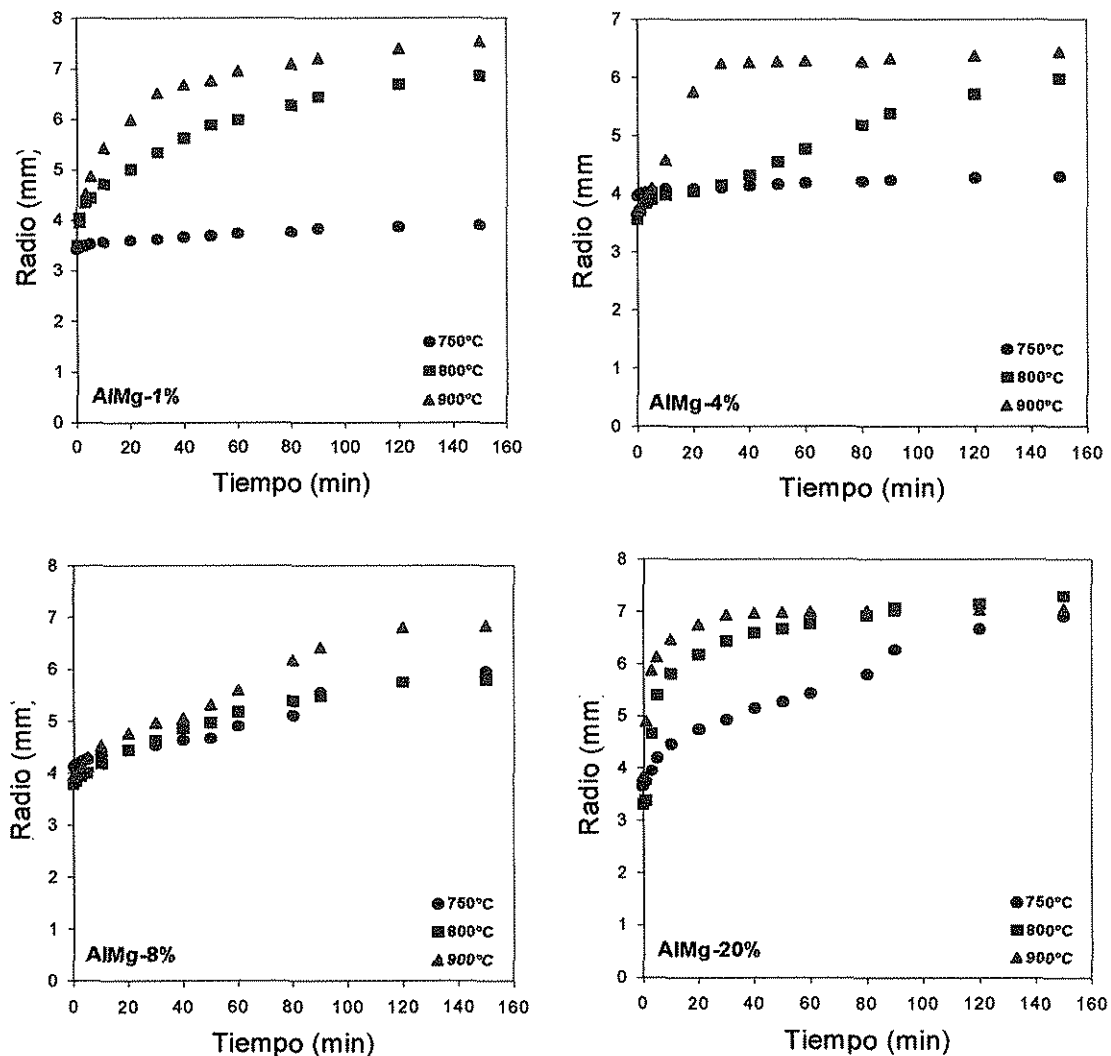


Figura 6.15 Radio base de la gota en función del tiempo para el sistema AlMg/TiC.

El efecto del Mg en la reducción de la tensión superficial del Al es muy notable como se aprecia en la Figura 6.16, lo cual se ve reflejado en la reducción del ángulo de contacto a medida que se incrementa el contenido de Mg. No descartando la posibilidad de que alguna reacción interfacial sea la que afecte en mayor proporción el efecto de este elemento en la mojabilidad de las aleaciones Al-Mg, pues es bien sabido que en aleaciones que contienen aluminio este reacciona con el carbón para formar carburos de aluminio.

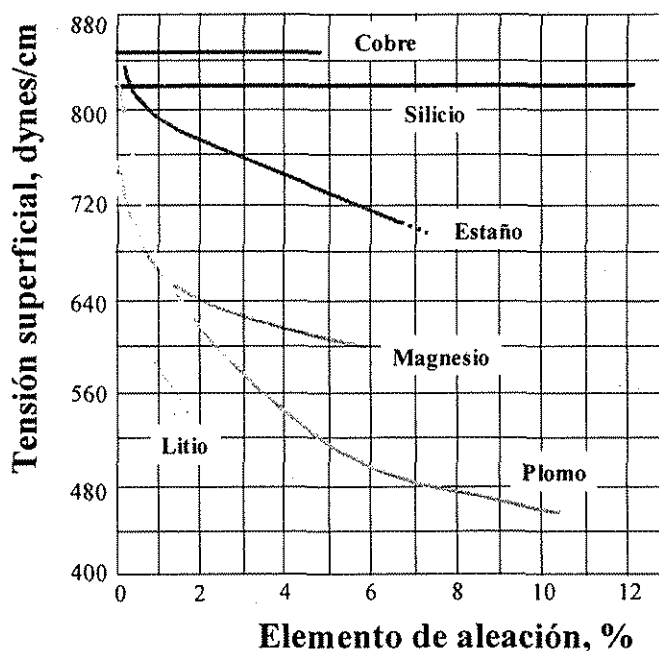


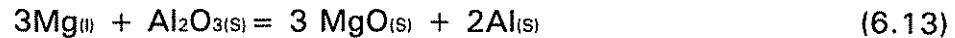
Figura 6.16 Efecto de los elementos de aleación en la tensión superficial del Al a la temperatura de 700 a 740°C [30].

Por otro lado, el Mg es un elemento muy reactivo en presencia de oxígeno como lo muestra la siguiente reacción:



$$\Delta G^{\circ}_{(900^{\circ}\text{C})} = -473.19 \text{ kJ}$$

De igual forma el Mg puede formar (MgO) o espínelas (MgAl_2O_4) las cuales han sido reportadas que mejoran la mojabilidad [136]. Así como también el Mg puede reducir el óxido de aluminio de acuerdo a la siguiente reacción:



$$\Delta G^\circ_{(900^\circ\text{C})} = -123.86 \text{ kJ}$$

De acuerdo a las consideraciones termodinámicas la reducción del Al_2O_3 por el Mg es posible. Si esta reacción se lleva a cabo, el MgO puede ser el obstáculo en la interfase que evita un contacto real entre el Al y el TiC.

También Mcevoy *et al.* [137] reportan la formación de la espínela MgAl_2O_4 en el sistema Al/MgO en un rango de temperaturas de 1000 a 1350 K, y proponen la formación del $\text{Al}_2\text{O}_{(g)}$ de acuerdo a la siguiente reacción:



$$\Delta G^\circ_{(900^\circ\text{C})} = +236.26 \text{ kJ}$$

Termodinámicamente esta reacción no es posible. Sin embargo, señalan que entrópicamente si es favorable.

La formación del $\text{Al}_2\text{O}_{(g)}$ es reportado por varios investigadores [127,128,133,137] como el factor principal para romper la capa de alúmina que se forma en la gota de Al, y tener una interfase real Al/TiC para que se lleve a cabo el mojado. Si este último hecho ocurre y de acuerdo al diagrama de Ellingham [138], el Mg forma un óxido (MgO) que es más estable que el Al_2O_3 , y la formación de una capa de óxido de magnesio se convierte en el obstáculo en la interfase que impide el contacto directo entre el aluminio y el TiC. López M. [139] realizó un estudio de la influencia de los elementos aleantes de aleaciones comerciales (2024, 6061 y 7075) y de la atmósfera en la naturaleza de la capa de alúmina donde propone un mecanismo para el rompimiento de esta capa de alúmina. De forma similar Madeleno *et al* [140] proponen un mecanismo para el rompimiento de la capa de óxido en la aleación 6061 en vacío.

El Mg mejora la mojabilidad más efectivamente en condiciones de vacío debido a su rápida evaporación. Es reportado que durante experimentos de mojado con aleaciones de aluminio con 2.5% de Mg sobre alúmina, el Mg volatiliza completamente a 700°C después de 3 minutos de haber fundido, con lo cual mejora la mojabilidad [123]. Pech-Canul, *et al* [141,142] proponen una serie

de reacciones químicas en el sistema Al-Mg-N para reincorporar la pérdida de Mg por evaporación al Al. Sugieren que las pruebas de mojado deben realizarse en atmósfera de nitrógeno para que esta reincorporación se lleve a cabo.

De acuerdo a la literatura, la adición de magnesio en el aluminio disminuye la tensión superficial a medida que se incrementa el contenido de magnesio [14,30,143], en tanto que elementos como el zinc, manganeso y silicio, parecen no tener un efecto muy significativo (Figura 6.16). Narciso *et al.* estudio el efecto del Mg y Si en forma individual y en combinación en la mojabilidad del Al sobre SiC. Encontrando que elementos como el Mg y Si en adición al aluminio en forma individual, parece no tener ningún efecto en el ángulo de contacto en sistemas Al/SiC[144].

Sin embargo, el efecto del Mg en la mojabilidad del Al sobre el TiC presenta diferente comportamiento a baja temperatura que a alta temperatura al igual como es reportado en la literatura [123] donde se reporta que el Mg mejora la mojabilidad del Al sobre todo a bajas temperaturas (700-900°C) mientras que el Si y el Cu la mejoran a altas temperaturas (900-11000°C).

De igual forma se introdujeron los resultados del Al puro a 800°C para efectos de comparación. Si observamos el cambio del ángulo de contacto a través del tiempo para las gráficas de la Figura 6.14 a la temperatura de 800 y 900°C, podemos ver cosas interesantes. Primero, para 1% Mg la mojabilidad fue mejor que con 4 y 8% de Mg, no obstante al incrementar el porcentaje de Mg hasta 20% la mojabilidad fue mejor que con 1% de Mg y que el Al puro. Esto es debido que al incrementar el contenido de Mg en el Al se incrementa la posibilidad de formar $MgO_{(s)}$, pero también decrece la tensión superficial, y la vaporización del Mg es mayor como lo muestran los resultados de la Tabla 6.6 obtenidos de las pruebas interrumpidas realizadas a diferentes intervalos de tiempo.

Tabla 6.6 Análisis de la evaporación del Mg a 900°C (pruebas interrumpidas).

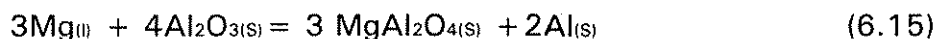
Aleación	0 min		5 min		30 min		120 min	
	%Mg	θ	%Mg	θ	%Mg	θ	%Mg	θ
AlMg-1%	1.09	121.3	1.05	93.6	1.03	62	1.02	49
AlMg-4%	4.34	114.8	3.84	106.6	3.76	90	2.09	55.3
AlMg-8%	8.56	117	8.03	113.0	7.56	63.1	3.73	61.3
Al-Mg-20%	21.75	112.3	19.97	56.8	13.94	41.8	6.26	35

Para evaluar el efecto de la vaporización del Mg (P.E. ~1120°C) se realizaron varias pruebas interrumpidas a diferentes intervalos de tiempo (0, 5, 30 y 120 min) a la temperatura de 900°C, bajo las mismas condiciones experimentales. Si observamos los resultados mostrados en la Tabla 6.6 vemos que después de 5 minutos el contenido de Mg para aleaciones que contienen 1,4 y 8% no cambia significativamente, mientras que para altos contenidos de Mg (20%) la evaporación es más significativa, pero también es importante notar que después de este tiempo el ángulo de contacto para esta aleación es de aproximadamente 56°. Después de 30 minutos observamos que el contenido de Mg decrece hasta ~13.94%, pero el ángulo de contacto empieza a tomar valores casi en equilibrio (~41.8°). Por lo tanto, podemos decir que la composición química de las aleaciones binarias Al-Mg a la temperatura de 900°C no se ve afectada grandemente durante la fase principal del proceso de mojado, y la evaporación del Mg se torna más significativa después de largos periodos de tiempo. Lo cual puede ser minimizada si se reducen los tiempos de la prueba y la temperatura como lo muestran los resultados de la Tabla 6.7, donde se observa una clara diferencia en la evaporación del Mg a 800 y 900°C.

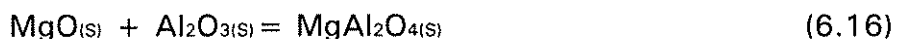
Tabla 6.7 Análisis de la evaporación del Mg a 800 y 900°C.

Aleación	120min (800°C)		120min (900°C)	
	%Mg	θ	%Mg	θ
AlMg-1%	1.03	44.5	1.02	49
AlMg-4%	3.84	73.6	2.09	55.3
AlMg-8%	5.17	68.8	3.73	61.3
Al-Mg-20%	13.55	50.8	6.26	35

A bajos contenidos de Mg (~1%), se atribuye tener una mejor mojabilidad debido a que el Mg puede formar espínelas (MgAl_2O_4), la cual es reportado que mejora la mojabilidad [136,145,146] y termodinámicamente es factible de ocurrir como lo muestra la siguiente ecuación:



$$\Delta G^\circ_{(900^\circ\text{C})} = -256.7 \text{ kJ}$$



$$\Delta G^\circ_{(900^\circ\text{C})} = -44.28 \text{ kJ}$$

Como podemos observar la reacción de la ecuación 6.14 para la formación de esta espínela es termodinámicamente más factible de ocurrir que las ecuaciones 6.19 y 6.20. Por lo tanto, podemos decir que a altos contenidos de Mg se incrementa la evaporación del Mg y la formación del $\text{MgO}_{(s)}$ y $\text{MgO}_{(g)}$ estarán presentes, incrementando con esto la posibilidad de formar el $\text{MgAl}_2\text{O}_{4(s)}$ a altos contenidos de Mg.

Una vez que esta espínela se forma Sindel *et al.* [147] reportan que no se presenta reacción entre esta y el Al o el MgO. En adición, a bajos contenidos de Mg la reactividad del Al fue mayor formando una interfase de mayor espesor que cuando se agregaron altos contenidos de Mg. Quizás la formación de esta capa de reacción interfacial (principalmente Al_4C_3) en adición a la formación de espínelas sea el motivo de tener un mejor mojado a bajos contenidos de Mg. También es bien sabido que a altos porcentajes de Mg y bajas temperaturas la formación del MgO se favorece [6,136,145], mientras que a bajos porcentajes será más estable el óxido de aluminio (Al_2O_3) como se muestra en la gráfica de la Figura 6.17.

Como puede observarse termodinámicamente la reacción que da origen a la formación de espínelas es factible de ocurrir, pero el grado de reacción para que se lleve a cabo una u otra dependerá de la temperatura y la composición química.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

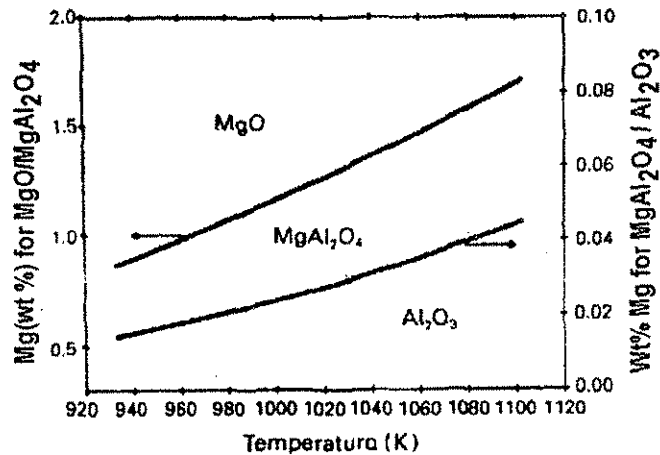


Figura 6.17 Estabilidad termodinámica del MgO, MgAl₂O₄ y Al₂O₃ en función de la temperatura y concentración [145].

Mientras que las consideraciones termodinámicas muestran la tendencia para que la reacción ocurra, tienen que ser considerados los efectos cinéticos (tiempo) y el grado de reacción.

En el caso de 1% de Mg es reportado en la literatura que decrece la tensión superficial del Al marcadamente cuando se adiciona en bajos porcentajes (ejm. de 860 dyn/cm a 650 dyn/cm con la adición de 1% de Mg), después el efecto es menor [136]. Segundo, de la Figura 6.14 podemos observar que la mojabilidad del Al puro fue mejor que con 4 y 8 % de Mg, por los efectos de oxidación antes mencionados, sin embargo con 1 y 20% de Mg la mojabilidad fue mejor que con Al puro.

En la gráfica de la Figura 6.18 se observa el efecto de la temperatura en la mojabilidad del TiC por las aleaciones binarias Al-Mg. Como era de esperarse al incrementar la temperatura se tiene una mejor mojabilidad independientemente de la concentración de Mg que se tenga, esto es debido a que a mayores temperaturas decrece la tensión superficial del Al, por consiguiente una mayor fluidez y también una mayor reacción de vaporización tanto del Mg como del Al, lo cual ayuda a mejorar la mojabilidad.

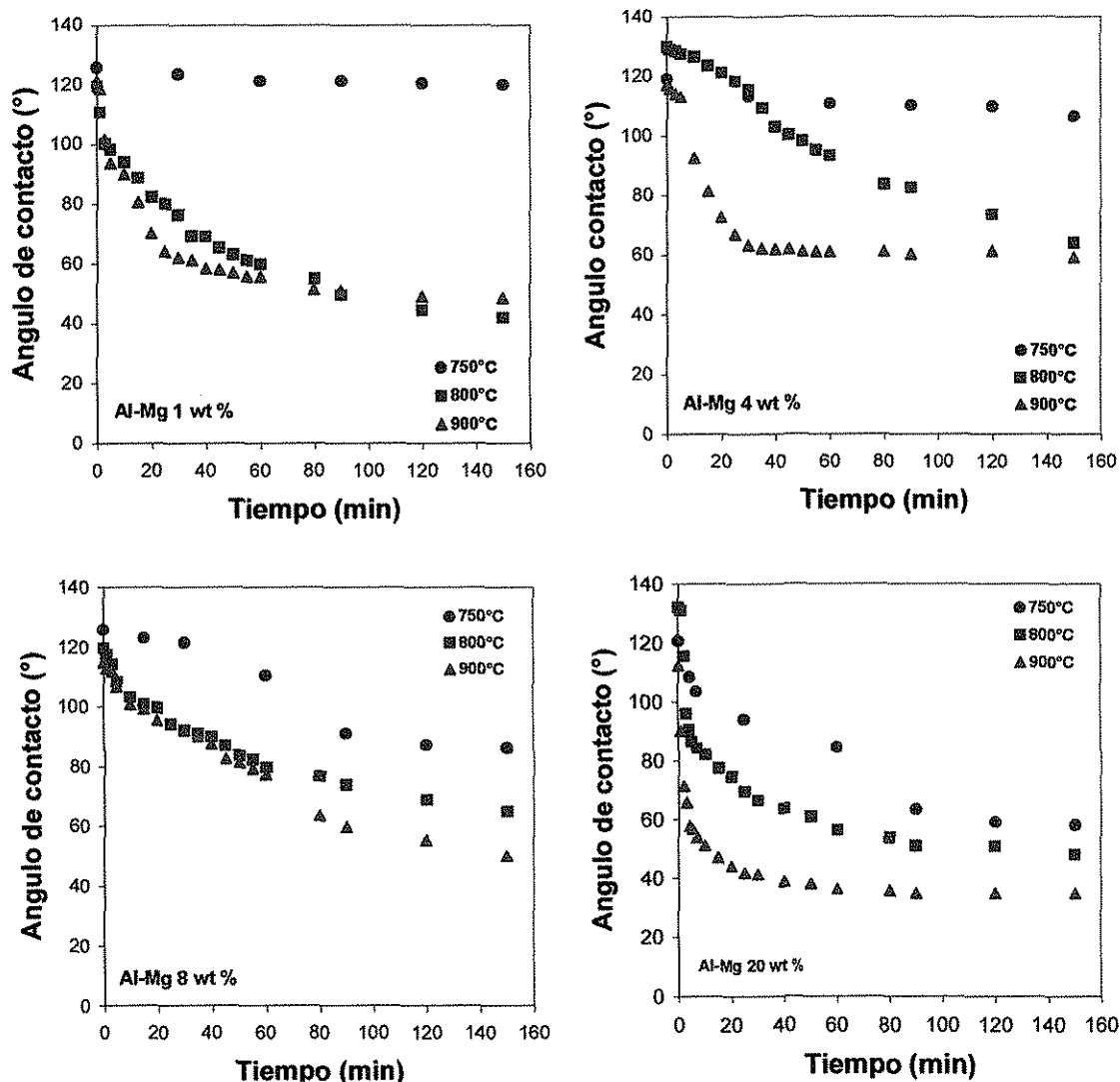


Figura 6.18 Efecto de la temperatura en la mojabilidad el TiC por las aleaciones binarias Al-Mg.

Por otro lado, la adición de Mg es muy sensible en la resistencia del Al, por ejemplo para el Al A-356 incrementando de 0.1 % a 0.3 % en peso de Mg la resistencia a la tensión se incrementa en un 25%. También es reportado que el Mg puede formar espínelas ($MgAl_2O_4$) a bajos contenidos de Mg (~1%), la cual es reportado que mejora la mojabilidad [136]. Mientras que a altos contenidos de Mg se favorece la formación del MgO [6,148].

El estudio de la formación de estas espínelas en la interfase será discutido más adelante. También es bien sabido que a altos porcentajes de Mg y bajas

temperaturas la formación del MgO se favorece, mientras que a bajos porcentajes será más estable el óxido de aluminio (Al_2O_3) como se muestra en la gráfica de la Figura 6.16. Recientemente hicieron estudios sobre la reactividad del Al_2O_3 en aleaciones Al-Mg usando una aproximación que puede ser aplicable a otro tipo de refuerzo [6,145]. Expresando el grado de reacción, $r(t)$ a un determinado tiempo t como sigue:

$$r(t) = \frac{w_0 - w(t)}{w_0 - w_e} \quad (6.17)$$

donde w_0 es la concentración inicial de Mg cuando $t=0$, $w(t)$ es la concentración de Mg al tiempo t y w_e es la concentración de Mg en equilibrio.

En resumen podemos decir que el Mg presenta efectos positivos al incrementar su contenido en el Al, entre los que podemos citar: reducir la tensión superficial del Al, bajar la densidad y bajar la viscosidad; con lo cual se espera un incremento en la mojabilidad, pero como efectos negativos al incrementar el contenido de Mg en el Al podemos decir que tiene una tendencia a oxidarse más fácilmente que el Al, inclusive puede reducir el Al_2O_3 formando óxidos de Mg más estables que el Al_2O_3 y hacer la capa de óxido superficial más compacta, pero al tener mayor contenido de Mg en el Al se presenta la evaporación del Mg inclusive a temperaturas de 750° y en atmósfera inerte de argón, lo cual ayuda a romper la capa de óxido de Al y Mg y tener una interfase real Al/TiC. Es decir, a altos contenidos de Mg se tendrán efectos contrarios o cruzados como son reducir la tensión superficial del Al, pero tener una capa de óxido superficial más compacta, y una mayor vaporización del Mg. De acuerdo a los resultados obtenidos tiene una mayor incidencia el reducir la tensión superficial y la vaporización del Mg, incrementándose de esta forma la mojabilidad a altos contenidos de Mg. Mientras que para bajos contenidos de Mg (1%) la formación de espínelas en la interfase y la reducción en la tensión superficial del Al en adición a una menor formación de MgO puede ser el motivo para tener un mejor efecto en la mojabilidad del Al sobre el TiC.

6.3.5. Aleaciones binarias Al-Cu.

En las gráficas de la Figura 6.19 se muestra el efecto del Cu y la temperatura en la mojabilidad del Al sobre el TiC. Estas curvas generalmente exhiben dos áreas de variación del ángulo de contacto con respecto del tiempo. La primera caracterizada por una caída pronunciada en el ángulo de contacto y la segunda donde el ángulo de contacto alcanza un valor casi constante dependiendo de la temperatura. Es obvio un incremento en la mojabilidad del TiC al incrementar la temperatura.

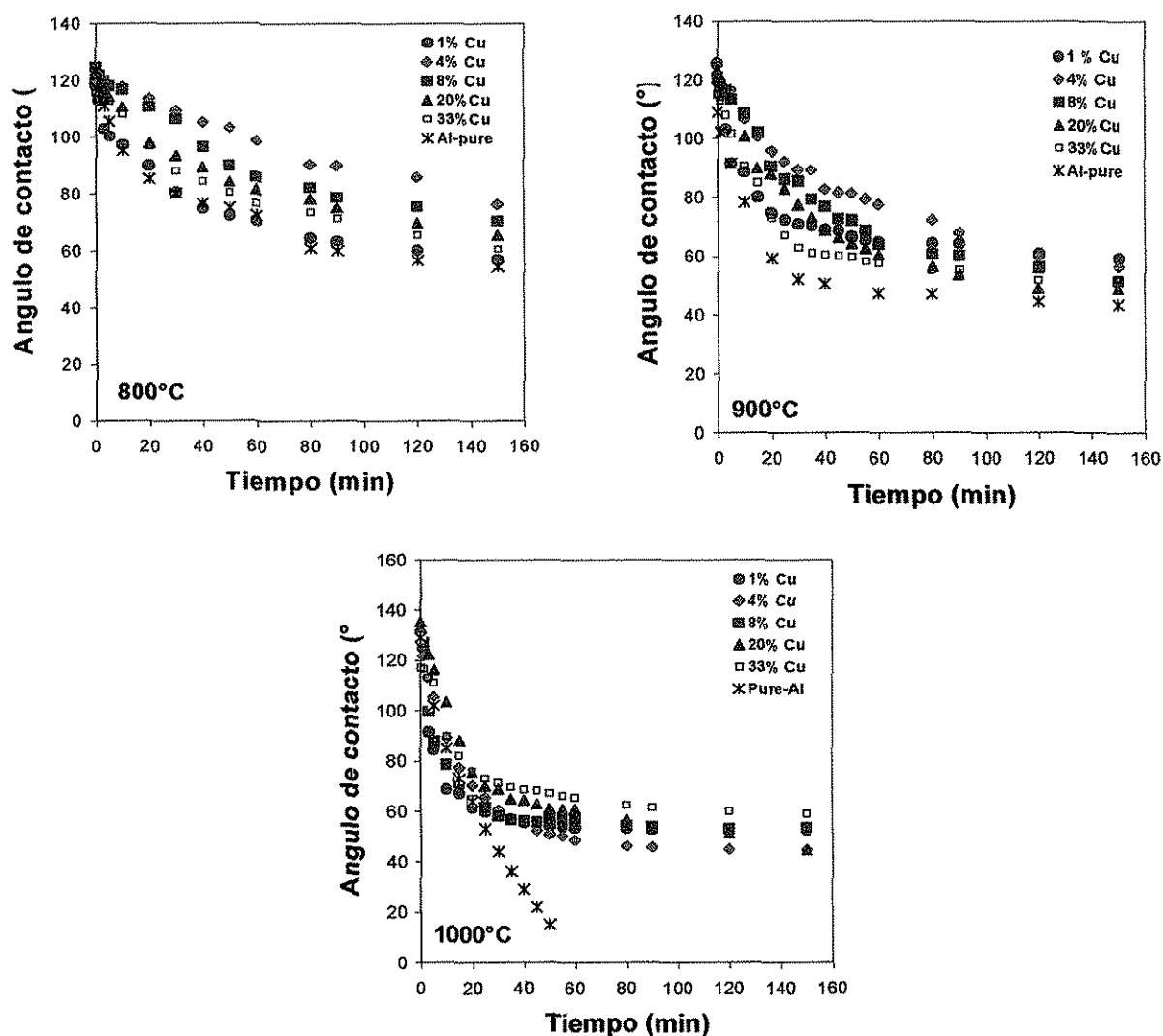


Figura 6.19 Efecto del Cu y la temperatura en la mojabilidad del TiC por el Al.

A todas las temperaturas estudiadas se presentó una mejor mojabilidad con Al puro que con las aleaciones Al-Cu, lo cual está relacionado con el incremento en la viscosidad y una menor disolución del TiC por el Al en presencia de Cu.

Analizando las gráficas de la Figura 6.19 ocurre algo similar a la mojabilidad presentada por las aleaciones Al-Mg. Con la aleación AlCu-1%, donde la formación de espínelas (CuAl_2O_4) y una mayor reactividad del Al a bajos contenidos de Cu, para formar la capa de reacción interfacial de Al_4C_3 y la liberación de Ti y su difusión hacia el Al, quizás sean los motivos de tener un mejor mojado.

Es interesante notar que las aleaciones Al-Cu exhiben diferente comportamiento en el mojado con la temperatura y la composición química como es reportado en la literatura[123] donde se reporta que el Si y el Cu mejoran la mojabilidad a altas temperaturas (900-1100°C).

A bajas temperaturas (800°C) encontramos un comportamiento similar al presentado por las aleaciones Al-Mg, donde a medida que se incrementa el contenido de Cu el ángulo de contacto decrece. Presentando una mejor mojabilidad a bajos contenidos de Cu (1%). Analizando el diagrama de equilibrio Al-Cu mostrado en la Figura 6.20 observamos que al incrementar el contenido de Cu en el Al se tiene una considerable reducción en la temperatura de fusión del Al (de 660°C para el Al puro hasta 548°C para la composición eutéctica, 33%Cu). Por lo tanto, para condiciones isotérmicas para altos contenidos de Cu se tendrá una aleación supercalentada (ejem. $\Delta T \sim 112^\circ\text{C}$ para 33%Cu) comparada con una aleación de bajos contenidos de Cu.

A altas temperaturas (1000°C) observamos que la mojabilidad decrece al aumentar el contenido de Cu, lo cual está relacionado con un incremento en la viscosidad y la tensión superficial de la aleación [23]. Además, a esta temperatura se está lejos de la línea solidus del diagrama de equilibrio Al-Cu, y en este caso el gradiente de temperatura no tiene tanto peso como cuando se está cerca de la línea solidus.

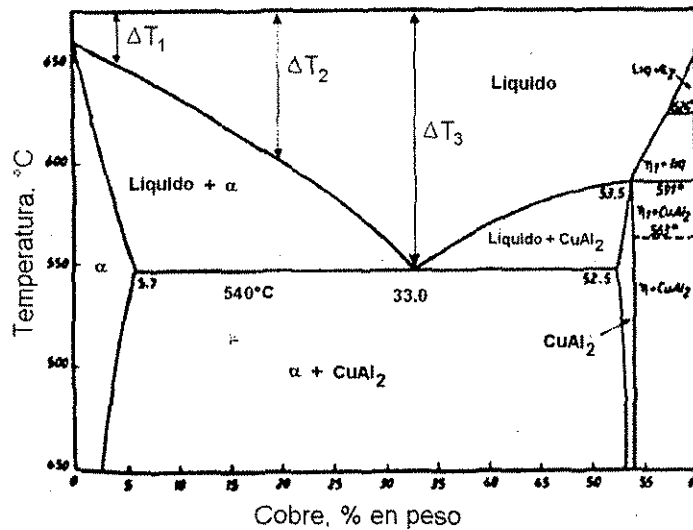


Figura 6.20 Diagrama de equilibrio Al-Cu.

Una transición de no mojado a mojado se llevará a cabo a temperaturas abajo de 800°C, debido a que a esta temperatura se presentó buena mojabilidad con todas las composiciones estudiadas. Al igual que para las aleaciones Al-Mg la temperatura de transición de no mojado a mojado se puede considerar relativamente baja comparada con la de otros sistemas como el Al/Al₂O₃ [122,123], Al/AlN[124] y el Al/SiC[125] donde se reportan temperaturas superiores a los 900°C.

El efecto del Cu en la reducción de la tensión superficial del Al no está muy claro, por lo que existe mucha controversia en este parámetro. Schoutens [23] reporta que la tensión superficial del Al se incrementa al incrementarse el contenido de Cu. De igual forma Poirier *et al.*[149] reportan un comportamiento similar. Poirier hizo un estudio de la tensión superficial de aleaciones Al-Cu a lo largo de la línea solidus desde Al puro (660°C) hasta la composición eutéctica (548°C). De acuerdo con los resultados obtenidos por Schoutens y Poirier era de esperarse que al incrementarse el contenido de Cu la mojabilidad del Al sobre el TiC decreciera, sin embargo, observamos que a temperaturas cercanas a la línea

solidus del diagrama de equilibrio Al-Cu, (en este caso 800°C) el efecto de la tensión superficial y la viscosidad del Al-Cu no es muy relevante, es decir, hay otros parámetros que tienen mayor efecto como lo es el gradiente de temperatura generado al variar la composición química de la aleación. Por otro lado Hatch [30] reporta que la tensión superficial del Al no cambia considerablemente con la adición de Cu a la temperatura de 725°C (Figura 6.16). Esto ratifica que la tensión superficial de aleaciones binarias Al-Cu a bajas temperaturas no cambia significativamente con el contenido de Cu, no siendo así con la temperatura como lo veremos mas adelante, razón por la cual a 800°C variables como tensión superficial y viscosidad no afectaron negativamente la mojabilidad del Al, no obstante que la viscosidad del Al se incrementa considerablemente con el contenido de Cu como lo muestra la Figura 6.21.

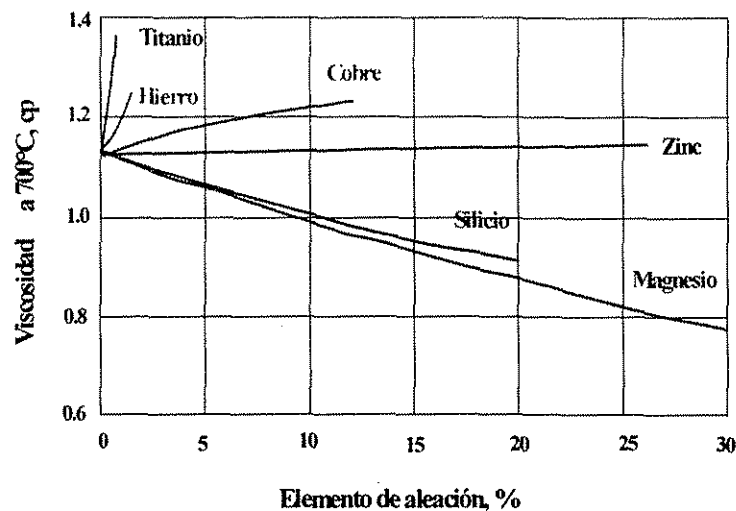


Figura 6.21 Efecto de los elementos de aleación en la viscosidad del Al.

Laty *et al.* [150] evaluaron la tensión superficial de aleaciones binarias Al-Cu por dos métodos: 1) por presión capilar y 2) método de la gota (Sessile Drop), y al igual que otros autores, encontraron ciertas discrepancias. Por el método de máxima presión capilar encontraron que la tensión superficial del Al decrece con la adición de 2.6% at. de Cu, en adición, los valores obtenidos son más bajos

que los obtenidos por el método de la gota. Por lo que no es sorprendente, que las aleaciones AlCu-1% tengan una mejor mojabilidad que las aleaciones con 4, 8 y 20% de Cu. No descartando la posibilidad de que alguna reacción interfacial sea la que afecte en mayor proporción el efecto de este elemento en la mojabilidad de las aleaciones Al-Cu, pues es bien sabido que en aleaciones que contienen aluminio, este reacciona con el TiC para formar carburos de aluminio. Además, se observó que a altos contenidos de Cu (20 y 33%) la difusión del Ti se incrementa como se verá más adelante en el estudio interfacial.

Analizando las gráficas de la Figura 6.19 podemos observar que presentan un comportamiento similar a 800 y 900°C. Donde incrementando el contenido de Cu se incrementa la mojabilidad del Al sobre el TiC. Cabe señalar que en todos los casos se presentó una mejor mojabilidad con el Al puro, obteniendo un mojabilidad muy similar con 1% de Cu. Pero a diferencia de las curvas de mojado a 800°C donde después de más de 150 minutos parecen aún no alcanzar el equilibrio, a 900°C parece ser que el equilibrio se alcanza después de 120 minutos.

A altas temperaturas el comportamiento en el mojado es de acuerdo a lo esperado y reportado en la literatura, es decir, al incrementar el contenido de Cu se incrementa la viscosidad y tensión superficial del Al que son los parámetros principales que controlan el mojado bajo condiciones isotérmicas.

Al incrementar la temperatura de 800°C a 900 y 1000°C se observa como la curva de mojado para el Al puro tiende a separarse y tener un mejor mojado que las aleaciones binarias Al-Cu, con lo cual queda manifiesto el efecto de la viscosidad y tensión superficial a altas temperaturas, donde en este caso no se tiene un efecto muy significativo del gradiente de temperaturas generado al incrementar el contenido de Cu y disminuir la temperatura de fusión del Al. Esto es debido a que a 1000°C se encuentra relativamente lejos de la línea solidus del diagrama de equilibrio Al-Cu, y el efecto del gradiente de temperatura generado

no tiene tanto peso como lo es en el caso de bajas temperaturas cercanas a la líneas solidus.

De forma similar a las aleaciones binarias Al-Mg la mojabilidad con AlCu-1% fue mejor que con 4,8 y 20% de Cu. Lo cual puede ser atribuido a la formación de espínelas CuAl_2O_4 en la interfase, además de que es reportado que el Cu mejorara la mojabilidad debido al enriquecimiento y formación de precipitados en la interfase[123].

Por otro lado, el Cu es un elemento reactivo en presencia de oxígeno, pero en menor grado comparado con el Mg y el Al, como lo muestran las siguientes reacciones:



$$\Delta G_{(900^\circ\text{C})} = -53.73 \text{ kJ}$$



$$\Delta G_{(900^\circ\text{C})} = -86.67 \text{ kJ}$$

De igual forma el Cu puede formar compuestos como CuAlO_2 o espínelas (CuAl_2O_4) las cuales han sido reportadas que mejoran la mojabilidad [123]. El estudio de la formación de estas espínelas en la interfase será discutido más adelante.



$$\Delta G^\circ = -5670 + 2.49T \pm 300 \text{ (cal)}$$

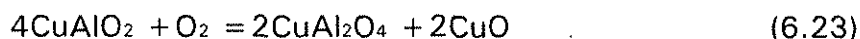


$$\Delta G^\circ = 4403 - 4.97T \pm 350 \text{ (cal)}$$

También la formación de esta espínela en presencia de altos contenidos de oxígeno puede ser posible de acuerdo a la siguiente reacción:



$$\Delta G^\circ = -33400 + 20.02T \pm 300 \text{ (cal)}$$



$$\Delta G^\circ = -42200 + 29.96T \text{ (cal)}$$

Los valores del ΔG° de reacción para el CuAlO_2 y CuAl_2O_4 se obtuvieron de la referencia [151].

En la gráfica de la Figura 6.22 se observa el efecto de la temperatura en la mojabilidad del TiC por las aleaciones binarias Al-Cu. Como era de esperarse al incrementar la temperatura se tiene una mejor mojabilidad independientemente de la concentración de Cu que se tenga, esto es debido a que a mayores temperaturas decrece la tensión superficial y la viscosidad del Al, por consiguiente una mayor fluidez.

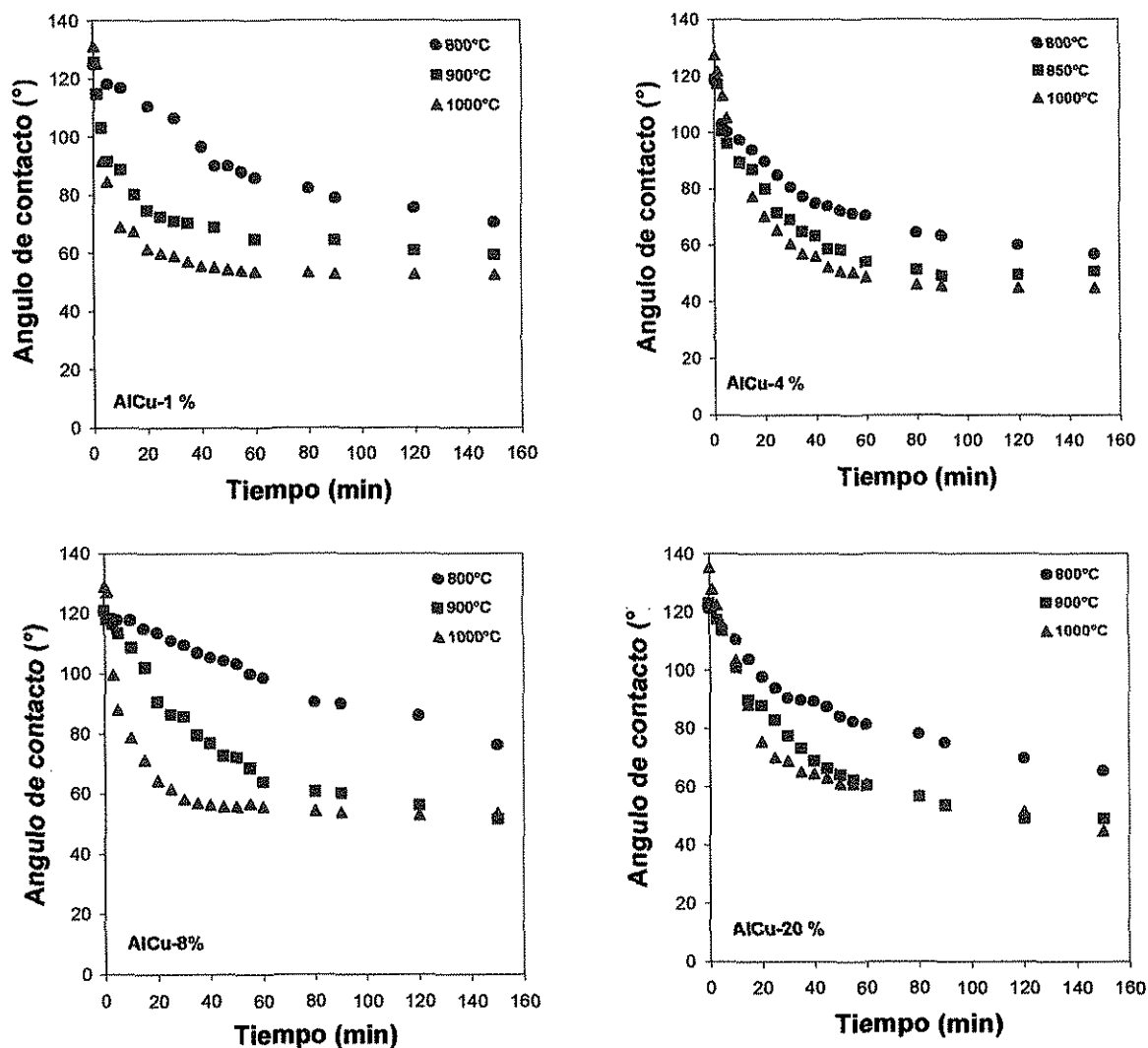


Figura 6.22 Efecto de la temperatura en la mojabilidad el TiC por las aleaciones binarias Al-Cu.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la Figura 6.23 se muestra el radio base de la gota en función del tiempo para las diferentes aleaciones binarias Al-Cu estudiadas, donde se observa claramente que el radio de la gota se incrementa a medida que pasa el tiempo hasta alcanzar un valor casi constante, de forma similar que el ángulo de contacto decrece con el tiempo hasta alcanzar un valor de equilibrio.

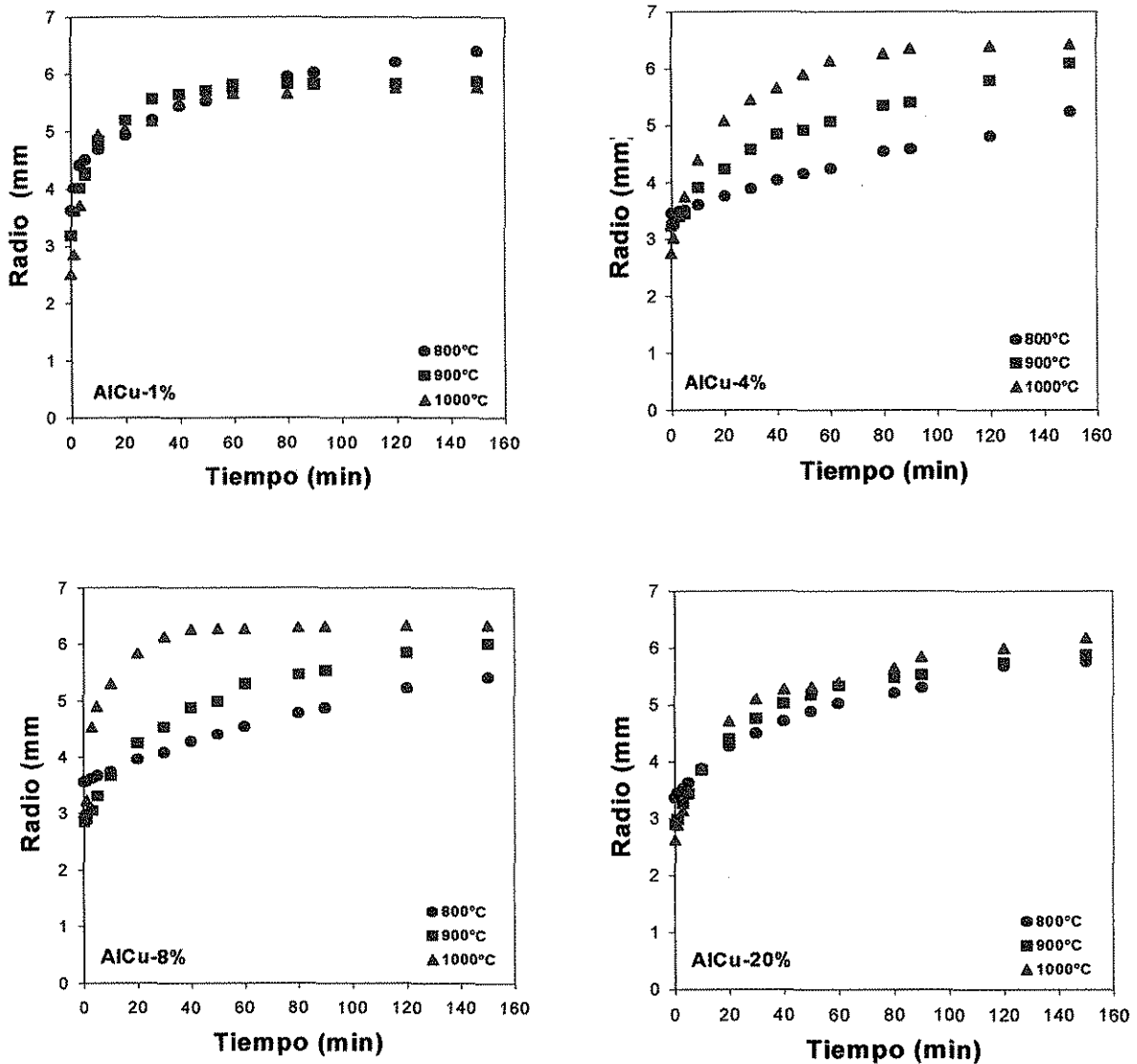


Figura 6.23 Radio base de la gota en función del tiempo para el sistema AlCu/TiC.

También se estudió la mojabilidad del Cu-puro sobre el TiC a la temperatura de 1100 y 1130°C. Los resultados de la variación del ángulo de contacto en función del tiempo se muestran en la Figura 6.24. Únicamente se realizaron pruebas a estas temperaturas debido a las limitaciones del equipo para incrementar más la temperatura. Además, no se presentó reacción en este sistema como se aprecia en la Figura 6.25. Como se puede observar a estas temperaturas el ángulo de contacto no cambia significativamente y se tiene un mojado pobre, obteniéndose ángulos de contacto mayores a los 100° después de largos periodos de tiempo (180 minutos). Investigaciones más completas para el sistema Cu/TiC han sido realizadas por varios investigadores [5,152,153,154] donde reportan temperaturas superiores a los 1150°C para que se tenga un buen mojado.

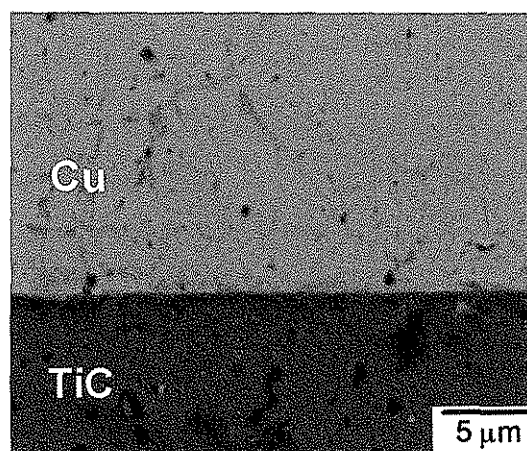
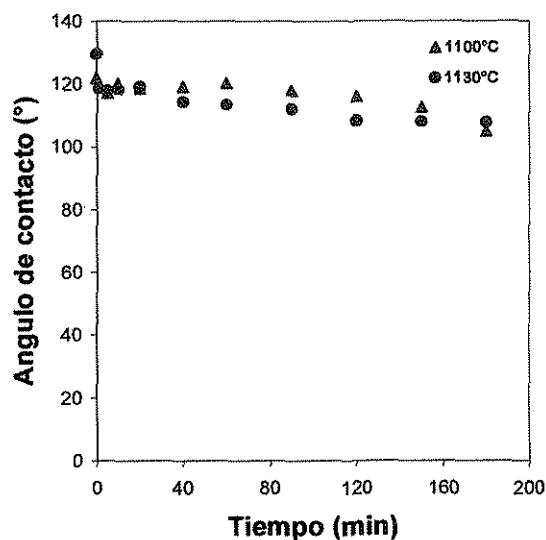


Figura 6.24 Mojabilidad del TiC por el Cu.

Figura 6.25 Interfase Cu/TiC.

En la gráfica de la Figura 6.26 y 6.27 se muestra en forma comparativa el efecto del Cu y Mg a la temperatura de 800 y 900°C. Donde se aprecia claramente un mayor efecto del Mg en la mojabilidad del TiC por el Al. Presentando un efecto muy similar a bajos contenidos del elemento aleante a la temperatura de 900°C.

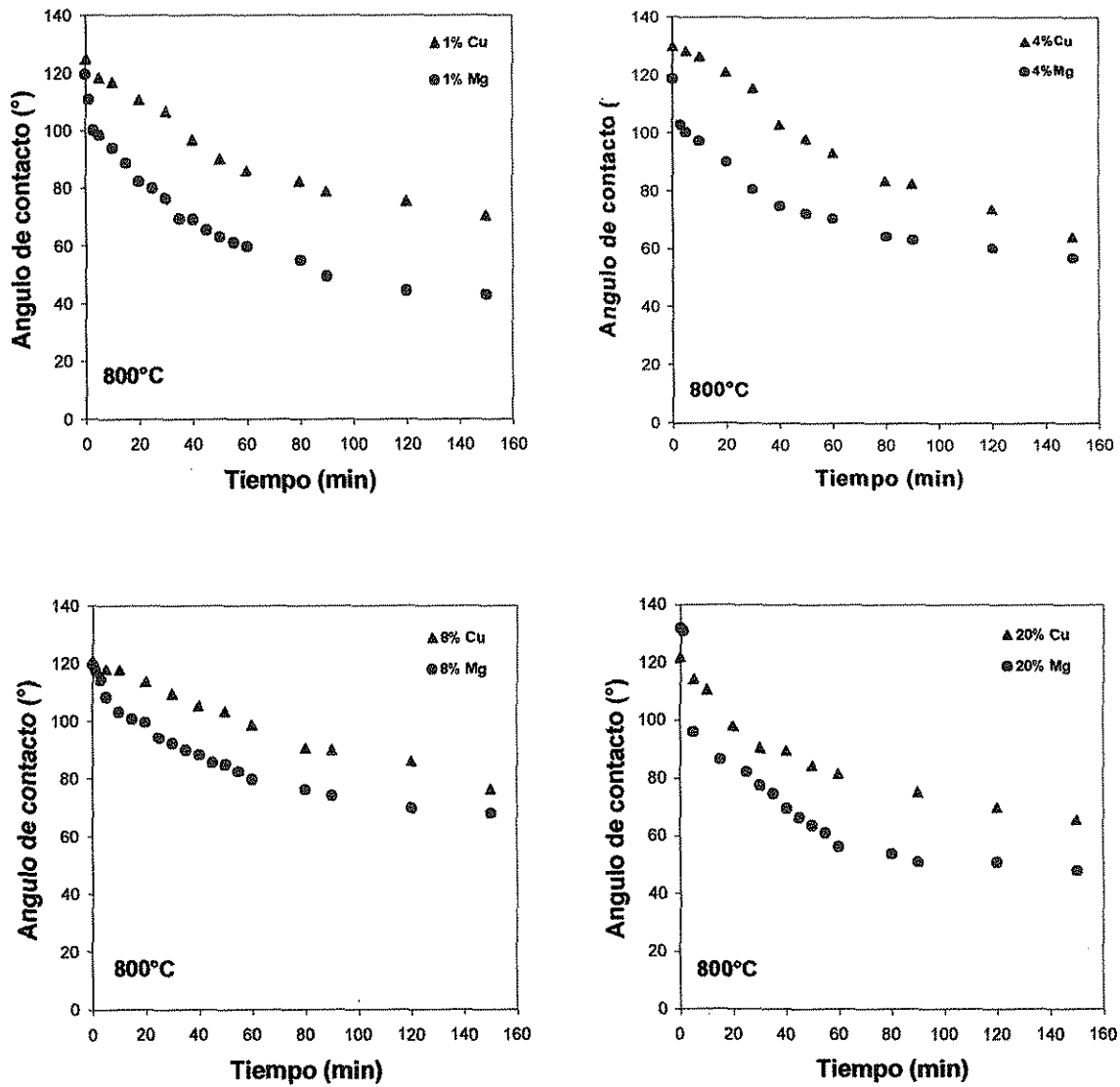


Figura 6.26 Comparación del efecto del Cu y Mg en la mojabilidad del TiC a la temperatura de 800°C.

Miyahara *et al.*[146] reportan que el Cu tiene muy poca influencia en la mojabilidad de alúmina por el Al, en un rango de temperaturas de 700 a 900°C. Por el contrario, encontraron que la adición de Mg (4.1-9.7%) mejoran la mojabilidad significativamente.

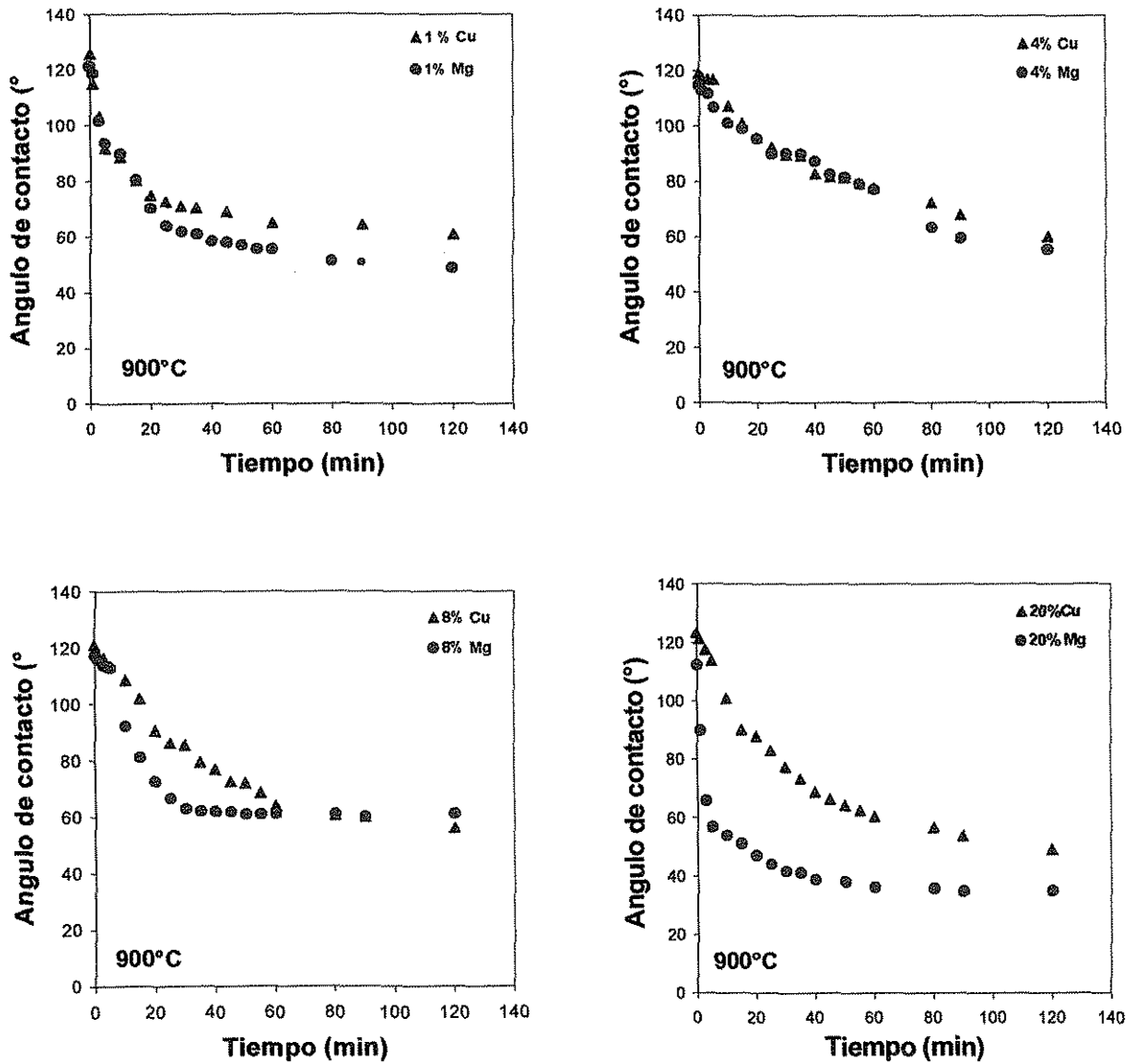


Figura 6.27 Comparación del efecto del Cu y Mg en la mojabilidad del TiC a la temperatura de 900°C.

Estos sistemas presentan una transición de no mojado a mojado a temperaturas relativamente bajas comparadas con las que se reportan en la literatura. En la gráfica de la Figura 6.28 podemos observar estas transiciones en función de la temperatura y del contenido del elemento de aleación.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

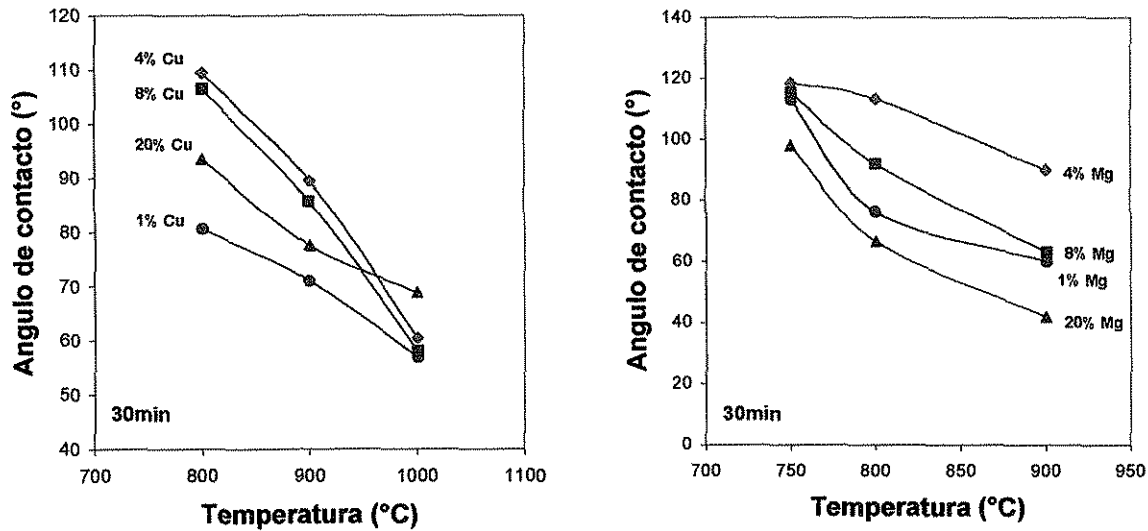


Figura 6.28 Efecto de la temperatura y composición química en el ángulo de contacto para los sistemas AlCu/TiC y AlMg/TiC, después de 30 minutos..

6.3.6. Estudio cinético de la mojabilidad (Spreading kinetic).

Para realizar un estudio cinético del proceso de mojado en estos sistemas se consideran parámetros como el radio de la base de la gota, altura de la gota, temperatura y tiempo. Considerando la parte lineal del radio base de la gota en función del tiempo es posible realizar una estimación de la energía de activación. De la regresión lineal de estos datos se calcula la velocidad de esparcimiento (dr/dt) para cada temperatura y graficando el $\ln(dr/dt)$ vs $1/T$ se obtienen las gráficas de Arrhenius mostradas en la Figura 6.29 (APÉNDICE II).

De la pendiente del ajuste lineal de la gráfica de Arrhenius se obtiene el valor de la pendiente (E_a/R) y se obtuvo la energía de activación mostrada en la Tabla 6.8. El alto valor de energía de activación evaluado del esparcimiento de la gota para las aleaciones AlCu-1% y AlMg-1 y 4% indica que el proceso no es controlado por la disminución de la viscosidad del aluminio fundido o por algún proceso de auto-difusión, ya que los valores de energía de activación para tales procesos es mucho más pequeña, por ejemplo, se ha reportado que la energía de activación para flujo viscoso del aluminio es de 8.4 KJ/mol [126].

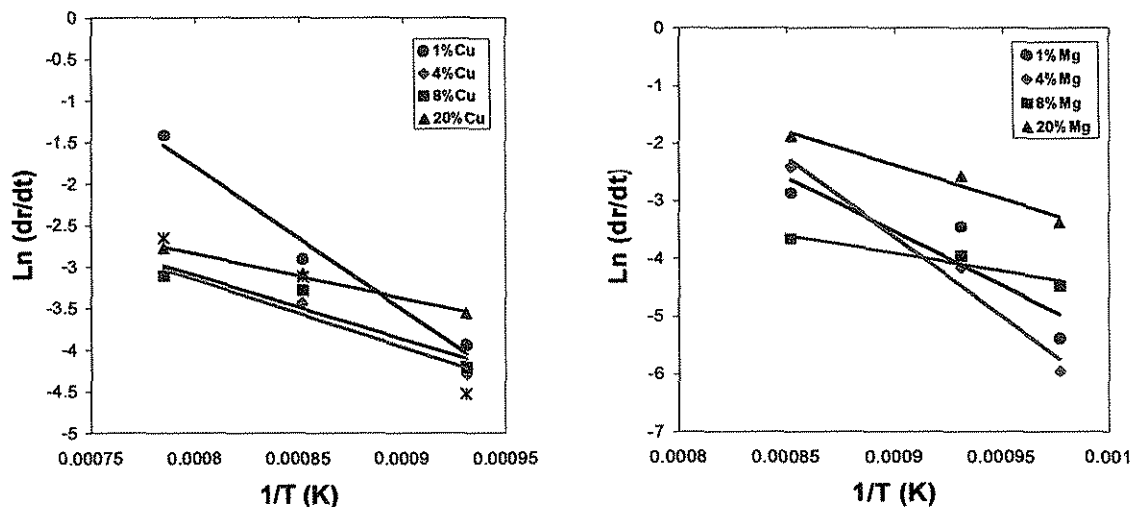


Figura 6.29 Gráfica de Arrhenius para determinar la E_a de los sistemas $AlCu_x/TiC$ y $AlMg_x/TiC$.

Es bien establecido que los procesos físicos como el flujo viscoso de los líquidos o adsorción física usualmente requieren de una energía de activación menor de 80 KJ/mol, mientras que los procesos químicos como la vaporización, quimisorción o reacciones en estado sólido requieren de energías de activación mucho más altas.

Tabla 6.8 Energía de activación para los sistemas Al-Cu/TiC y Al-Mg/TiC.

Aleación	E_a (kJ/mol)
AlCu-1%	143.30
AlCu-4%	68.03
AlCu-8%	63.86
AlCu-20%	45.07
AlMg-1%	156.6
AlMg-4%	230.36
AlMg-8%	51.92
AlMg-20%	96.99

Es evidente que el proceso de esparcimiento de la gota es controlado por una reacción química en la interfase sólido/líquido. Para mayores contenidos de Cu es posible que la reacción interfacial y la difusión de Ti hacia la interfase y Al juegan un papel fundamental en el mojado. Pues la energía de activación obtenida es de la magnitud para procesos de difusión en sólidos [155]. Mientras que para altos contenidos de Mg es posible se tenga un control mixto por reacción química y por flujo viscoso debido a la disminución de la tensión superficial y la viscosidad del Al.

Existen una diversidad de modelos para sistemas reactivos del esparcimiento de la gota, pero la mayoría son modelos termodinámicos [156]. Otros modelos han sido desarrollados para predecir únicamente si el mojado se lleva o no se lleva a cabo, pero estos modelos no predicen la velocidad del mojado. Teóricamente el modelado de la cinética de esparcimiento (spreading kinetic) es difícil. Aún en sistemas no reactivos, el modelado es complicado por las irregularidades en la superficie de los substratos, por la contaminación y otros factores. El modelado en sistemas reactivos es aún más complicado por las reacciones interfaciales que se presentan, así como las reacciones en la interfase líquido-vapor, como lo es la oxidación.

Como podemos observar la mojabilidad y cinética del esparcimiento de la gota en sistemas reactivos es complicada debido a las reacciones en la interfase sólido-líquido, así como también por las reacciones presentes en la interfase líquido vapor, como lo es el caso de la oxidación.

6.3.7. Mojabilidad del TiC por el Al-2024.

Debido a que la mojabilidad se estudio para aleaciones binarias Al-Cu y Al-Mg sobre substratos de TiC, se llevo a cabo estudios de mojabilidad de una aleación comercial que contiene ambos elementos de aleación (Al-2024), para poder determinar el efecto de estos elementos juntos en el Al.

En la Figura 6.30 se muestra la variación del ángulo de contacto con respecto al tiempo y la temperatura para esta aleación comercial.

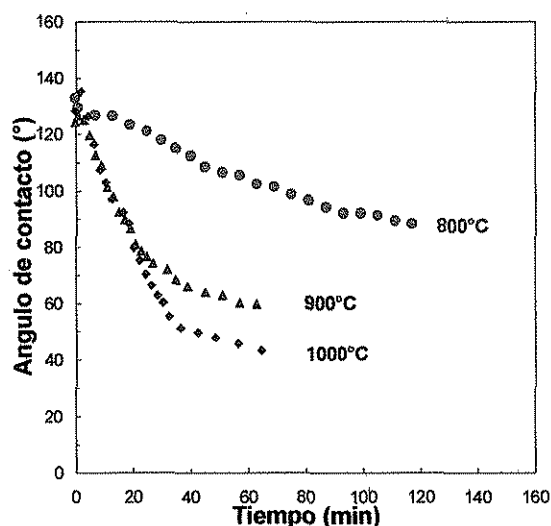


Figura 6.30 Variación del ángulo de contacto para el Al-2024/TiC.

Al igual que para las aleaciones binarias Al-Cu y Al-Mg, se observa la dependencia de la temperatura en el ángulo de contacto, además el comportamiento dinámico del ángulo de contacto, característico de sistemas que no se encuentran en equilibrio, y que son conducidos por una reacción química en la interfase, la cual disminuye la tensión interfacial sólido/líquido y conduce a una disminución de θ , de acuerdo a la ecuación de Young.

Considerando la variación del ángulo de contacto con la temperatura para este sistema y de la regresión lineal para el rango de temperaturas estudiadas obtenemos la siguiente ecuación:

$$\theta(^{\circ}) = 140.15 - 0.278 (T - T_m) \quad (6.24)$$

En la Figura 6.31 podemos observar el efecto de la atmósfera en la mojabilidad para esta aleación comercial, donde se puede apreciar de las gráficas una mejor mojabilidad en vacío para el sistema Al-2024/TiC, lo cual puede ser atribuido a que en vacío la reacción que produce el $\text{Al}_2\text{O}_{(\text{gas})}$ se ve favorecida, como lo muestran los cálculos termodinámicos realizados de la presión parcial de oxígeno mostrados en la Tabla 6.4, lo cual ayuda a romper la capa superficial de óxido de aluminio. Por lo tanto la capa superficial de óxido de aluminio en argón es más estable.

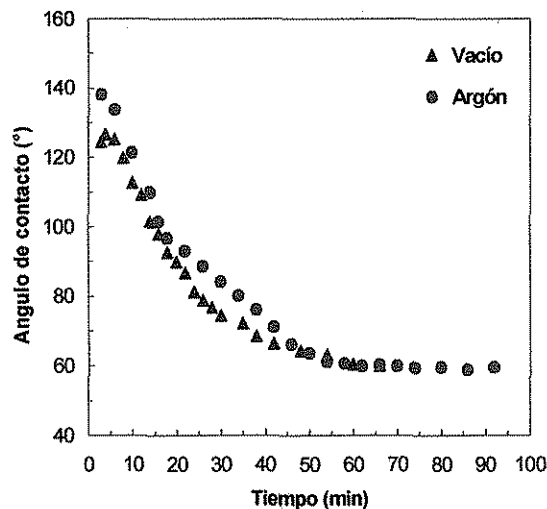


Figura 6.31 Efecto de la atmósfera en la mojabilidad del Al-2024/TiC a 900°C.

Como se mostró en la Figura 6.10 para el sistema Al/TiC no se observó un efecto significativo debido a la atmósfera. Lo cual se atribuye principalmente a que el Al puro no tiene elementos de aleación que se evaporan fácilmente, como lo es el Mg, en el caso del Al-2024. Comparando ambos sistemas observamos que el Al puro presenta una mejor mojabilidad que el Al-2024 como se aprecia en la Figura 6.32.

En las pruebas realizadas bajo vacío se presentó la evaporación de elementos aleantes como el Mg principalmente, aún sabiendo que el punto de ebullición del Mg es alrededor de 1120°C. El uso de argón ayudo en gran medida a evitar la evaporación de elementos aleantes de la gota líquida [157].

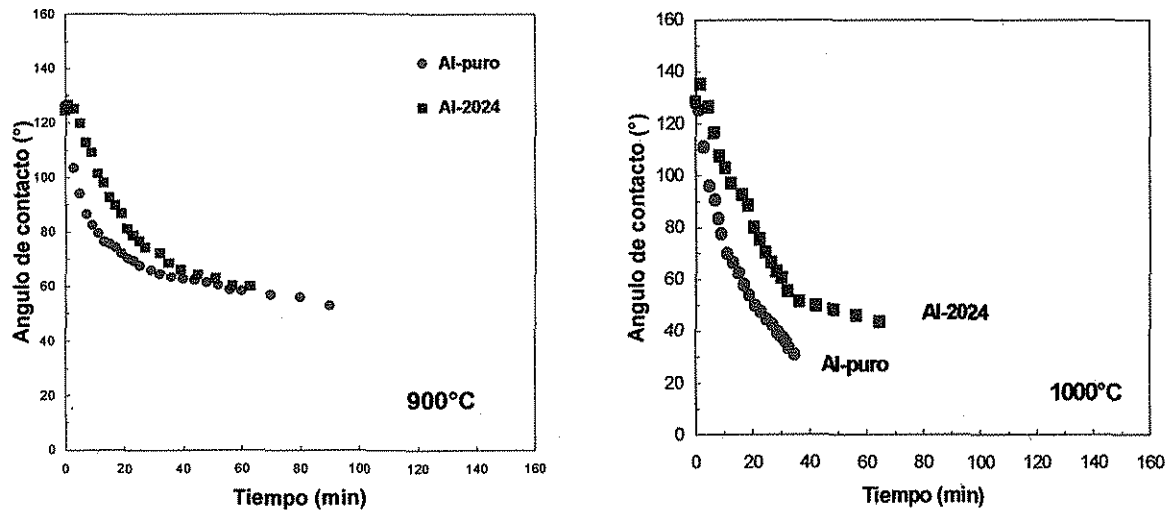


Figura 6.32 Comparación de la mojabilidad del Al-puro y Al-2024 sobre el TiC a 900 y 1000°C en argón.

El Al-2024 mejora la mojabilidad más efectivamente en condiciones de vacío debido a la presencia de Mg y su rápida evaporación. Es reportado que durante experimentos de mojado con aleaciones comerciales de aluminio (2024, 6061 y 7075) en vacío, el Al-7075 mejora la mojabilidad en gran medida debido a la evaporación de elementos como el Zn y Mg [157].

Por otro lado, si consideramos la aleación Al-2024 la cual tiene un contenido de 1.86% de Mg y 4.86% de Cu, quizás el alto contenido de Cu sea factor que retarda la mojabilidad en esta aleación con respecto al Al puro.

También se puede considerar que los elementos de aleación en conjunto no mejoran la mojabilidad del TiC, debido a los efectos cruzados que producen los elementos aleantes en la tensión superficial de las aleaciones utilizadas, de igual forma se presentó este comportamiento en estudios realizados en el sistema α -Al₂O₃/Al [157,158,159].

El trabajo de adhesión para el sistema Al-2024/TiC, calculado a partir de la tensión superficial reportada por Orkasov [160] y el ángulo de contacto correspondiente a 1 hora, fue de 1207 mJ/m².

6.3.8. Análisis interfacial.

En sistemas reactivos como es el caso de Al-Cu/TiC y Al-Mg/TiC el mojado ocurre con una reacción química y la formación de un nuevo compuesto en la interfase metal/substrato. Estos tipos de sistemas se caracterizan por tener una cinética de mojado pronunciada, es decir, variaciones importantes de θ con respecto al tiempo y la temperatura. La Figura 6.33 y 6.34 muestra micrografías de secciones de la gota solidificada sobre el substrato de TiC, para las diferentes composiciones de las aleaciones binarias Al-Cu y Al-Mg. Donde se observa en todos los casos la formación de un producto de reacción interfacial.

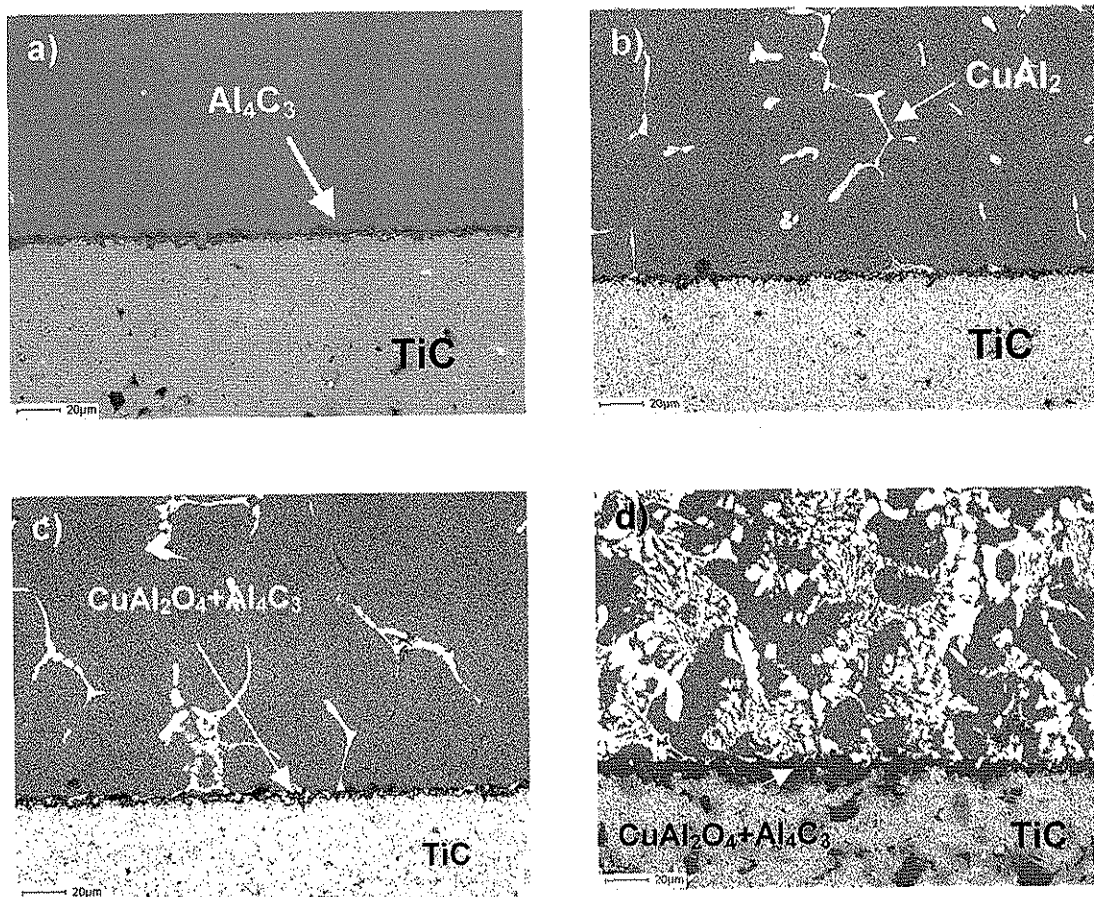


Figura 6.33 Micrografías de la interfase obtenidas a 900°C.
a) AlCu-1%, b) AlCu-4%, c) AlCu-8% y d) AlCu-20%.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

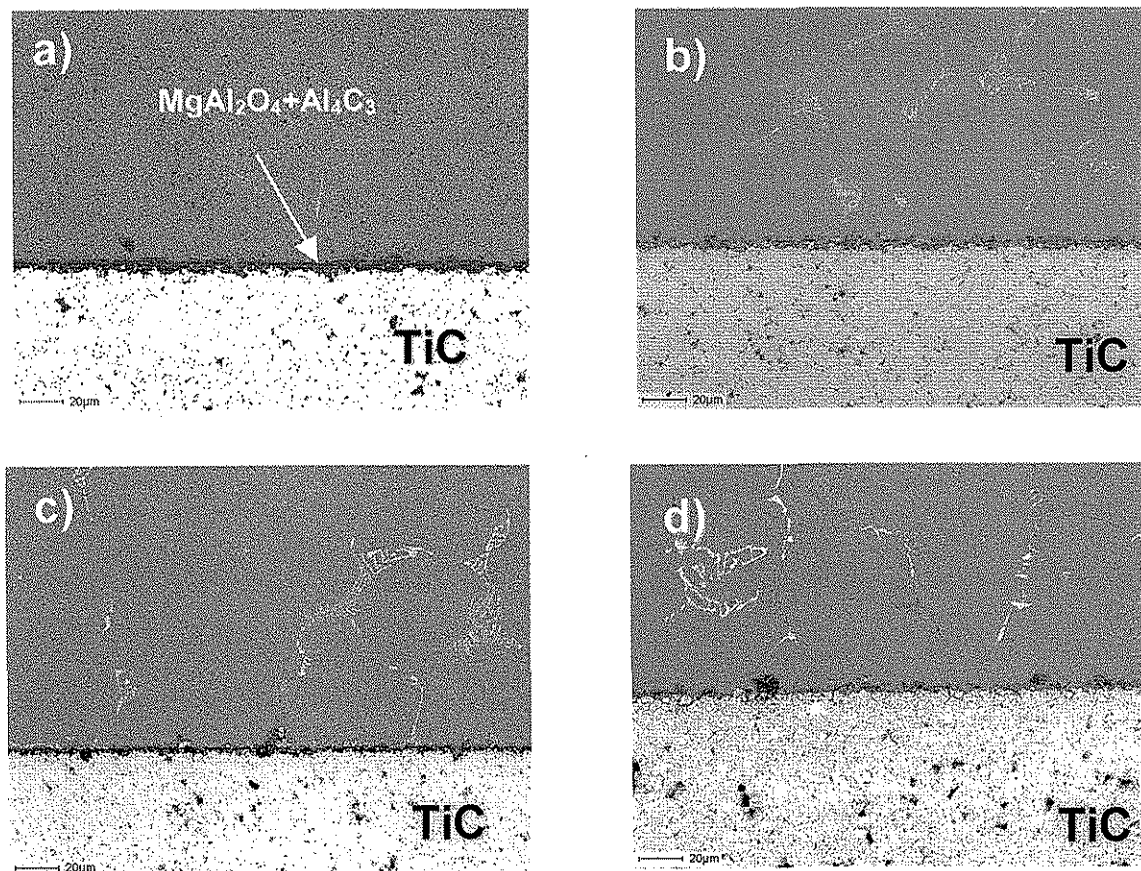


Figura 6.34 Micrográficas de la interfase obtenidas a 900°C.
a) AlMg-1%, b) AlMg-4%, c) AlMg-8% y d) AlMg-20%.

El espesor de la reacción química y los productos de reacción química que se forman en la interfase dependen de la temperatura de procesamiento, atmósfera, presión, composición de la matriz y de la superficie química del refuerzo. También a altos contenidos de Cu y Mg se observa la presencia de algunos precipitados en el aluminio y la formación de fases eutécticas.

De los análisis realizados en la interfase en diferentes puntos se determinó la existencia de los diferentes elementos y de los posibles productos de reacción mostrados en la Tabla 6.9. Además, se realizó una evaluación del espesor de la interfase en función del contenido de Mg en el Al, y se encontró que el espesor de la interfase tiende a decrecer a medida que se incrementa el contenido de Mg Figura 6.35(a). Mientras que para el sistema AlCu/TiC el espesor de la interfase

parece incrementarse a mayores contenidos de Cu como se observa en la Figura 6.35(b). Para tal efecto, realizaron varias mediciones a lo largo de la interfase debido a la naturaleza irregular y se tomaron los valores promedio mostrados en la Tabla 6.9.

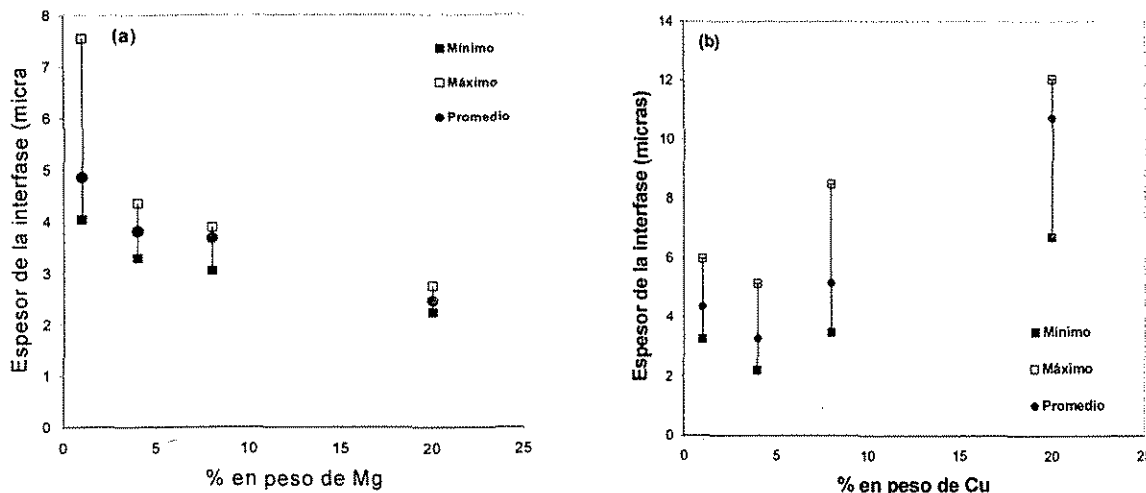


Figura 6.35 Espesor de la interfase en función del contenido del elemento de aleación a 900°C: (a)Interfase Al-Mg/TiC y (b)Al-Cu/TiC

Tabla 6.9 Resultados del análisis interfacial por MEB.

Aleación	Espesor de la interfase (μm)	Elementos detectados en la interfase	Posibles productos de reacción	Temperatura
Al-1% Mg	4.04-7.55	Al,C,Mg,O	MgAl ₂ O ₄ , Al ₄ C ₃ , Al ₂ O ₃	900°C
Al-4% Mg	3.29-4.36	Al,C,Mg,O	MgAl ₂ O ₄ , Al ₄ C ₃ , Al ₂ O ₃ ,MgO	900°C
Al-8% Mg	3.05-5.36	Al,C,Mg,O	MgAl ₂ O ₄ , MgO, Al ₄ C ₃	900°C
Al-20%Mg	2.22-2.74	Al,C,Mg,O	MgAl ₂ O ₄ , MgO, Al ₄ C ₃	900°C
Al-1% Cu	3.29-5.99	Al,C,Cu,O	CuAl ₂ O ₄ , Al ₄ C ₃	900°C
Al-4% Cu	2.21-5.15	Al,C,Cu,O	CuAl ₂ O ₄ , CuAl ₂ , Al ₄ C ₃	900°C
Al-8% Cu	3.48-8.49	Al,C,Cu,O	CuAl ₂ O ₄ , CuAl ₂ , Al ₄ C ₃	900°C
Al-20%Cu	6.71-12.03	Al,C,Cu,O,Ti	CuAl ₂ O ₄ , CuAl ₂ , Al ₄ C ₃	900°C

Analizando los resultados obtenidos se puede decir que a altos contenidos de Mg se inhibe en cierta forma la formación del Al₄C₃. Incrementando las posibilidades de la formación del MgO y MgAl₂O₄ en la interfase.

En la Figura 6.35(a) se observa claramente que el espesor de esta capa de reacción disminuye al incrementarse el contenido de Mg. También esta capa de reacción interfacial se minimiza bajando la temperatura y el tiempo de la prueba como se aprecia en la Figura 6.36.

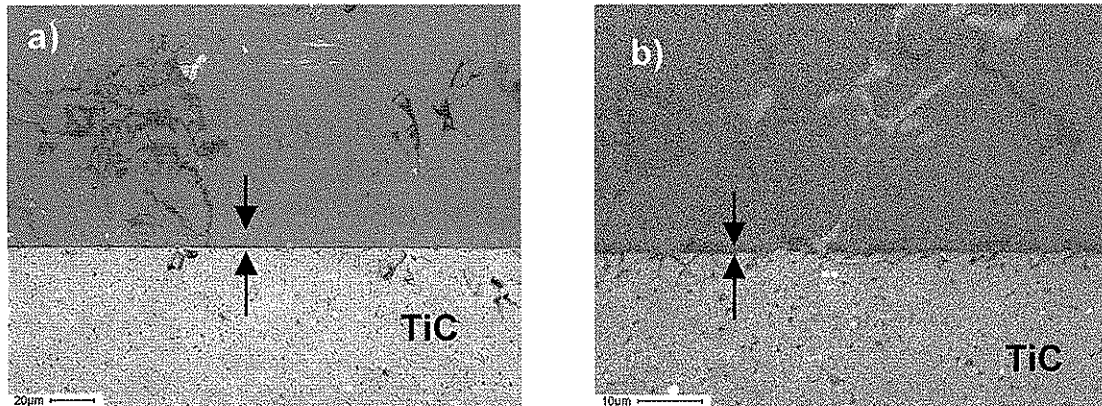
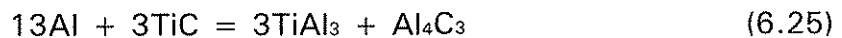


Figura 6.36 Interfases AlMg-20/TiC a 900°C. (a) después de 5 minutos, (b) después de 30 minutos.

Microanálisis realizados en diferentes puntos de la interfase a través de EDX revelan la presencia de Al_4C_3 en todos los especímenes en diferentes proporciones. Además el espesor de esta capa de reacción es muy irregular y cambia de acuerdo a la composición química de la aleación utilizada. También fueron identificados otras estequiometrías del carburo de aluminio (Al_xC_y). Cabe señalar que termodinámicamente la reacción que pudiera dar origen a la formación de este producto no es factible a las temperaturas estudiadas como lo muestra la siguiente reacción:



$$\Delta G_{(1000^\circ C)} = 57.72 \text{ KJ}$$

$$\Delta G_{(900^\circ C)} = 33.62 \text{ KJ}$$

$$\Delta G_{(800^\circ C)} = 9.71 \text{ KJ}$$

$$\Delta G_{(750^\circ C)} = -2.14 \text{ KJ}$$

Las predicciones termodinámicas del ΔG para las reacciones anteriores fueron realizadas empleando el paquete termodinámico F.A.C.T.[161] y se muestran en el APÉNDICE III, dichas predicciones señalan que el TiC puede ser estable en Al a temperaturas superiores a 752°C. Como se mostró anteriormente, la formación de esta fase aún no ha sido bien comprendida termodinámicamente, pues existen muchas controversias en la temperatura a la cual el TiC es estable en Al líquido.

Por otro lado, la formación del carburo de aluminio en la interfase es indeseable debido a la fragilidad que este presenta (Figura 6.37), además es un compuesto muy higroscópico y se descompone fácilmente en presencia de humedad. El espesor de la interfase se incrementa con el tiempo, mientras que para muestras analizadas entre 1 y 2 semanas después de realizadas las pruebas, el espesor de la interfase varía entre 3 y 8 micras en promedio, dependiendo de la aleación. Estas mismas muestras analizadas después de aproximadamente 90 días se observó que el espesor de la interfase crece, observándose espesores hasta de 12 micras (Figura 6.37), lo cual indica que la reacción que da origen a la formación de esta interfase continúa aún en estado sólido [11].

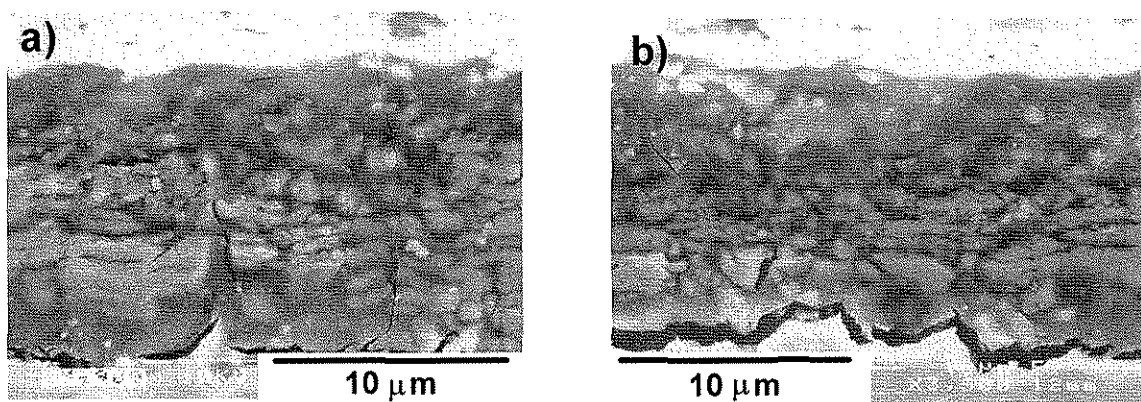


Figura 6.37 Fractura en la interfase, a) AlMg-20%/TiC y b) AlCu-20%/TiC a 900°C, después de 90 días.

Si consideramos que el TiC contiene C libre este puede reaccionar fácilmente con el Al de acuerdo a la siguiente reacción:



$$\Delta G_{(900^\circ\text{C})} = -170.79 \text{ KJ}$$

Sin embargo, en la formación del Al_4C_3 existen muchas discrepancias. Inclusive la formación del carburo de aluminio ha sido reportado en el sistema Al/AlN en estudios de mojabilidad realizados en el rango de temperatura de 1100 a 1290°C [124]. Cálculos termodinámicos realizados por Frage *et al.*[162] señalan que existe equilibrio entre las cuatro fases Al, TiC, TiAl_3 y Al_4C_3 a la temperatura de 693°C. Banerji y Reif [97] reportan que se debe estar arriba de 1000°C para evitar la formación del Al_4C_3 y Ti_3AlC en la interfase Al/TiC. También observaron que la energía libre estándar de formación para el Al_4C_3 y el TiC se cruzan cerca de 1175°C (1448°C) como se aprecia en la Figura 6.38, donde el Al_4C_3 tiene una energía de formación más baja, debajo de esta temperatura. En adición, Banerji y Reif [97] reportan que a temperaturas debajo de 1000°C el TiC reacciona con el Al líquido para formar Al_4C_3 y Ti_3AlC . Arriba de esta temperatura no observaron ninguno de estos productos de reacción.

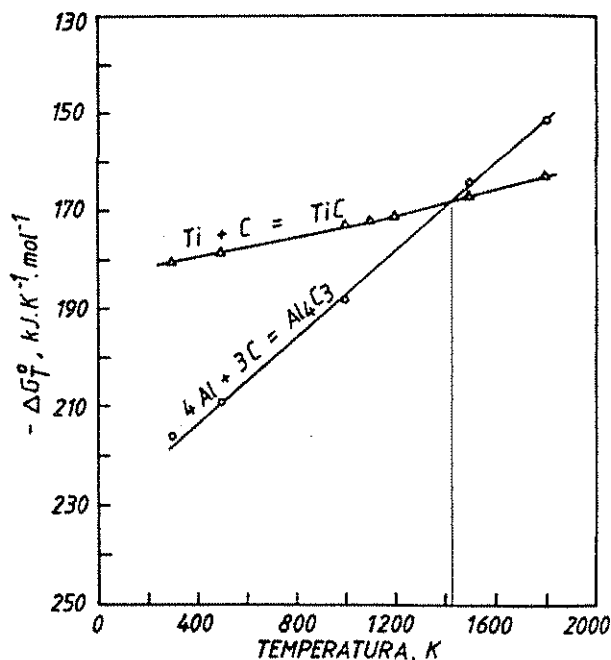


Figura 6.38 Variación de la energía libre estándar para el TiC y Al_4C_3 [97].

Fine y Conley[98] proponen que la presencia de Al_4C_3 se forma por razones cinéticas y desaparece de acuerdo a la reacción:



$$\Delta G_{(900^\circ C)} = 358.86 \text{ kJ}$$

Señalan que en el diagrama de equilibrio ternario Al-Ti-C no más de tres fases pueden coexistir en equilibrio (excepto en el punto eutéctico). Se sugiere que estas fases están en solución líquida ($TiAl_3$ and TiC). También proponen que la formación de la fase Ti_3AlC se lleva a cabo de acuerdo a la siguiente reacción:



y estará presente debajo de $1000^\circ C$ como una fase metaestable intermedia entre $TiAl_3$ y TiC . Desafortunadamente no existen datos termodinámicos para la formación de esta fase. Para clarificar estas incertidumbres Yokokawa *et al.* [99] basados en los diagramas de potencial químico para el sistema Al-Ti-C reinterpretan los resultados de Banerji y Reif en términos de las propiedades de equilibrio. Para tal efecto ellos construyen un diagrama de potencial químico para el sistema Al-Ti-C a 700 y $1000^\circ C$. Indican que a través de este diagrama se puede saber que reacción en particular es crucial considerando otras reacciones químicas posibles.

Kennedy *et al.* [11] investigaron este tipo de reacciones en materiales compuestos Al-10 wt%/TiC empleando la técnica de colada. Los materiales fueron tratados térmicamente entre 600 y $900^\circ C$ por 48 horas y manteniéndolos a $700^\circ C$ por periodos arriba de 240 horas. La temperatura a la que se presentó máxima reacción fue a $700^\circ C$ y los productos de reacción formados fueron $TiAl_3$ y Al_4C_3 en la interfase matriz/partícula. Además, señalan que a $900^\circ C$ el TiC parece ser estable en Al.

Para tratar de esclarecer la controversia que existe en la formación de estos compuestos, Kennedy *et al.* [163] pusieron a reaccionar polvos de Al-Ti-C, y se analizaron por medio de barrido diferencial calorimétrico (DSC) para determinar la temperatura a la cual se forma el TiC. De forma similar mezclaron polvos de Al_4C_3

y TiAl_3 para determinar la temperatura a la cual son estables. Ellos observaron que el TiC se forma a partir de Al_4C_3 y TiAl_3 a temperaturas superiores a 890°C .

Considerando la estequiometría del TiC_x desde $x=0.48$ a $x=0.98$ Frage *et al.* [162] señalan que el TiC no es estable en Al líquido y que a 1027°C (1300 K) existen únicamente dos fases en equilibrio entre el $\text{Al}_{(l)}$ y el TiC_x en un rango de $0.91 < x < 0.82$. Así, la interacción del Al líquido con TiC estequiométrico con altos contenidos de C permite la formación del Al_4C_3 , mientras para el TiC con bajo contenido de C ($x < 0.82$), únicamente se forma el compuesto intermetálico TiAl_3 a la temperatura de 1027°C . Los cálculos termodinámicos realizados por este autor indican que pueden estar en equilibrio cuatro fases: Al , TiC , TiAl_3 y Al_4C_3 a 693°C , y que únicamente por tratamiento térmico debajo de esta temperatura se puede obtener Al_4C_3 y TiAl_3 . En forma similar Zarrinfar *et al.* [164] estudiaron la formación del TiC a partir de la mezcla de polvos C/Ti con adiciones de Cu y diferentes composiciones estequiométricas.

Nukami y Flemings [44] en forma similar a Kennedy [163] realizaron mezclas de Al_4C_3 y TiAl_3 y observaron que estos comienzan a reaccionar aproximadamente a 877°C (1150 K) para formar el TiC como se muestra en la Figura 6.39. A temperaturas más altas (aproximadamente 992°C) continúa la formación del TiC por reacción directa del carbón con el TiAl_3 . Estas observaciones hechas durante este estudio, están de acuerdo con las realizadas durante el procesamiento de compuestos *in situ* Al/TiC [165,166]. En estos estudios se encontró que el TiC es estable únicamente a temperaturas de procesamiento arriba de 900°C .

Por otro lado, Yang *et al.* [167] encontraron que usando una relación estequiométrica Ti:C de 1:1.3 en la fabricación de compuestos TiC/Al *in situ*, se elimina completamente la formación del Al_4C_3 y TiAl_3 . Mientras que la formación de estas fases está presente cuando se tiene una relación molar Ti:C de 1:1.

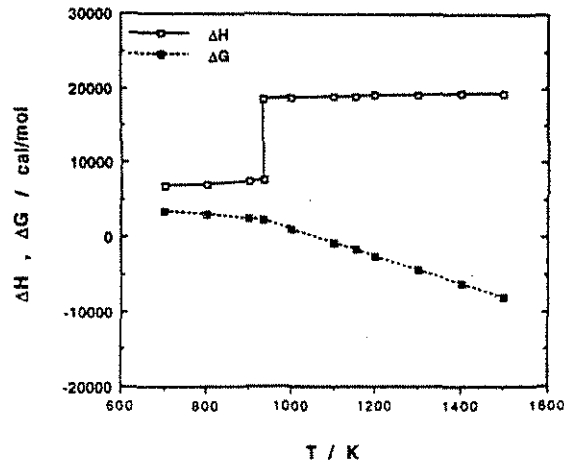


Figura 6.39 Cálculos termodinámicos en función de la temperatura para la reacción: $3\text{TiAl}_3 + \text{Al}_4\text{C}_3 = 3\text{TiC} + 13\text{Al}$ [44].

En nuestro caso y de acuerdo con las consideraciones hechas en las referencias [44] y [163], es posible que la formación del Al_4C_3 en las interfases de las muestras estudiadas se lleve a cabo por las consideraciones hechas por estos autores, debido a que en nuestro caso las interfases observadas fueron a 900°C , lo cual está muy cercano a la temperatura que estos autores manejan (877 y 890°C). Por otro lado, Banerji y Reif [97] reportan que a temperaturas debajo de 1000°C el TiC reacciona con el Al líquido para formar Al_4C_3 y Ti_3AlC . No descartando también que la formación de estos productos de reacción se lleve a cabo por cuestiones cinéticas como lo argumentan Fine y Conley[98]. En sistemas Al/TiC [157] y Al/AlN [124] también ha sido reportado la formación de este carburo de aluminio.

Observando la superficie del sustrato en la interfase, encontramos que inicialmente se encontraba completamente plana y con una rugosidad mínima, sin embargo, después de realizadas las pruebas observamos que la superficie de los sustratos en la interfase queda con una superficie muy irregular como se muestra en la Figura 6.40(a), lo cual es indicativo de la reacción interfacial que se lleva a cabo entre el TiC y el Al , llevándose a cabo la disolución y disociación del TiC para permitir la formación de los productos interfaciales. Como señala

Kennedy *et al.*[11], aún a muy bajos porcentajes de C liberados durante la disociación del TiC al entrar en contacto con el Al formarán el Al_4C_3 . Es importante señalar también, que justamente debajo de la gota solidificada se mostró una región de mayor porosidad, lo cual nos hace suponer que la difusión del Ti y C estuvieron presentes, la cual fue más notoria a altos contenidos del elemento aleante. Sin embargo, las partículas de TiC en los substratos no parecen haber sido atacadas uniformemente para producir una capa continua de Al_4C_3 en la interfase como se aprecia en la Figura 6.40(b).

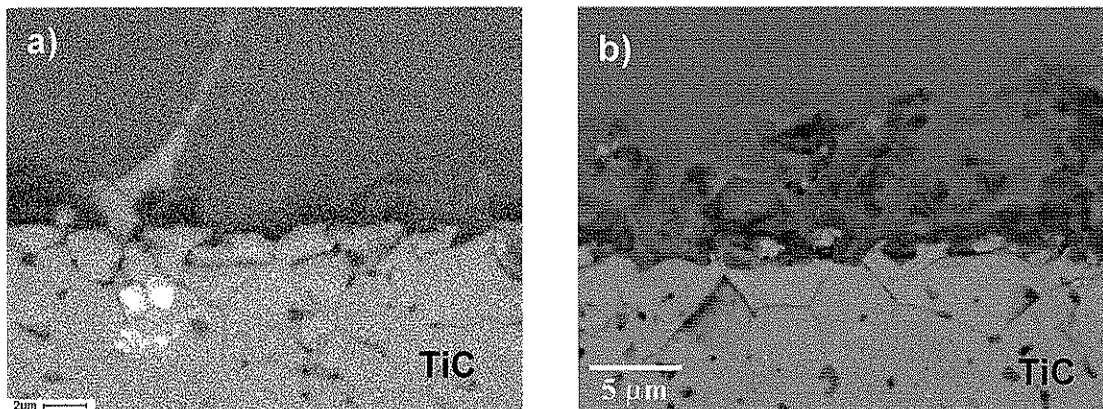


Figura 6.40 (a) Interfase AlMg-20%/TiC a 900°C, (b) Interfase AlMg-4%/TiC a 900°C.

Al parecer ciertos planos cristalográficos promueven la disolución del TiC y la nucleación y crecimiento del Al_4C_3 . Así mismo se han observado diferentes velocidades de ataque a planos específicos y crecimiento del Al_4C_3 sobre planos preferenciales para el sistema Al/SiC[168,169].

En ambos sistemas la formación del Al_4C_3 en la interfase contribuye a tener un mejor mojado. Sin embargo, muchos autores afirman que en este caso el mojado no es sobre el substrato cerámico sino al producto de reacción interfacial [170]. Además, afirman que la presencia de espínelas de Cu mejoran notablemente la resistencia de la unión en la interfase. Generalmente, para la formación de productos de reacción interfacial se requieren periodos largos de

tiempo; y una vez que este producto se ha formado, el esparcimiento de la gota ocurre sobre el producto de reacción interfacial.

Para confirmar la presencia de las diferentes fases de reacción interfacial, se realizaron estudios complementarios de difracción de rayos X. Los difractogramas obtenidos se muestran en la figura 6.41 y 6.42. Para realizar estos estudios las gotas solidificadas sobre los substratos fueron removidas.

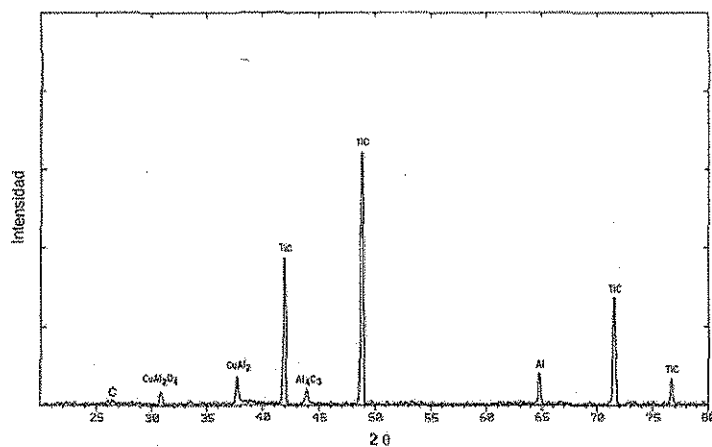


Figura 6.41 Espectro de DRX de la interfase AlCu20%/TiC a 900°C.

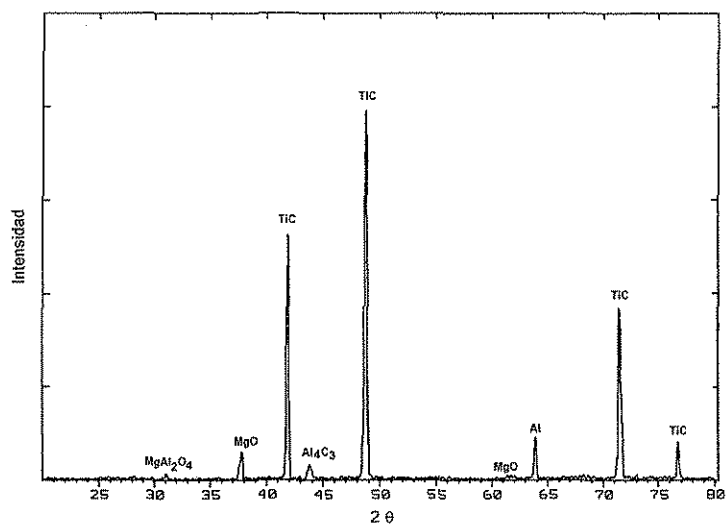


Figura 6.42 Espectros de DRX de la interfase AlMg-20%/TiC a 900°C.

Para las interfases AlCu/TiC y AlMg/TiC en adición al carburo de aluminio se encontró la formación de algunas espínelas ($MgAl_2O_4$ y $CuAl_2O_4$) y el intermetálico $CuAl_2$ así como la formación de MgO. Cabe señalar que por medio de difracción de rayos X solo se detectaron estos compuestos a altos contenidos del elemento aleante.

El comportamiento mecánico de las gotas solidificadas bajo los esfuerzos de contracción térmica producidos durante el enfriamiento del metal fue caracterizado observando el tipo de fractura que ocurrió entre el cerámico y el metal. Para el caso del Mg-puro/TiC (Figura 6.43a) se observó una fractura adhesiva (una ruptura interfacial que corresponde a una unión débil). No se identificaron productos de reacción interfacial, debido a que termodinámicamente el Mg es muy estable con los carburos. En el caso de AlMg/TiC y AlCu/TiC (Figura 6.43b) se observó una fractura cohesiva (desprendimiento del sustrato cercano a la interfase) en este caso se tiene una fuerte unión interfacial. Este tipo de fractura se presentó sobre todo para altos contenidos del elemento aleante (siendo más común en el caso del Cu), lo cual se relaciona con los coeficientes de contracción térmica del material.

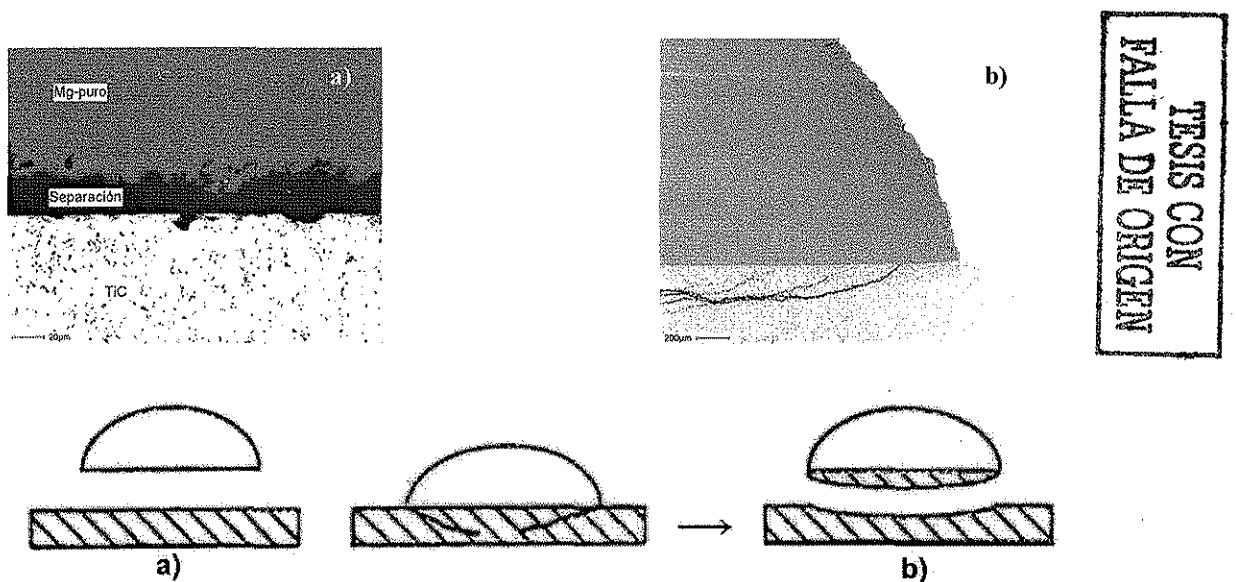


Figura 6.43 Diferentes tipos de tipos de fractura, (a) Mg-puro/TiC y (b) AlMg-8%/TiC.

Debido a que el trabajo de adhesión (W_a) es un parámetro de crucial importancia en el procesamiento y propiedades interfaciales de los materiales y esta relacionado con la mojabilidad, se evaluó el W_a para ambos sistemas (Al-Cu/TiC y Al-Mg/TiC) a partir de los valores obtenidos del ángulo de contacto y utilizando los valores de la tensión superficial reportados por Schoutens [23] empleando la ecuación:

$$W_a = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta) \quad (6.29)$$

los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.10. El trabajo de adhesión es el trabajo por unidad de área de la interfase que debe ejecutarse para separar reversiblemente dos fases. Es decir, es una medida de la resistencia de la unión entre dos fases. De acuerdo a la ecuación anterior la mojabilidad se determina por la energía de adhesión entre las fases sólida y líquida y por el trabajo de cohesión de la fase líquida ($W_{coh} = 2\gamma_{LV}$). Atractiva interacción resulta cuando $W_a > 0$; entre más grande el W_a mayor serán las interacciones entre ambas fases. La condición para tener un esparcimiento espontáneo de la gota esta dada por $W_a \geq 2\gamma_{LV}$ [155,171]. Esto significa que la energía de adhesión entre la fase cerámica y el metal debe ser más de dos veces la tensión superficial del líquido. Por ejemplo el trabajo de adhesión calculado a 800°C para el Mg-puro/TiC es 486.3 mJ/m², tomando en cuenta que $\gamma_{LV(Mg)} = 512$ mJ/m²; esto equivale a tener ~47% del trabajo de cohesión del Mg líquido ($W_{coh} = 2\gamma_{LV}$). Esto nos muestra que la interfase Mg/TiC será energéticamente débil. Para tales sistemas no reactivos la adhesión se atribuye principalmente a las fuerzas de Van Der Waals [171,172,173]. Las fuerzas de atracción de Van Der Waals se consideran fuerzas de atracción débiles entre átomos o moléculas que se encuentran muy cerca uno de otro. Estas fuerzas se incrementan de la atracción electrostática de un núcleo o de una molécula para los electrones de una molécula diferente.

Tabla 6.10 Trabajo de adhesión para los sistemas Al-Cu/TiC y Al-Mg/TiC.

Aleación	Trabajo de adhesión (mJ/m ²)		
	800°C	900°C	1000°C
AlCu-1%	1007.2	1219.5	1293.1
AlCu-4%	1022.3	1244.9	1382.7
AlCu-8%	1068.9	1310.7	1324.6
AlCu-20%	1183.2	1340.7	1397.2
Al-puro	1344.4	1428.4	1608.7
Aleación	750°C	800°C	900°C
AlMg-1%	455.3	1559.0	1457.2
AlMg-4%	604.3	1151.4	1250.2
AlMg-8%	939.1	1201.7	1356.9
AlMg-20%	1289.5	1367.5	1465.8
Mg-puro	466.2	486.3	1009.1

De la Tabla 6.10 podemos observar que el trabajo de adhesión está relacionado directamente con el grado de mojabilidad a la respectiva temperatura y composición química. Buena mojabilidad es importante pero eso no significa necesariamente tener una unión resistente. Como se observó en el caso de Mg-puro/TiC donde se tiene un excelente grado de mojado a 900°C, sin embargo la unión metal/cerámico es débil como lo muestra la micrografía de la Figura 7a, lo cual puede atribuirse en cierta forma a la nula reactividad entre el TiC y el Mg.

Considerando el caso del Al puro a 900°C el trabajo de adhesión calculado para el Al-puro/TiC es 1428.4 mJ/m², y considerando que $\gamma_{LV(Mg)} = 833.8$ mJ/m²; esto equivale a tener ~85% del trabajo de cohesión del Al líquido ($W_{coh} = 2\gamma_{LV}$). Por lo que podemos decir que la interfase Al/Al₄C₃ es una unión energéticamente fuerte, y la adhesión no puede ser interpretada en términos de interacciones débiles de Van Der Waals, pero sí en términos de fuertes interacciones químicas como son enlaces covalentes [155,172].

Es obvio que el trabajo de adhesión se incrementa a medida que el ángulo de contacto decrece. Por otro lado Meier *et al.* [174] señalan que el trabajo de adhesión se incrementa significativamente con el incremento del contenido de oxígeno en el metal líquido.

6.4. Cinética de infiltración y aspectos termodinámicos.

La infiltración de los preformados se realizó por la técnica de infiltración por capilaridad sin presión externa a temperaturas de 900 y 1000°C haciendo uso de un analizador termogravimétrico (TGA) marca CAHN bajo una atmósfera inerte de argón. Por medio del TGA se registra la ganancia en peso al ascender el metal fundido en el preformado en función del tiempo. Estas lecturas fueron registradas en intervalos de 4 segundos con el fin de obtener curvas representativas del proceso de infiltración. En la Figura 6.44(a) se muestran los perfiles de infiltración obtenidos para los compuestos $AlCu_x/TiC$ a 1000°C. La velocidad de infiltración de las aleaciones Al-Cu_x se incrementa al disminuir el contenido de cobre. Un comportamiento similar fue observado a 900°C. Esto se atribuye principalmente al incremento de la viscosidad del aluminio con la adición del cobre, lo cual decrece la fluidez del aluminio líquido y por consiguiente la velocidad de infiltración. El comportamiento presentado en la velocidad de infiltración de las aleaciones binarias Al-Cu se dio en el mismo orden que el mojado que presentaron estas aleaciones. Por otro lado, la velocidad de infiltración de las aleaciones Al-Mg_x se incrementó al incrementar el contenido de Mg (Figura 6.44(b)). La infiltración con las aleaciones Al-Mg_x se realizaron a 900°C con la finalidad de reducir la evaporación excesiva del Mg. Considerando que la velocidad de infiltración es una función de la viscosidad y la tensión superficial del aluminio líquido, el Mg tiene la función de reducir ambas propiedades, mejorando la fluidez del aluminio líquido a través de las cadenas de poros interconectadas [139].

Para las aleaciones Al-Cu es reportado que la tensión superficial del aluminio se incrementa con las adiciones de Cu [23]. Sin embargo, incrementando el contenido de Cu se disminuye el punto de fusión de la aleación desde 660°C para el aluminio puro hasta 548°C para la composición eutéctica (33%Cu). Por lo tanto se tendrán efectos cruzados que dependen de la temperatura como se discutió en la parte del mojado.

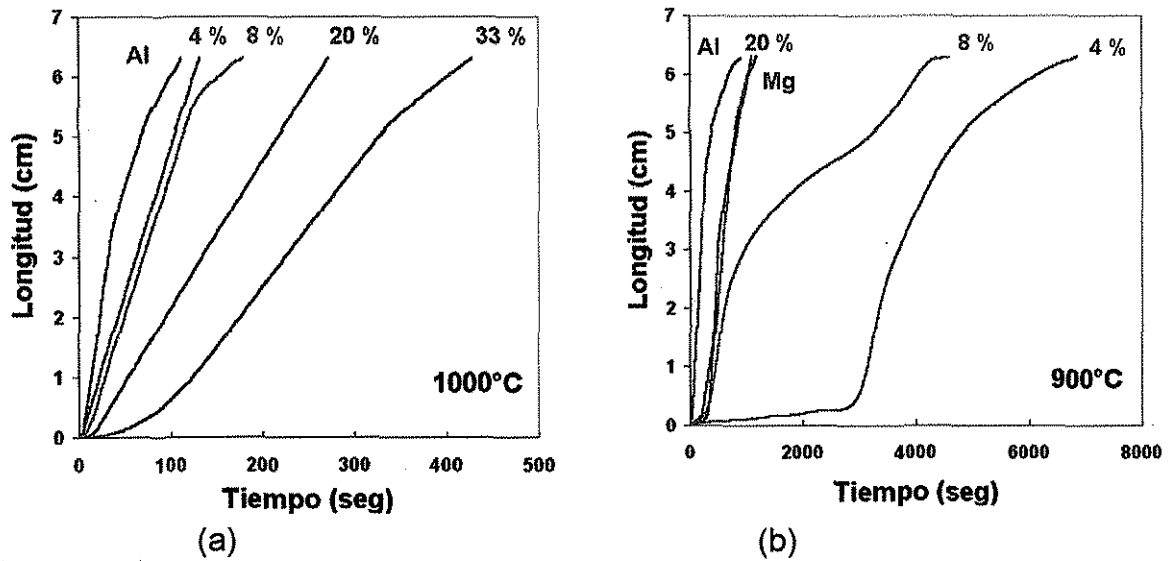
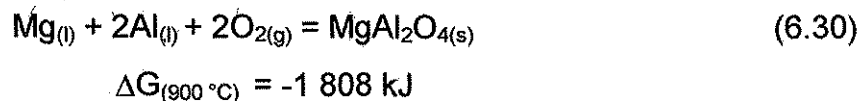


Figura 6.44 Curvas de infiltración de los materiales compuestos (a) Compuestos AlCu_x/TiC infiltrados a 1000 °C, (b) Compuestos AlMg_x/TiC infiltrados a 900 °C.

Para todas las aleaciones AlMg_x incluyendo Mg puro, la velocidad de infiltración nunca fue mayor que la velocidad de infiltración obtenida con aluminio puro. Es posible que la oxidación del Mg afecte la velocidad de infiltración del aluminio. El óxido de aluminio (Al₂O₃) es termodinámicamente estable en contacto con aluminio puro, sin embargo, cuando el aluminio contiene adiciones de Mg puede formarse el óxido de magnesio (MgO) de acuerdo a las Ecs. 6.12 y 6.13 o la espínela MgAl₂O₄ (Ecs. 6.14, 6.18 y 6.19) y si se tiene suficiente oxígeno esta espínela se formará de acuerdo a la siguiente ecuación:



Además, el MgO es termodinámicamente más estable que el Al₂O₃. Por lo tanto, el Mg puede reducir el óxido de aluminio de acuerdo a la reacción 6.15. Si esta reacción se lleva a cabo, el Mg forma una capa de óxido adicional al óxido de aluminio (Al₂O₃) inhibiendo un contacto real entre el Al y el TiC. De acuerdo a investigaciones realizadas [145,168,169], altos contenidos de Mg y bajas temperaturas dan origen a la formación de MgO, mientras que la espínela es más factible de formarse a bajos contenidos de Mg. En el proceso de mojado es

posible que la evaporación del Mg pueda ayudar a romper la capa superficial del óxido de aluminio para permitir el contacto entre el Al y el TiC. Pero en el proceso de infiltración las condiciones experimentales son diferentes, controlar la atmósfera y obviamente la oxidación se torna más difícil debido al diseño de los equipos. En adición, los preformados tienen un grado de densificación diferente al de los substratos. Todos estos parámetros influyen de forma diferente dependiendo del proceso que se trate.

El fenómeno de evaporación del Mg estuvo presente durante la infiltración del Mg puro y las aleaciones Al-Mg, no obstante que los experimentos fueron realizados en Ar y la temperatura de vaporización del Mg es alrededor de 1120°C. En la pared del tubo se depositó una capa de polvo, la cual fue analizada por difracción de rayos X, resultando la formación de óxido de magnesio como se muestra en el difractograma de la Figura 6.53.

Para las aleaciones Al-Cu la oxidación es menos factible termodinámicamente que las aleaciones Al-Mg como lo muestran las ecuaciones 6.21 y 6.22, pero parámetros como la viscosidad y tensión superficial se incrementan con el contenido de Cu. Si comparamos ambos sistemas a 900°C (Figura 6.45), se puede observar que la velocidad de infiltración del TiC con aleaciones Al-Cu (4 y 8%) fue mayor que con aleaciones Al-Mg a pesar de que es bien sabido que la tensión superficial del aluminio decrece con el Mg, en adición la temperatura de fusión y la viscosidad de la aleación decrecen al incrementar el contenido de Mg.

Sin embargo, incrementando el contenido de Mg también se incrementan las posibilidades de formar el óxido de Mg (MgO), el cual puede formar una capa superficial en el aluminio fundido de mayor compacidad que el Al_2O_3 , lo cual puede afectar la velocidad de infiltración, haciendo que las aleaciones AlMg a 900°C tengan una menor velocidad de infiltración.

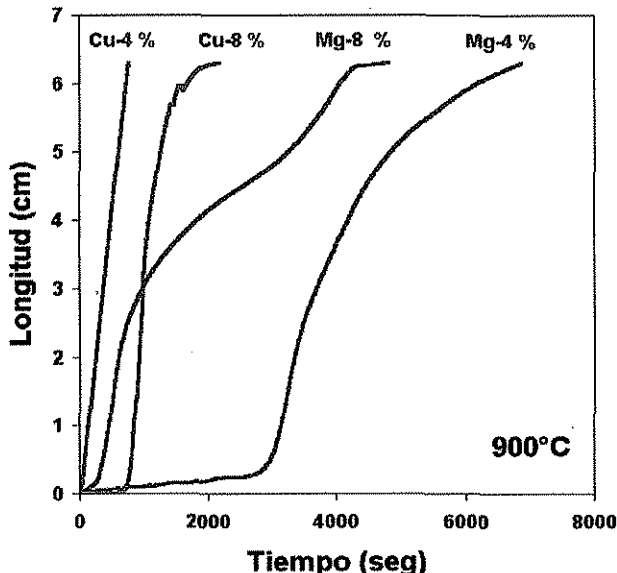
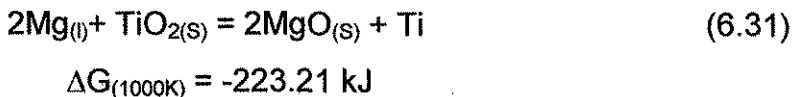


Figura 6.45 Comparación de la velocidad de infiltración de los materiales compuestos $AlCu_x/TiC$ y $AlMg_x/TiC$ a $900^\circ C$.

De las curvas de infiltración podemos observar que antes de iniciar la infiltración existe un periodo de incubación, el cual es más notable para las aleaciones Al-Mg y llega a ser menos notable al incrementarse la temperatura de infiltración. A bajos contenidos de Cu la infiltración fue casi espontánea. Maxwell *et al.*[175] estudiaron la infiltración del sistema Al/SiC y señalan que el mecanismo responsable del fenómeno presente en el periodo de incubación puede ser relacionado a la modificación de la superficie producida por la reacción química del aluminio líquido con la superficie de óxido que cubren las partículas.

En el caso de que las partículas de TiC estuvieran oxidadas superficialmente (APÉNDICE IV), el Mg puede reducir este óxido de acuerdo a la siguiente reacción:



Con la finalidad de evaluar el efecto que este periodo de incubación tiene en el proceso de infiltración, se realizó un estudio cinético de los periodos de incubación

presentes en los perfiles de infiltración para los sistemas Al/TiC y Al-2024/TiC (Figura 6.46) empleando la ecuación:

$$1/t_0 = A \exp(-E_a/RT) \tag{6.32}$$

donde t_0 es el tiempo de incubación, A es una constante, E_a es la energía de activación, R es la constante universal de los gases y T la temperatura. De forma similar Seitz *et al.* [176] realizaron un estudio cinético de los periodos de incubación para el sistema Al/SiC.

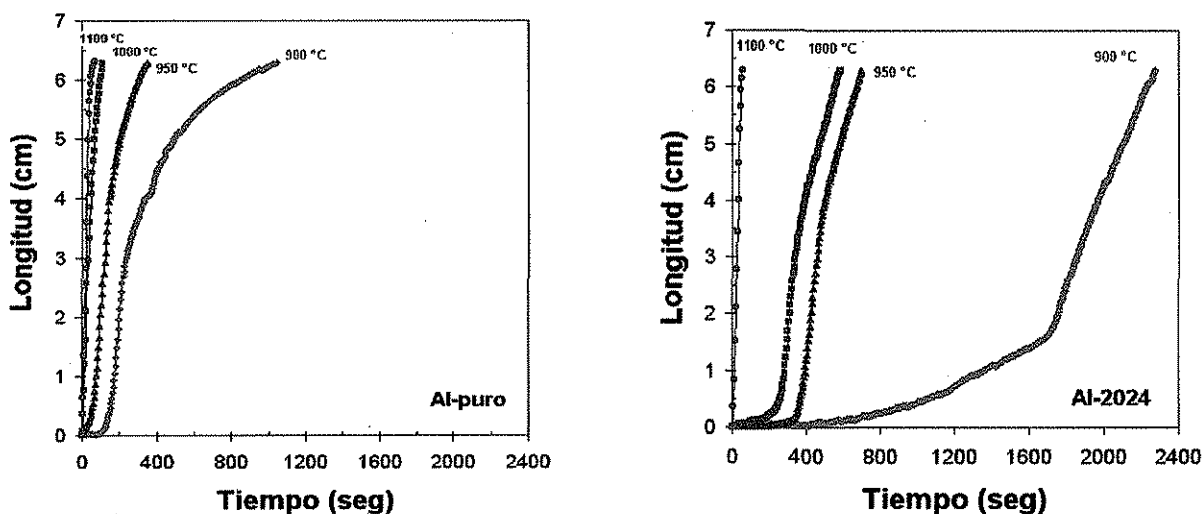


Figura 6.46 Curvas de infiltración para los sistemas Al/TiC y Al-2024/TiC.

En la Tabla 6.11 se muestran los resultados obtenidos para el cálculo de la energía de activación a partir del tiempo del periodo de incubación.

Tabla 6.11 Cálculo de la energía de activación a partir de los periodos de incubación para los sistemas Al/TiC y Al-2024/TiC.

Al-puro						
Temperatura (°C)	1/T (K)	T ₀ (seg)	1/T ₀ (seg)	Ln(1/T ₀)	-E _a /R	E _a kJ/mol
900	0.000852	150	0.00666	-5.011	-31369.7	261.4
950	0.000817	80	0.0125	-4.382		
1000	0.000785	5.5	0.1818	-1.704		
1100	0.000728	4.3	0.2325	-1.458		

Al-2024						
Temperatura (°C)	1/T (K)	T ₀ (seg)	1/T ₀ (seg)	Ln(1/T ₀)	-E _a /R	E _a kJ/mol
900	0.000852	500	0.0020	-6.214	-38236.8	318.6
950	0.000817	300	0.0033	-5.713		
1000	0.000785	175	0.00571	-5.165		
1100	0.000728	4.5	0.2222	-1.504		

El análisis a través de la ecuación de Arrhenius antes mencionada dio energías de activación de 261.4 y 318.6 KJ/mol para los sistemas Al/TiC y Al-2024/TiC respectivamente, lo cual indica que el proceso de infiltración es gobernado por reacción química, siendo este hecho determinante en el proceso inicial de la infiltración.

6.4.1. Caracterización microestructural.

Para realizar los experimentos de infiltración, se fabricaron preformados sinterizados parcialmente, con densificaciones promedio de 56% de TiC. En la Figura 6.1 se puede observar la forma irregular de estos polvos, además de la diferencia en el tamaño de partícula. El tamaño promedio de partícula fue de 1.2 micras, con una distribución de tamaño de partícula variable como se mostró en la Figura 6.2. El área superficial específica de los polvos fue de 2.171 m²/gr. La forma y distribución del tamaño de partícula de los polvos permitió compactar los preformados sin la adición de ligantes.

La Figura 6.47 muestra la morfología típica de los preformados sinterizados parcialmente a 1250°C por una hora en una atmósfera inerte de argón.

En la Figura 6.48 y 6.49 se muestra la morfología de los materiales compuestos AlCu/TiC y AlMg/TiC, donde se aprecia claramente que lo que antes eran las cadenas de poros interconectadas, ahora están ocupadas por el aluminio. Analizando la Figura 6.48 la fase más oscura es la matriz de aluminio y los granos de TiC de color grisáceo, mientras que la fase más blanca entre las partículas de TiC es CuAl₂, la cual se incrementa con el contenido de Cu en el Al.



Figura 6.47 Microestructura de los preformados sinterizados a 1250°C.

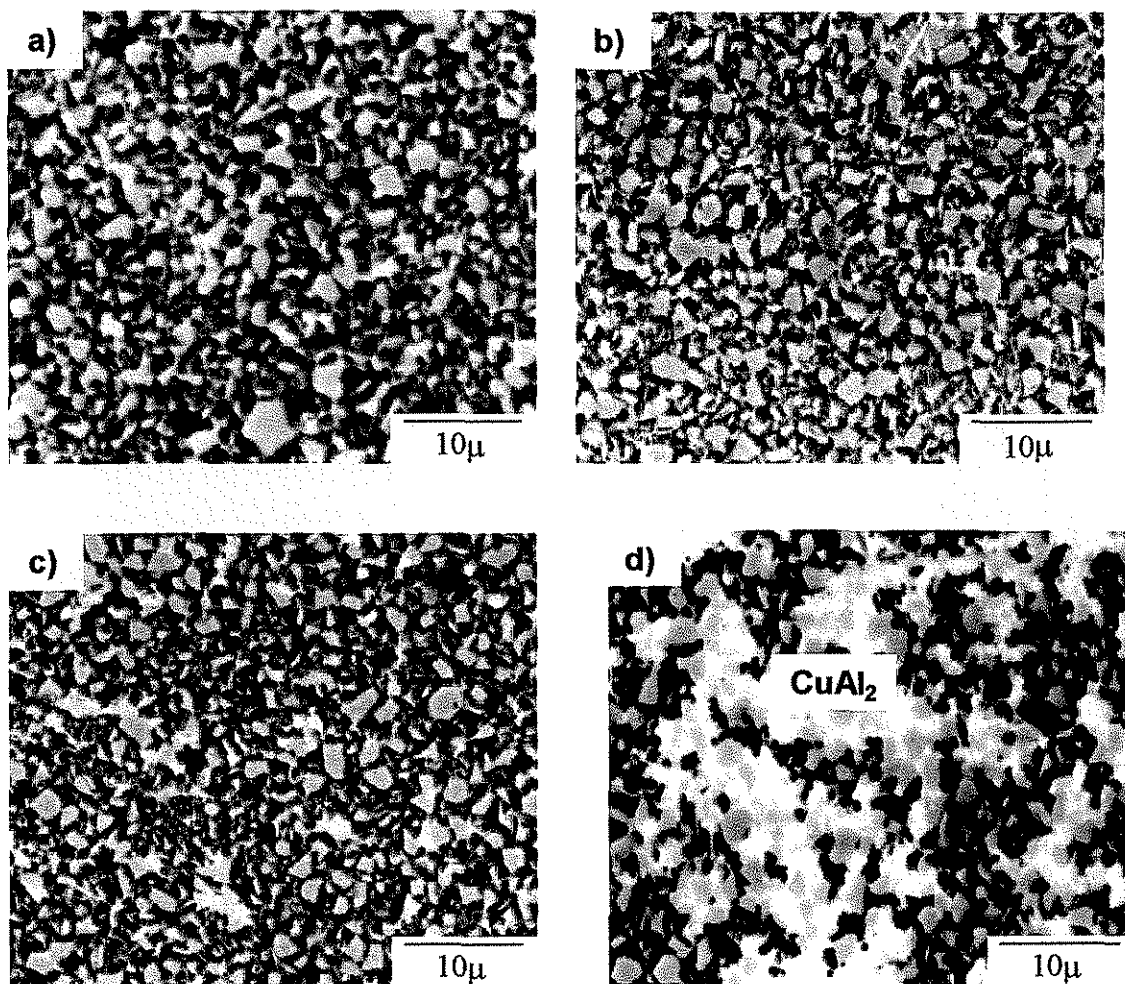


Figura 6.48 Microestructura de los materiales compuestos infiltrados a 1000°C. (a)AlCu_{1%}/TiC, (b)AlCu_{4%}/TiC, (c)AlCu_{8%}/TiC y (d)AlCu_{20%}/TiC.

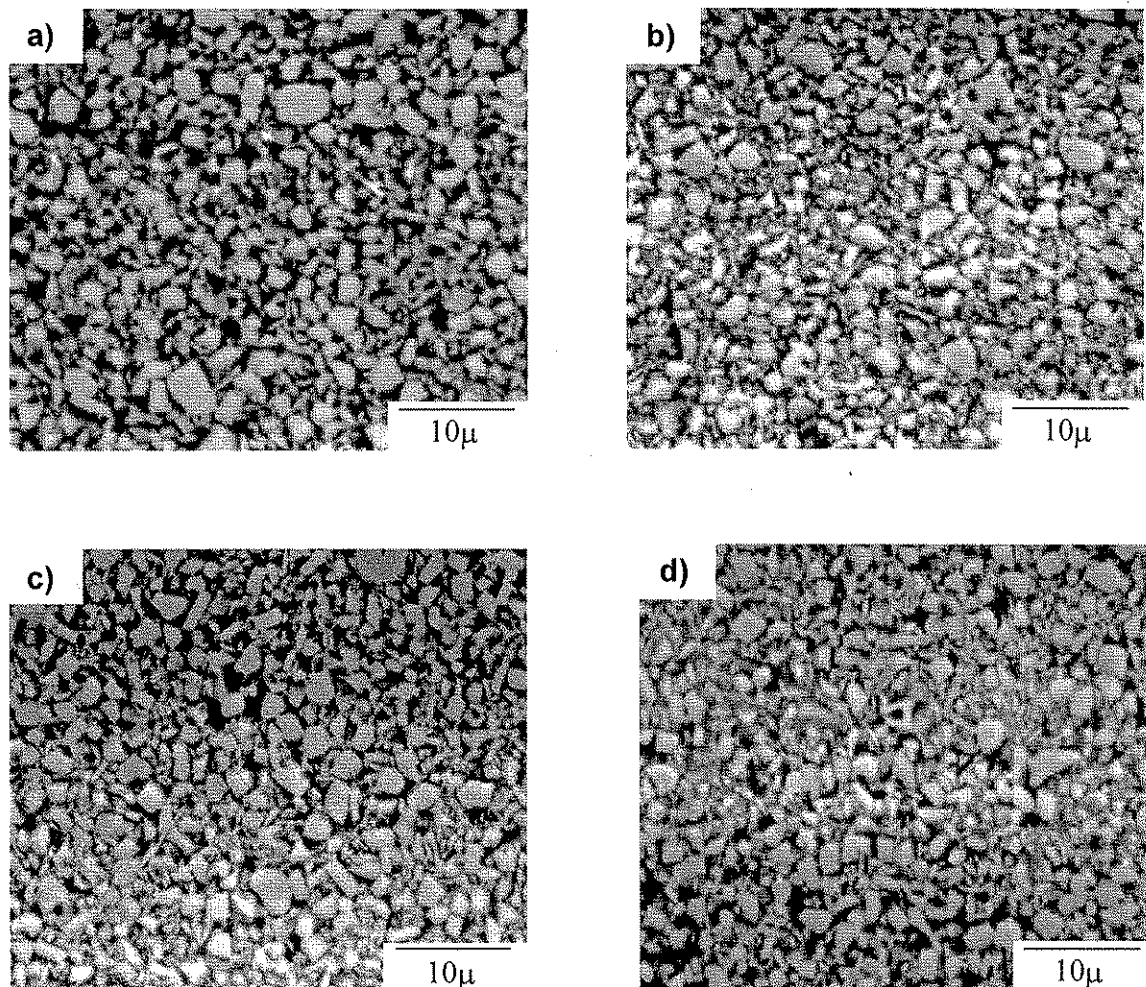


Figura 6.49 Microestructura de los materiales compuestos infiltrados a 900°C. (a)AlMg-1%/TiC, (b)AlMg-4%/TiC, (c)AlMg-8%/TiC y (d)AlMg-20%/TiC.

Como se aprecia en la Figura 6.49 la microestructura para los materiales compuestos AlMg/TiC aparentemente no presentan la formación de diferentes fases, pues es bien sabido que termodinámicamente el Mg es estable en presencia de TiC [6,136].

Con el fin de corroborar la formación de posibles compuestos intermetálicos en el material compuesto, fueron analizados por difracción de rayos X secciones de los materiales compuestos Al/TiC, Al-2024, AlCu/TiC y AlMg/TiC, así como también muestras en polvo y los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 6.50 y 6.51. Para los materiales compuestos Al-2024/TiC se detectó la presencia

del intermetálico Ti_3AlC , la formación de esta fase no ha sido comprendida claramente, pues no existen datos termodinámicos para la formación de este compuesto, así como también se desconoce el efecto que este podría tener en las propiedades mecánicas del material compuesto.

Para los compuestos con Al puro no se detectó la presencia de nuevas fases por medio de DRX. Sin embargo, la formación de Al_4C_3 y $TiAl_3$ han sido detectados en compuestos de este tipo [11], pero las condiciones han sido diferentes mientras que en el presente trabajo el material compuesto fue procesado en cuestión de unos minutos y se le dio un enfriamiento relativamente rápido. Donde se reporta la formación de estas fases los materiales compuestos han sido tratados térmicamente hasta por 48 horas, lo cual ayuda a la formación de estas fases.

Para los materiales compuestos Al-Cu se observó la formación de precipitados de $CuAl_2$ y la cantidad de este precipitado se incrementa con el contenido de Cu como se aprecia en las micrografías de la Figura 6.51. Para los compuestos con matriz de Al-Mg se detectó la presencia de la fase $AlMg-\beta$ pero únicamente para altos contenidos de Mg como se observa en el espectro de la Figura 6.52.

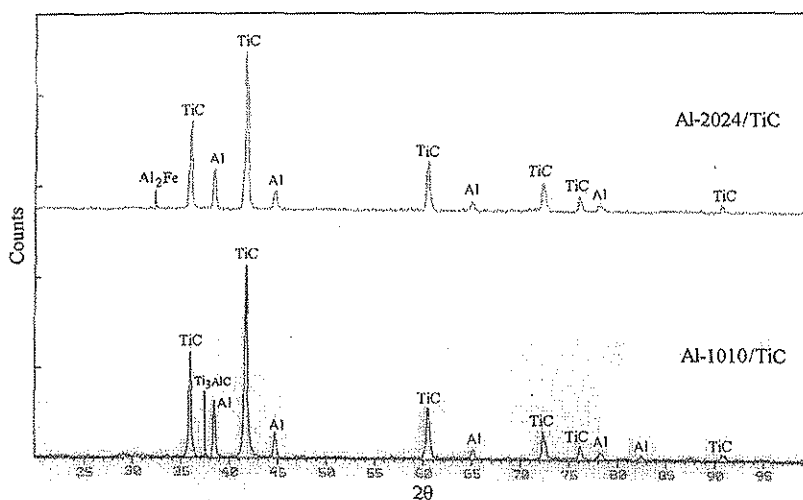


Figura 6.50 Espectro obtenido por DRX de los materiales compuestos Al/TiC y Al-2024/TiC.

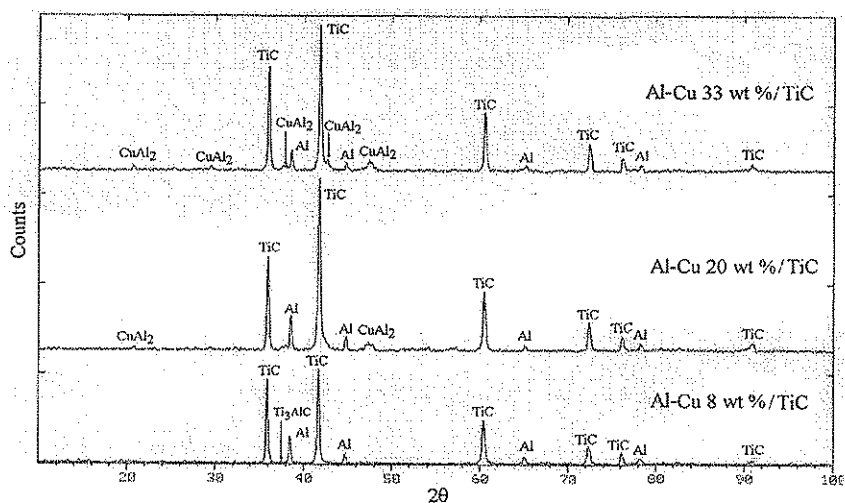


Figura 6.51 Espectro obtenido por DRX de los materiales compuestos Al-Cu_x/TiC.

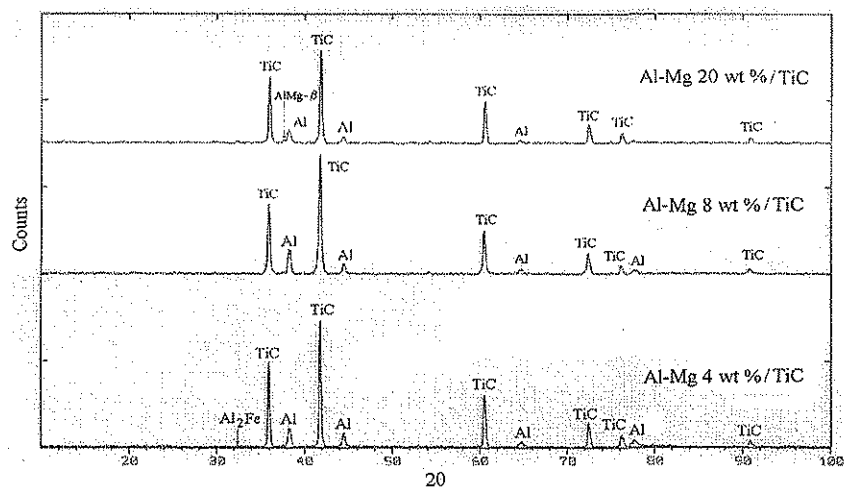


Figura 6.52 Espectro obtenido por DRX de los materiales compuestos Al-Mg_x/TiC.

Al igual que en las pruebas de mojado la evaporación del Mg estuvo presente. Después de cada experimento se observó una capa de polvo adherida a la superficie del tubo de cuarzo, se tomaron varias muestras para ser analizadas por difracción de rayos X y se encontró que se trataba de la formación del MgO como se muestra en la Figura 6.53.

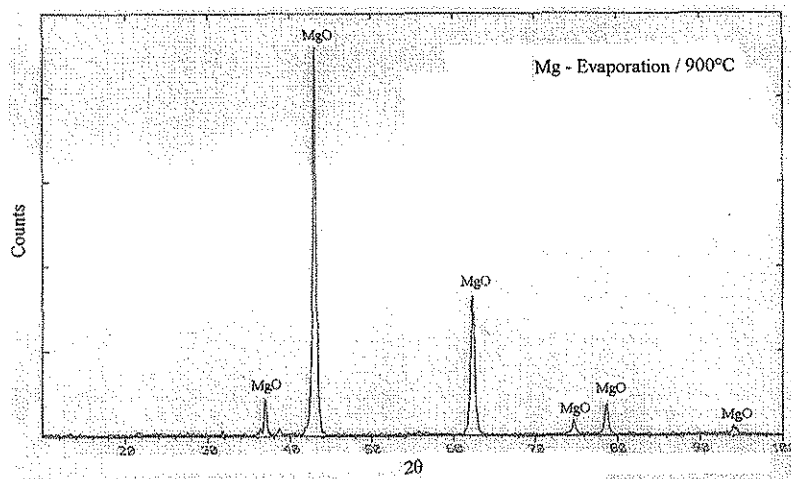


Figura 6.53 Espectro obtenido por DRX de los polvos de la evaporación del Mg.

Se obtuvo Infiltración total de los compuestos incluyendo Mg puro, sin embargo, no se observó reacción entre el TiC y el Mg como se aprecia en la micrografía de la Figura 6.54a debido a que el Mg no tiene carburos estables, por lo tanto el TiC es estable en Mg [6,136,158]. Sin embargo, para los compuestos infiltrados con Al-2024 se observaron regiones con pequeños precipitados de la fase CuAl_2 como se aprecia en la Figura 6.54b).

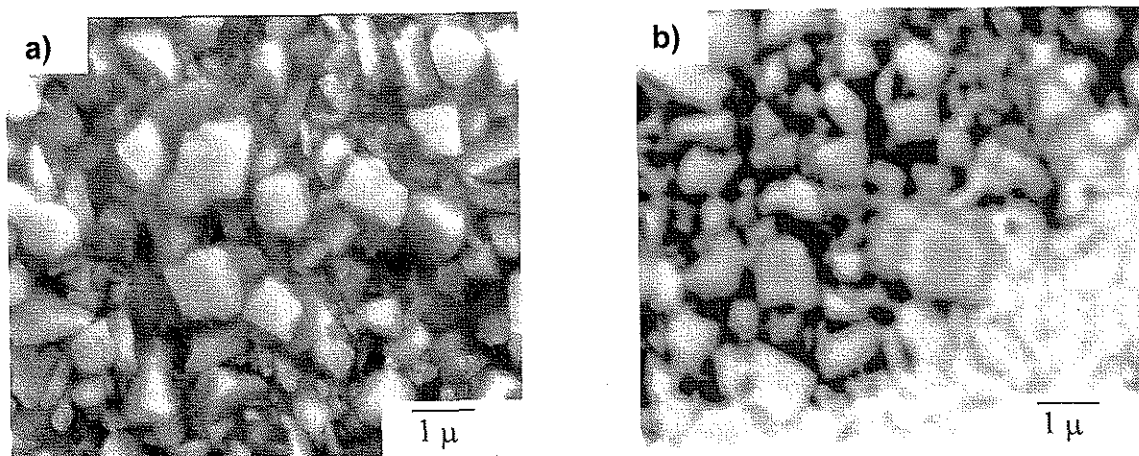


Figura 6.54 Microestructura de los materiales compuestos infiltrados a 900°C.
(a) Mg-puro/TiC (b) Al-2024/TiC.

Comparando los compuestos AlCu_x/TiC y AlMg_x/TiC , los compuestos que contienen Mg son aproximadamente 5% más ligeros que los compuestos que contienen Cu. Sin embargo, la densificación de los compuestos infiltrados depende de la matriz usada. Por ejemplo, la densificación para los compuestos AlMg-20\%/TiC fue 95%, mientras que para las mismas condiciones los compuestos AlCu-20\%/TiC alcanzaron solamente 92%. Lo cual puede ser relacionado con el incremento de la viscosidad del Al con la adición de Cu, lo cual decrece la fluidez del metal líquido y la velocidad de infiltración. En ambos sistemas la porosidad aparente se incrementa al incrementar el contenido de los elementos aleantes en el aluminio, y decrece al elevar la temperatura. La porosidad aparente de los compuestos AlMg_x/TiC varía de 0.8 a 4%, mientras que los compuestos AlCu_x/TiC exhibieron una porosidad aparente menor al 3%.

6.4.2. Caracterización mecánica.

Los análisis realizados por MEB revelan una distribución homogénea de la fase CuAl_2 en toda la muestra. La precipitación controlada y distribución de esta fase a temperatura ambiente o temperatura elevada puede ser usada para mejorar las propiedades mecánicas del material a través de un tratamiento térmico [4]. Esta fase rica en cobre se forma usualmente durante el enfriamiento en un rango de temperaturas de 520 a 500°C [177].

La dureza de los materiales compuestos se incrementa con la cantidad de precipitados de esta fase, la cual está en función del contenido de cobre en el aluminio como se muestra en la Figura 6.55(a). La dureza máxima obtenida fue con la composición eutéctica (AlCu-33\%), registrando una dureza Vicker's de 392, mientras que los compuestos con aluminio puro alcanzaron una dureza de 225Hv. Para los compuestos AlMg_x/TiC la dureza máxima obtenida fue de 340 la cual corresponde a los compuestos AlMg-20\%/TiC . Los compuestos Mg/TiC presentaron la menor dureza con solamente 187Hv. La fracción volumétrica de la

fase refuerzo en todos los compuestos fue la misma (56%), por lo tanto los cambios del valor de dureza son función de la composición de la matriz.

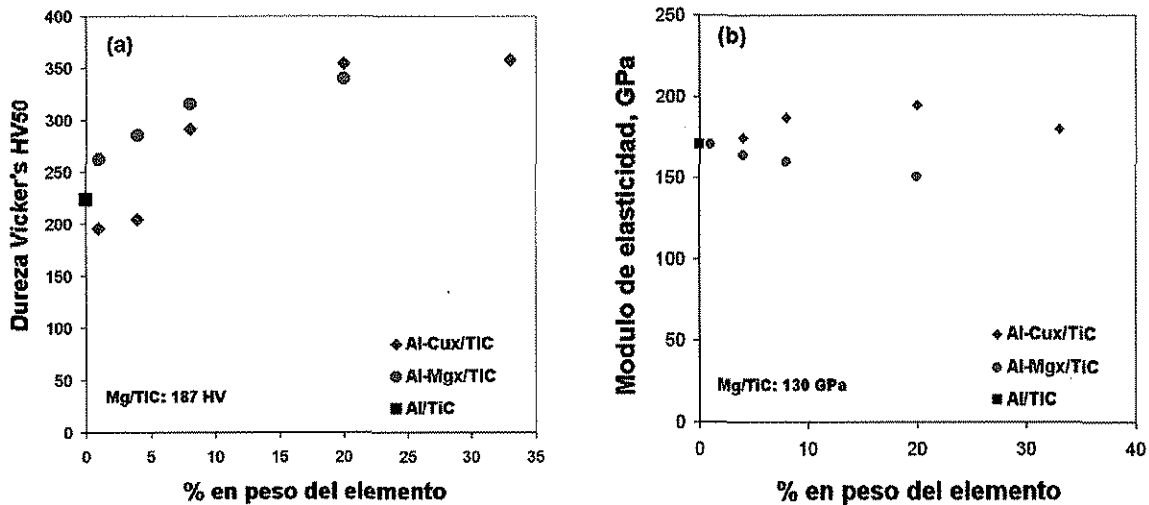


Figura 6.55 (a) Dureza y (b) módulo de elasticidad de los materiales compuestos procesados a 900°C en función del contenido de Cu y Mg en el aluminio.

La Figura 6.55(b) muestra el efecto de los elementos aleantes en el módulo de elasticidad de los materiales compuestos. Cabe señalar que el módulo de elasticidad de los preformados antes de la infiltración estuvo en el rango de 30 a 35 GPa. El módulo de elasticidad de los materiales compuestos AlMg_x/TiC decrece ligeramente con el incremento del Mg en el aluminio, lo cual está de acuerdo con los resultados reportados en la literatura [30]. El módulo de elasticidad de los compuestos Al/TiC decrece con la adición del Mg desde 170 GPa hasta 130 GPa, correspondiente a los compuestos Mg/TiC. Por el contrario, el módulo de elasticidad de los compuestos AlCu_x/TiC se incrementa con el contenido de Cu hasta alcanzar un máximo de 195 GPa para los compuestos AlCu-20%/TiC para después decrecer ligeramente en la composición eutéctica.

También se evaluó el módulo de elasticidad de los materiales compuestos empleando la regla de las mezclas como se observa en la Figura 6.56. El módulo de elasticidad se calculó empleando dos ecuaciones, una de tipo lineal (Ec. 2.5) y la otra donde los resultados son de tipo parabólico ($E_c = E_f E_m / (V_f E_m + V_m E_f)$). Los resultados

obtenidos experimentalmente del módulo de elasticidad están en un rango intermedio de ambas ecuaciones

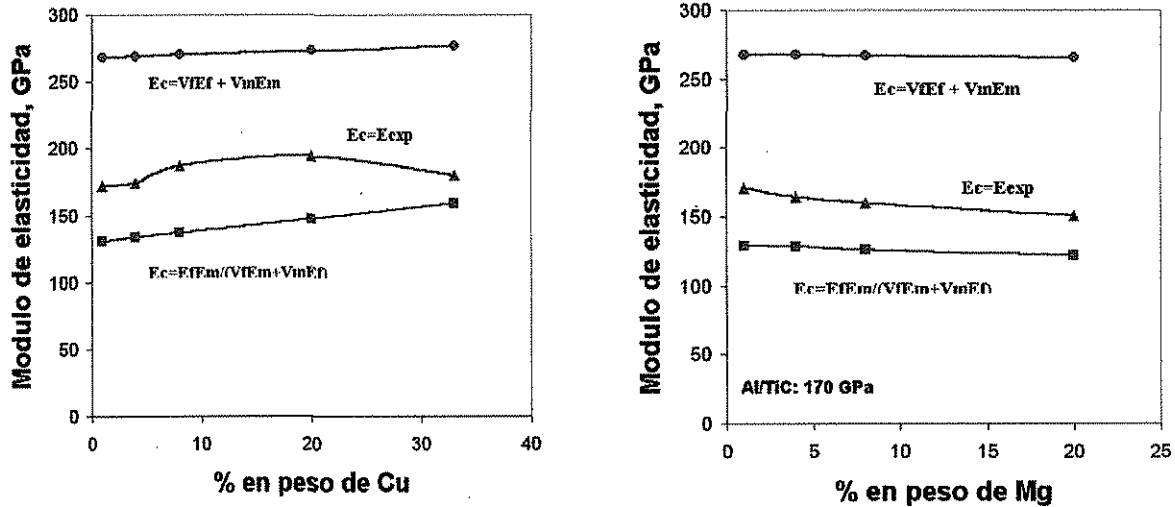


Figura 6.56 Módulo de elasticidad de los materiales compuestos procesados a 900°C en función del contenido de Cu y Mg en el aluminio.

De igual forma se calculó el módulo de elasticidad empleando la ecuación de Halpin-Tsai (E_c . 2.8) usando una relación de aspecto de 1 y 1.5. Obteniendo una mejor aproximación al módulo experimental usando una relación de aspecto de 1 como se observa en la Figura 6.57.

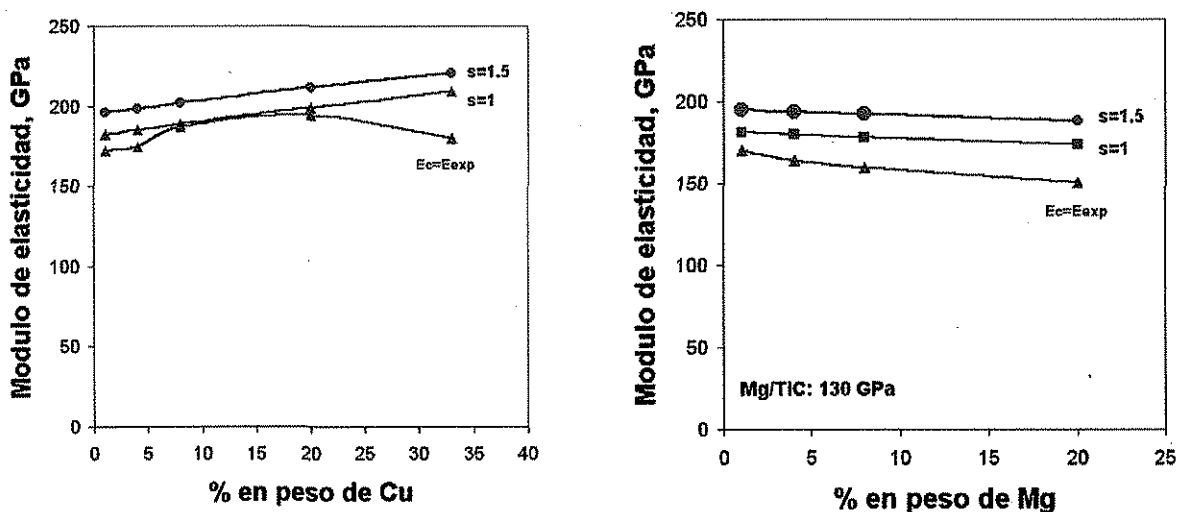


Figura 6.57 Módulo de elasticidad de los materiales compuestos en función del contenido de Cu y Mg en el Al empleando la ecuación de Halpin-Tsai.

Capítulo VII

CONCLUSIONES.

Debido a que la mojabilidad juega un papel crucial en la fabricación de los materiales compuestos de matriz metálica, se estudió la mojabilidad del TiC por aleaciones binarias Al-Cu_x (x=1,4,8,20,33,100 wt %) y Al-Mg_x (1,4,8,20,100 wt %) tomando como referencia el Al puro en un rango de temperaturas de 750-1000°C en una atmósfera inerte de argón empleando la técnica de la gota (sessile drop). De este estudio se derivan las siguientes conclusiones:

*La mojabilidad del TiC por el Al puro se incrementa a medida que se incrementa la temperatura, presentando un buen mojado a todas las temperaturas estudiadas. Para el sistema Mg-puro/TiC se observó buena mojabilidad únicamente a la temperatura de 900°C. Este sistema estuvo influenciado en gran medida por la evaporación del Mg. El efecto de la atmósfera para el Al puro no fue muy significativo. El comportamiento fue muy similar tanto en atmósfera de argón como en vacío.

*Se encontró que la mojabilidad del TiC por el Al se incrementa a medida que se incrementa el contenido de Mg y la temperatura. Para 1% de Mg la mojabilidad fue mejor que con 4 y 8% de Mg, lo cual se atribuye principalmente a la formación de espínelas en la interfase. Mientras que para el Cu presentó un comportamiento diferente dependiendo de la temperatura. A bajas temperaturas (800°C) la mojabilidad del TiC se incrementa a medida que se incrementa el contenido de Cu lo cual se atribuye al gradiente de temperatura generado al bajar la temperatura de fusión de la aleación con la adición de Cu (de 660°C para Al puro a 548°C para la composición eutéctica). A altas temperaturas (1000°C) la mojabilidad disminuye ligeramente al incrementarse el contenido de Cu.

*Las energías de activación obtenidas para los sistemas AlCu/TiC y AlMg/TiC indican que el esparcimiento de la gota es controlado por una reacción química en la interfase sólido/líquido. Para altos contenidos de Cu la reacción interfacial y la difusión juegan un papel fundamental en el mojado. Mientras que para altos contenidos de Mg es posible que se tenga un control mixto, por reacción química y por flujo viscoso debido a disminución de la tensión superficial y la viscosidad del Al.

*En sistemas reactivos como es el caso de Al/TiC, AlCu_x/TiC y AlMg_x/TiC el mojado ocurre con una reacción química y la formación de un nuevo compuesto en la interfase metal/substrato. Principalmente Al₄C₃ con diferentes composiciones estequiométricas. Respecto a su formación existe controversia entre la temperatura de equilibrio entre el TiC y el Al. Para las interfases AlCu/TiC y AlMg/TiC en adición al carburo de aluminio se encontró la formación de algunas espínelas (MgAl₂O₄ y CuAl₂O₄) y el intermetálico CuAl₂ así como la formación de MgO.

*Para el Mg puro no se encontraron productos de reacción interfacial. Debido a la estabilidad termodinámica del Mg en presencia de carburos. En algunos casos se observó la separación de la fase metálica del cerámico la cual se atribuye a los procesos mecánicos de corte y pulido y a la baja adhesividad entre el Mg y el TiC. De igual forma para el sistema Cu-puro/TiC no se detectaron productos de reacción interfacial a las temperaturas estudiadas.

*El trabajo de adhesión fue calculado como una referencia de la medida de la resistencia de la unión entre ambas fases. Se encontró que a medida que se incrementa la temperatura el trabajo de adhesión será mayor, lo cual está relacionado directamente con el grado de mojado, es decir, a mayor temperatura

mayor mojabilidad y por consiguiente mayor trabajo de adhesión. Entre más grande sea el trabajo de adhesión mayor será la interacción entre ambas fases.

*El comportamiento de las gotas solidificadas bajo los esfuerzos de contracción térmica producidos durante el enfriamiento del metal fue caracterizado observando el tipo de fractura que ocurrió entre el cerámico y el metal. Para el sistema Mg-puro/TiC se presentó una fractura interfacial o adhesiva que corresponde a una unión débil. Los sistemas AlCu/TiC y AlMg/TiC presentaron una fractura cohesiva (desprendimiento del substrato cercano a la interfase) lo cual es indicativo de una fuerte unión interfacial como lo muestran los altos valores del W_a obtenidos.

Una vez que se realizó la primera etapa del proyecto lo cual incluye el estudio cinético y termodinámico de la mojabilidad, así como la caracterización de las interfaces, se llevó a cabo la fabricación de los materiales compuestos Al/TiC, Al-2024/TiC, AlCu_x/TiC y AlMg_x/TiC en un rango de temperaturas de 900 a 1100°C en una atmósfera inerte de argón empleando la técnica de infiltración por capilaridad sin presión externa. De tal estudio se concluye lo siguiente:

*La velocidad de infiltración con Al puro fue mayor que con las aleaciones binarias. De acuerdo con los cálculos termodinámicos es posible que la formación de un óxido de Mg adicional a la capa de óxido de Al en las aleaciones Al-Mg sea el obstáculo para que la velocidad de infiltración sea menor en comparación con el Al puro y las aleaciones Al-Cu.

*La velocidad de infiltración de las aleaciones Al-Cu_x se incrementa al disminuir el contenido de cobre. Esto se atribuye principalmente al incremento de la viscosidad del aluminio con la adición del cobre, lo cual decrece la fluidez del aluminio líquido y por consiguiente la velocidad de infiltración. Por otro lado, la

velocidad de infiltración de las aleaciones Al-Mg_x se incrementó al incrementar el contenido de Mg.

*En las curvas de infiltración se presentó un periodo de incubación, el cual es más notable para los sistemas AlMg/TiC y Al-2024/TiC a bajas temperaturas. El mecanismo responsable del fenómeno presente en el periodo de incubación puede ser relacionado a la modificación de la superficie producida por la reacción química del aluminio líquido con la superficie de oxido que cubren las partículas. Los altos valores de la energía de activación (261 y 318 kJ/mol) obtenida a partir de los periodos de incubación para estos sistemas indican que el proceso de infiltración es controlado por reacción química.

*La dureza de los materiales compuestos se incrementó al incrementarse el contenido de Cu o Mg. La mayor dureza que se obtuvo fue para los compuestos AlCu/TiC (392Hv) en la composición eutéctica. El incremento en la dureza de estos materiales esta relacionada con la presencia de la fase CuAl₂. Para los compuestos AlMg_x/TiC la dureza máxima obtenida fue de 340Hv la cual corresponde a los compuestos AlMg-20%/TiC. En los compuestos AlMg/TiC se detectó únicamente la presencia de la fase AlMg-β.

*El modulo de elasticidad de los compuestos Al/TiC decrece con la adición del Mg desde 170 GPa hasta 130 GPa, correspondiente a los compuestos Mg/TiC. Por el contrario, el modulo de elasticidad de los compuestos AlCu_x/TiC se incrementa con el contenido de Cu hasta alcanzar un máximo de 195 GPa para los compuestos AlCu-20%/TiC.

RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS.

La mojabilidad de los cerámicos por los metales ha sido ampliamente estudiada, principalmente para sistemas Al/SiC, Al/AlN y Al/Al₂O₃ al igual que la fabricación de materiales compuestos. Sistemas como el Al/TiC y Mg/TiC han sido poco estudiados y utilizados en menor grado. Con los estudios realizados hasta ahora se demuestra el potencial que tiene el TiC como material de refuerzo en matriz de Mg y Al, y en aleaciones Al-2024, Al-Cu y Al-Mg. Sin embargo, existen muchas pruebas adicionales que se recomiendan para futuros trabajos:

1) Realizar estudios de microscopía electrónica de transmisión (TEM) en las interfases de las muestras de mojado, para determinar con exactitud y corroborar la presencia de los diferentes compuestos en la interfase.

2) Realizar pruebas de mojado en diferentes tipos de atmósferas incluyendo principalmente He, N y vacío. Debido a que algunos autores recomiendan principalmente el uso de N en las pruebas de mojado cuando se tienen aleaciones Al-Mg para evitar la pérdida del Mg por evaporación. Por otro lado, el estudio de la mojabilidad en vacío sobre todo para aleaciones binaria Al-Mg ayudará a determinar el efecto que la evaporación del Mg tiene en la superficie de la gota líquida para ayudar al esparcimiento de la gota.

3) Realizar pruebas interrumpidas a diferentes temperaturas y tiempos con la finalidad de determinar el punto de equilibrio entre el TiC y el Al. Debido a que existe gran incertidumbre al respecto. De igual forma que no está establecido con claridad si la formación del Al₄C₃ se lleva a cabo a lo largo de la prueba cuando el metal está líquido sobre el sustrato o durante la solidificación y enfriamiento.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4) Debido a que existe un gran número de pruebas que pueden realizarse a los materiales compuestos para completar su evaluación como un material estructural, se recomienda realizar ensayos mecánicos complementarios a los materiales compuestos (tensión, compresión, impacto, etc.). Incluyendo sobre todo los materiales Mg-puro/TiC, de los cuales no existe información reportada en la literatura debido a que el Mg comienza a usarse actualmente como matriz en la fabricación de materiales compuestos.

5) Explorar el comportamiento de estos materiales para su uso a altas temperaturas. Así como también evaluar el potencial de estos materiales bajo cargas cíclicas y de desgaste aprovechando la naturaleza abrasiva del TiC y su alta dureza.

6) El equipo experimental utilizado para estudiar la cinética de infiltración puede ser utilizado para estudiar otros sistemas, tales como TiN, SiC, AlN, WC, etc.

CONTRIBUCIONES CIENTIFICAS Y TECNOLOGICAS.

Este trabajo ha sido el primero para investigar el potencial de la fabricación de materiales compuestos de matriz metálica de Mg y aleaciones binarias Al-Mg y Al-Cu reforzadas con partículas de TiC. De igual forma como un primer paso para la fabricación de materiales compuestos se estudio la mojabilidad del TiC por los metales antes mencionados en un amplio rango de temperaturas.

Los resultados obtenidos de la mojabilidad del TiC por las aleaciones binarias estudiadas y sobre todo del Mg puro son los primeros de este tipo, debido a que no existen estudios reportados en la literatura. Además, en la actualidad el Mg comienza a ser utilizado en la fabricación de los materiales compuestos debido a las ventajas que este ofrece con respecto del Al. En adición, con el estudio de aleaciones binarias Al-Cu y Al-Mg se determinó el efecto que estos elementos tienen en la mojabilidad e infiltración del TiC por el Al y sus aleaciones.

Cálculos de la energía de activación a partir del tiempo de los periodos de incubación en los perfiles de infiltración de los sistemas Al/TiC y Al-2024/TiC, al igual que la energía de activación calculada del esparcimiento de la gota en las pruebas de mojado para los sistemas Mg/TiC, AlCu_x/TiC y AlMg_x/TiC no se habían realizado antes. Por lo tanto, las energías de activación calculadas en este trabajo pueden ser utilizadas como referencia y comparación con los valores obtenidos para otros sistemas metal/cerámico.

Este trabajo constituye un primer intento en realizar pruebas de mojabilidad interrumpidas a diferentes intervalos de tiempo con la finalidad de determinar el efecto que este presenta en la formación de productos de reacción interfacial. El cálculo del trabajo de adhesión y los diferentes tipos de fractura debido a los esfuerzos de contracción térmica en las gotas solidificadas para los diferentes sistemas metal/cerámico estudiados son nuevos en este ámbito.

En este trabajo se propone el uso de la infiltración por capilaridad sin presión externa como una alternativa para la fabricación de materiales compuestos de matriz metálica, con lo cual se evita el uso de equipos complejos y por lo tanto se reducen los costos.



REFERENCIAS.

- 1.- Donald R. Askeland, La ciencia e ingeniería de los materiales, pp. 365, 1987.
- 2.- Bae Lee, K., Y. Su Kim and H. Kwon, "Fabrication of Al-3 Wt Pct Mg Matrix Composites Reinforced with Al₂O₃ and SiC Particulates by Pressureless Infiltration Technique", *Metallurgical Materials Transactions*, Vol. 29A, pp.3087-3095, 1998.
- 3.-Kennedy A.R., and S.M. Wyatt, The Effect of Processing on the Mechanical Properties and Interfacial Strength of aluminum/TiC MMC's", *Composites Science & Technology*, Vol. 60, pp.307-314, 2000.
- 4.- A. Albitar, C.A. León, R.A.L. Drew and E. Bedolla, "Microstructure and Heat-Treatment Response of Al-2024/TiC Composites", *Materials Science and Engineering*, A289, Vol. 1, pp.109-115, 2000.
- 5.- N. Froumin, N. Frage, M. Polak and M.P. Dariel, "Wetting Phenomena in the TiC/(Cu-Al) System", *Acta Materialia*, Vol. 48, pp. 1435-1441, 2000.
- 6.- D. J. Lloyd, "Particle Reinforced Aluminium and Magnesium Matrix Composites", *International Materials Reviews*, Vol. 39, No. 1, pp. 1-23, 1994.
- 7.- A. Contreras, M. Salazar, C.A. León, R.A.L. Drew and E. Bedolla, "The Kinetic Study of the Infiltration of Aluminum Alloys into TiC", *Materials and Manufacturing Processes*, Vol. 15, No. 2, pp.163-182, 2000.
- 8.- T.W. Clyne and P. J. Withers, An introduction to Metal Matrix Composites, 1993.
- 9.- D. Muscat, K. Shanker and R. Drew, "Al/TiC Composites Produced by Melt Infiltration" *Materials Science and Technology*, Vol. 8, No. 11, pp. 971-976, 1992.
- 10.- Shinobu Hashimoto, Akira Yamaguchi, Motoyuki Koshino, "Fabrication and Characterization of TiC/Al Composites" *Materials Science and Engineering* A265, pp. 71-76, 1999.
- 11.- A. R. Kennedy, D.P. Weston, M.I. Jones, "Reaction in Al-TiC Metal Matrix Composites", *Materials Science and Engineering*, A316, pp.32-38, 2001.
- 12.- A. Banerji, P.K. Rohatgi and W. Reif, "Role of the Wettability in the Preparation of Metal-Matrix Composites", (a Review) *Metallwissenschaft Technik*, Vol. 38, pp. 656-661, 1984.
- 13.- R. Asthana and S.N. Tewari, "Interfacial and Capillary Phenomena in Solidification Processing of Metal-Matrix Composites", *Composites Manufacturing*, Vol. 4, No. 1, pp. 3-25, 1993.
- 14.- C. García-Cordovilla, E. Louis, A. Pamies, *Journal of Materials Science*, Vol. 31, No. 21, pp. 2787-2792, 1986.
- 15.- C.A. León and R. Drew, "Preparation of Nickel-Coated Powders as Precursors to Reinforce MMC's" *Journal of Materials Science*, Vol. 35, No. 19, pp. 4763-4768, 2000.

- 16.- Y.Q. Wang and B.L. Zhou, "Behaviour of Coating on Reinforcements in Some Metal Matrix Composites", *Composites*, Vol. 27A, pp.1139-1145, 1996.
- 17.- J. Hojo, O. Sagawa and H. Kimura, "Sintering of Ni Powder-Coated Al₂O₃ Particles and Metal Infiltration into the Porous Sintered Body", *Journal of the Japan Society of Powder Metallurgy*, Vol. 41, No. 10, pp.1193-1198, 1994]
- 18.- P. Yih and D.D.L. Chung, "Silicon Carbide Whisker Copper-Matrix Composites Fabricated by Hot Pressing Copper Coated Whiskers", *Journal of Materials Science*, Vol. 31, No. 2, pp. 399-406, 1996.
- 19.- R. Asthana and N. Sobezak, "Wettability, Spreading and Interfacial Phenomena in High-Temperature Coatings", *JOM-e*, Vol. 52, No. 1, 2000.
- 20.- T.P.D. Rajan, R.M. Pillai, B.C. Pai, "Review: Reinforcement Coatings and Interfaces in Aluminium Metal Matrix Composites", *Journal of Materials Science*, Vol. 33, pp. 3491-3503, 1998.
- 21.- S.T. Mileiko, "Fabrication of Metals Matrix Composites", Handbook of Composites, Vol. 4, Elsevier Publishers, N. York, pp. 221-294, 1983.
- 22.- S. Suresh, A. Mortensen and A. Needleman, Fundamentals of Metal Matrix Composites, 1993.
- 23.- J. E. Schoutens, "Design Optimization of Metal Matrix Composites" Handbook of Ceramics and Composites; Vol. 1: Synthesis and Properties, N.P. Cheremisinoff, Editor Marcel Dekker, New York USA, pp. 495-554, 1990.
- 24.- R.W. Cahn, P. Haasen and E. J. Kramer; Structure and Properties of Composites, *Materials Science and Technology*, Vol. 13, pp.121-182, 1993.
- 25.- P.K. Rohatgi, "Cast Metal-Matrix Composites", Vol. 15, Casting ASM Handbook, Ninth Edition, ASM International, Metals Park, Ohio, USA, pp.840-854, 1988.
- 26.- D. Muscat and R.A.L. Drew, "Modeling the Infiltration Kinetics of Molten Aluminum into Porous Titanium Carbide", *Metallurgical and Materials Transactions*, Vol. 25A, No. 11, pp.2357-2370, 1994.
- 27.- A. Contreras, V.H. López, C.A. León, R.A.L. Drew and E. Bedolla, "The Relation Between Wetting and Infiltration Behavior in the Al-1010/TiC and Al-2024/TiC Systems", *Advances in Technology of Materials and Materials Processing*, Vol. 3, No. 1, pp. 33-40, 2001.
- 28.- A. Contreras, V.H. López, C.A. León, R.A.L. Drew and E. Bedolla, "Wetting and Infiltration of TiC by liquid Aluminum and Aluminum Alloys", *Memoria del XXI Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales*, Saltillo Coah. México, pp.318-327, 1999.
- 29.- Alan W. Weimer, Carbide, Nitride, and Boride Materials Synthesis and Processing, 1997.
- 30.- J. E. Hatch, ALUMINUM Properties and Physical Metallurgy, 1984.
- 31.- Frank King, El Aluminio y sus Aleaciones, pp. 79-133, 1992.

- 32.- J. C. Halpin, Primer On Composite Materials Analysis, Second Ed., pp.165-191, 1992.
- 33.- N.V. Ravi Kumar, E.S. Dwarakadasa, "Effect of Matrix Strength on the Mechanical Properties of Al-Zn-Mg/SiC_p Composites", *Composites Part A*, Vol. 31, pp. 1139-1145, 2000.
- 34.- M.K.K. OO, P.S. Ling, and M. Gupta, "Characteristics of Mg-Based Composites Synthesized Using a Novel Mechanical Disintegration and Deposition Technique", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 31, pp. 1873-1881, 2000.
- 35.- A.R. Kennedy and A.E. Karantzalis, "The Incorporation of Ceramic Particles in Molten Aluminum and the Relationship to Contact Angle Data", *Materials Science and Engineering*, A264, pp. 122-129, 1999.
- 36.- Caron S. and Masounave J., Memory of "Fabrication of Particulates Reinforced Metal Composites" Montreal Quebec. Canada, pp. 79-86, 17-29, 1990.
- 37.- S.W. Lim, T. Imai, Y. Nishida and T. Choh, "High Strain Rate Superplasticity of TiC Particulate Reinforced Magnesium Alloy Composite by Vortex Method", *Scripta Metall. et Materialia*, Vol. 32, No. 11, pp.1713-1717, 1995.
- 38.- G. Imich, U.S. Patente 2, 793, 849.
- 39.- R. Merabian, R.G. Riek, and Flemings M.C., *Metallurgical Transactions*, Vol. 5, pp. 1899-1905, 1974.
- 40.- A. Ibrahim, F.A. Mohamed and E.J. Lavernia, "Particulate Reinforced Metal Matrix Composites Review", *Journal of Materials Science*, Vol. 26 No. 5, pp.1137-1156, 1991.
- 41.- K.G. Satyanarana, R.M. Pillal and B.C. Pai, "Aluminum Cast Metal Matrix Composite", *Handbook of Ceramics and Composites*, Vol. 1: Synthesis and Properties, N.P. Cheremisinoff. Ed. Marcel Dekker, N. York, USA, pp.555-599, 1990.
- 42.- J. Masounave and F. Marchand, "Some Concepts for Fabrication Processing of MMC's in Liquid State", *Advances in Production and Fabrication of Light Metals and MMC's Proc.*, Editors M.M. Avedesian, L.J. Larouche and J. Masounave, Edmonton Alberta Canada, pp. 521-530, 1992.
- 43.- S. Sen, D.M. Stefanescu, and B.K. Dhindaw, "Melt-Processed Ni₃Al Matrix Composites Reinforced with TiC Particles", *Metall. and Mater. Trans. A*, Vol. 25, 1994.
- 44.- T. Nukami and M. Flemings, "In situ Synthesis of TiC Particulate-Reinforced Aluminum Matrix Composites", *Metall. and Mater. Trans.*, Vol. 26A, pp.1877-1884, 1995.
- 45.- M.J. Koczak and M.K. Premkumar, "Emerging Technologies for the In Situ Production of MMC's", *JOM* Vol. 45, No. 1, pp.48-48, 1993.
- 46.- M. Guerhazi and R.A.L. Drew, "Microstructural Evolution of Silicon Carbide/Aluminum Oxide Composites Processed by Melt Oxidation", *Journal of Materials Science*, Vol. 33, No. 21, pp. 5081-5093, 1998.

- 47.- E. Saiz and A.P. Tomsia, "Kinetics of Metal-Ceramic Composite Formation by Reactive Penetration of Silicates with Molten Aluminum", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 81, No. 9, pp. 2381-2393, 1998.
- 48.- Y. Gao, J. Jia, R.E. Loehman, and K.G. Ewsuk, "Transmission Electron Microscopy Study of Al/Al₂O₃ Composites Fabricated by Reactive Metal Infiltration", *Journal of Materials Research*, Vol. 10, No. 5, pp. 1216-11225, 1995.
- 49.- J. Koike, M. Mabuchi and K. Higashi, "In Situ Observation of Partial Melting in Superplastic Aluminum Alloy Composites at High Temperatures", *Acta Metall. Mater.*, Vol. 43, No. 1, pp.199-206, 1995.
- 50.- S. Sabatello, N. Frage, M.P. Dariel, "Graded TiC-based Cermets", *Materials Science and Engineering*, A288, pp. 12-18, 2000.
- 51.- M. M. Schwartz, Composite Materials; Properties, Nondestructive Testing, and Repair, Vol. 1, First Ed., Prentice-Hall, New Jersey, USA 1997.
- 52.- T.S. Srivatsan, "Microstructure, Tensile Properties and Fracture Behavior of Al₂O Particulate Reinforced Aluminum Alloy Metal Matrix Composites", *Journal of Materials Science*, Vol. 31 No. 5, pp. 1375-1388, 1996.
- 53.- F. Delannay, L. Froyen and A. Deruyttere, "The Wetting of Solids by Molten Metals and its Relation to the Preparation of Metal-Matrix Composites", *Journal of Materials Science*, Vol. 22, No. 1, pp. 1-16, 1987.
- 54.- Y. Cheng and D.D.L. Chung, "Silicon-Aluminum Network Composites Fabricated by Liquid Metal Infiltration", *Journal of Materials Science*, Vol. 29, No. 23, pp. 6069-6075, 1994.
- 55.- W.S. Chung and S.J. Lin, "Ni-Coated SiC Reinforced Aluminum Composites Processed by Vacuum Infiltration", *Materials Research Bulletin*, Vol. 31, No. 12, pp. 1437-1447, 1996.
- 56.- A. Mortensen, L.J. Masur, J.A. Cornie and M.C. Flemings, "Infiltration of Fibrous Preforms by a Pure Metal", Part I, Theory, *Metallurgical Transactions*, Vol. 20A, No. 11, pp.2535-2547, 1989.
- 57.- J.N. Fridlyander and I.H. Marshall; Metal Matrix Composites, First Edition, Chapman & may, London England, 1995.
- 58.- V.V. Bhanuprasad, R.B. V. Bhat, A.K. Kuruvilla, K.S. Prasad, A.B. Pandey and Y.R. Majan, "P/M Processing of Al-SiC Composites", *The international Journal of Powder Metallurgy*, Vol. 27, No. 3, pp.227-235, 1991.
- 59.-J.M. Vieira and R.J. Brook, "Kinetics of Hot-Pressing: The Semilogarithmic Law", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 67, No. 4, pp. 245-249, 1988.
- 60.- Metals Handbook Vol. 7, Powder Metallurgy, 9th Edition, Consolidation of Metal Powders, pp. 293-480, 1984.
- 61.- J.W. Gibbs, Trans. Conn. Acad. Vol. 3 pp.343, 1878.
- 62.- R.E. Jhonson, *J. Physics Chemical*, Vol. 63, pp. 343, 1959.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- 63.- J.V. Naidich, Prog. Surf. Mem. Science, Edited by D.A. Cadenhead and J.F. Danielli, Academic Press, Vol. 14, pp. 353-484, 1981.
- 64.- B.M. Gallois, "Overview: Wetting in Nonreactive Liquid Metal-Oxide Systems" *JOM*, Vol. 49, No. 6, pp. 48-51, 1997.
- 65.- G. Kaptay, "Interfacial Phenomena During Melt Processing of Ceramic Particle-Reinforced Metal Matrix Composites", *Materials Science Forum*, Vol. 215-216, pp. 459-466, 1996.
- 66.- M. Rühle, "Structure and Composition of Metal/Ceramic Interfaces", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 16, No. 3, pp. 353-365, 1996.
- 67.- L. Savov, H.P. Heller, D. Janke, "Wettability of Solids by Molten Metals and Alloys", *Metall-Heidelberg*, Vol. 51, No.9, pp. 475-486, 1997.
- 68.- B.J. Dalgleish, E. Saiz, A.P. Tomsia, R.M. Cannon and R.O. Ritchie, "Interface Formation and Strength in Ceramic/Metal Systems", *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 31, No. 8, pp.1109-1114, 1994.
- 69.- J.W. Nowok, "Analysis of Atomic Diffusion in Liquid Metals at Melting Temperatures in Capillary like Media", *Acta Metallurgica et Materialia*, Vol. 42, No. 12, pp. 4025-4028, 1994.
- 70.- N. Eustathopoulos, "Dynamics of Wetting in Reactive Metal/Ceramic Systems", *Materials Science and Engineering*, Vol. 249A, No. 1, pp.176-183, 1998.
- 71.- J.G. Li, "Wetting of Ceramic Materials by Liquid Si, Al and other Metallic Melts Containing Ti and other Reactive Elements", *Review Ceramics International*, Vol. 20, No. 6, pp.391-412, 1994.
- 72.- I.A. Aksay, C.E. Hoge and J.A. Pask, "Wetting Under Chemical Equilibrium and Non-equilibrium Conditions", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 78, No. 12, pp.1178-1183, 1974.
- 73.- Y.V. Naidich, N.Y. Taranets, "Wettability of Aluminum Nitride by Tin-Aluminum Melts", *Journal of Materials Science*, Vol.33, pp. 393-397, 1988.
- 74.- G.V. Samsonov, A.D. Panasyuk & G.K. Kozina, *Porosk Metall.* Vol. 71, No. 11, pp. 42-48, 1968.
- 75.- D. Muscat, R.L. Harris and R.A.L. Drew, "The Effect of Pore Size on the Infiltration Kinetics of Aluminum in TiC Preforms", *Acta Metallurgica et Materialia*, Vol. 42, No. 12, pp. 4155-4163,1994.
- 76.- C.A. León, A. M. Bourassa and R. A. L. Drew, "Processing of Aluminum Matrix Composites by Electroless Plating and Melt Infiltration", *Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal*, Vol. 2, No. 2, pp. 96-106, 2000.
- 77.- C.R. Manning Jr. And T.B. Gurganus, "Wetting of Binary Aluminum Alloys in Contact with Be, B₄C, and graphite", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 52, No. 3, pp. 115-118, 1969.
- 78.- B.C. Pai, S. Ray, K.V. Prabhakar and P. K. Rohatgi, *Materials Science Engineering*, Vol. 24, pp. 31, 1976.

- 79.- W.A. Dean, Aluminum, Vol. 1, Edited by Van Horn, ASM Pub., Metals Park Ohio, pp. 163, 1967.
- 80.- A. Banerji and K. Rohatgi, *Journal of Materials Science*, Vol. 17, pp. 335, 1982.
- 81.- V. Laurent, D. Chatain and N. Eustathopoulos, "Wettability of SiO₂ and Oxidized SiC by Aluminum", *Materials Science and Engineering*, Vol. 135, pp. 89-94, 1991.
- 82.- A. Bardal, "Wettability and Interfacial Reaction Products in the AlSiMg Surface-Oxidized SiC System", *Materials Science and Engineering*, Vol. 159A, pp.119-125, 1992.
- 83.- N. Eustathopoulos and B. Drevet, "Determination of the Nature of Metal-Oxide Interfacial Interactions from Sessile Drop Data", *Materials Science and Engineering*, Vol. 249A, No.1, pp. 176-183, 1998.
- 84.- N. Eustathopoulos, J.C. Joud and P. Desre, "The Wettability of Carbon by Aluminum and Aluminum Alloys", *Journal of Materials Science*, Vol. 9, No. 8, pp. 1233-1242, 1974.
- 85.- D. Pique, L. Coudurier and N. Eustathopoulos, *Scripta Metallurgica*, Vol. 15, pp. 165, 1981.
- 86.- W.A. Weyl, "Structure and Properties of Solid Surfaces", Edited by R. Gomer and C.S. Smith, University of Chicago Press, pp. 249, 1965.
- 87.- M. Humenik Jr. And W.D. Kingery, Metal, "Ceramic Interactions III: Surface Tension and Wettability of Metal-Ceramic Systems", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 37, No. 1, pp. 18-23, 1954.
- 88.- A.K. Jha, S.V. Prasad and G. S. Upadhyaya *Metal & Ceramic Matrix Composites*, Edited by R.B. Bhagat, pp. 127-135, 1990.
- 89.- S.K. Rhee, "Wetting of Ceramics by Liquid Aluminum", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 53, No. 7, pp. 386-389, 1970.
- 90.- V.Y. Kononenko, G.P.Shvejkin, A.L. Sukhman, V.I. Lomovtsev and B.V. Mitrofanov, "Chemical Compatibility of Titanium Carbide with Aluminum, Gallium, and Indium Melts", *Poroshk Metall.* Vol. 9, pp. 48-52, 1976.
- 91.- N. Frumin, N. Frage, M. Polak and M.P. Dariel, "Wettability and Phase Formation in the TiC_x/Al System", *Scripta Materialia*, Vol. 37, No.8, pp.1263-1267, 1997.
- 92.- G. Kaptay, E. Bader and L. Bolyan, "Interfacial Forces and Energies Relevant to Production of Metal Matrix Composites", *Materials Science Forum*, Vol. 329-330, pp. 151-156, 2000.
- 93.- A.C. Ferro and B. Derby, "Wetting Behavior in the Al-Si/SiC System: Interface Reactions and Solubility Effects", *Acta Metallurgica et Materialia*, Vol. 43, No. 8, pp. 3061-3073, 1995.
- 94.- P. Xiao and B. Derby, "Wetting of Titanium Nitride and Titanium Carbide by Liquid Metals", *Acta Materialia*, Vol. 44, No.1, pp. 307-314, 1996.
- 95.- C.J. Schuster, H. Nowotny and C. Vaccaro, "The Ternary Systems: Cr-Al-C, V-Al-C, and Ti-C-Al and the Behavior of H-phases(M₂AlC)", *Journal of the Solid State Chemistry*, Vol. 32, pp. 213-219, 1980.

- 96.- T. Iseki, T. Kameda and T. Maruyama, "Some Properties of Sintered Al_4C_3 ", *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 2, pp. 675-676, 1983.
- 97.- A. Banerji and W. Reif, "Development of Al-Ti-C Grain Refiners Containing TiC", *Metallurgical Transactions*, Vol. 17A, pp. 2127-2137, 1986.
- 98.- M.E. Fine and J.G. Conley, "On the Free Energy of Formation of TiC and Al_4C_3 ", *Metallurgical Transactions*, Vol. 21A, pp. 2609-2610, 1990.
- 99.- H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada and M. Dakiya, "Chemical Potential Diagram of Al-Ti-C System: Al_4C_3 Formation on TiC Formed in Al-Ti Liquids Containing Carbon", *Metallurgical Transactions*, Vol. 22A, pp. 3075-3076, 1991.
- 100.- R.N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 28, pp. 988, 1936.
- 101.- H. Nakae, R. Inui, Y. Hirata and H. Saito, "Effects of Surface Roughness on Wettability", *Acta Metallurgica et Materialia*, Vol.46, No7, pp. 2313-2318, 1998.
- 102.- A. Mortensen, B. Drevet and N. Eustathopoulos, "Kinetic of Diffusion-limited Spreading of Sessile Drops in Reactive Wetting", *Scripta Materialia*, Vol. 36, No. 6, pp. 645-651, 1997.
- 103.- J.C. Ambrose, M.G. Nicholas and A.M. Stoneham, "Dynamics of Braze Spreading", *Acta Metallurgica Materialia*, Vol. 40, No. 10, pp. 2483-2488, 1992.
- 104.- J. I. Steinfeld, J.S. Francisco and W.L. Hase, Chemical Kinetics and Dynamics, Ed. Prentice Hall New Jersey, pp. 142, 1989.
- 105.- S.Y. Oh, J.A. Cornie and K.C. Russell, "Wetting of Ceramics Particulates with Liquid Aluminum Alloys: Part I Experimental Techniques", *Metallurgical Transactions*, Vol. 20A, No. 3, pp. 527-532, 1989.
- 106.- E.W. Washburn, "The Dynamics of Capillary Flow", *Physical Review*, Vol. 17 No. 3, pp. 273-283, 1921.
- 107.- W.E. Brittin, "Liquid Rise in a Capillary Tube", *Journal of Applied Physics*, Vol. 17, No. 1, pp. 37-44, 1946.
- 108.- G.P. Martins, D.L. Olson and G.R. Edwards, "Modeling the Infiltration Kinetics for Liquid Metal Processing of Composites", *Metallurgical Transactions B*, Vol. 19, No. 1, pp. 95-101, 1988.
- 109.- A. Semlak and F.N. Rhines, *AIME Transactions*, Vol. 21, pp. 324-331, 1958.
- 110.- D. Muscat, R.A.L. Drew, "A Method of Measuring Metal Infiltration Rates in Porous Preforms at High Temperature", *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 12, pp. 1567-1569, 1993.
- 111.- Y. Lin, "Composite Interfacial reactions", *JOM*, Vol. 45, No.3, pp. 20, 1993.
- 112.- R. Asthana, "Reinforced Cast Metal Part I Solidification & Microstructure" *Journal of materials Science*, Vol. 33 No. 7, pp. 1679-1698, 1998.
- 113.- R. Asthana, "Reinforced Cast Metal Part II Evolution of the Interface", *Journal of materials Science*, Vol. 33 No. 8, pp. 1959-1980, 1998.

- 114.- G. Metcalfe, "Interfaces en Metal Matriz Composites", Vol. 1 of Composites Materials, Eds. L.J. Broutman and R. H. Krock, Academic Press, N. York, USA, 1974.
- 115.- Bernice G. Segal, Chemistry Experimental and Theory, Ed. Wiley New York, pp. 734-740, 1985.
- 116.- ASTM C20-97, "standard Test Method for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density by Boiling Water".
- 117.- H. Fuji, H. Nakae and K. Okada, "Interfacial Reaction Wetting in the Boron Nitride/molten Aluminum System", *Acta Metall. Mater.* Vol. 41, No. 10, pp. 2963-2971, 1993.
- 118.- H. Fuji, H. Nakae and K. Okada, "Four Wetting Phases in AlN/Al and AlN Composites/Al Systems, Models of Nonreactive, Reactive, and Composites Systems", *Metallurgical Transactions*, Vol. 24A, pp. 1391-1397, 1993.
- 119.- N. Yoshimi, H. Nakae and H. Fujii, "A New Approach to Estimating Wetting in Reaction System", *Materials Transactions, JIM*, Vol. 31, No 2, pp. 141-147, 1990.
- 120.- H. Fujii and H. Nakae, "Three Wetting Phases in the Chemically Reactive MgO/Al System", *ISIJ International*, Vol. 30, No. 12, pp. 1114-1118, 1990.
- 121.- W. Shi, M. Kobashi and T. Choh, "Wettability of Molten Magnesium on Carbon and AlN", *J. Japan Institute of Metals*, Vol. 64, No. 5, pp. 335-338, 2000.
- 122.- V. Laurent, D. Chatain, C. Chatillon and N. Eustathopoulos, "Wettability of Monocrystalline Alumina by Aluminium Between its Melting Point and 1273K", *Acta Metall.*, Vol. 36, No. 7, pp. 1797-1803, 1998.
- 123.- Z. Lijun, W. Jimbo, Q. Jiting and N. Qiu, "An Investigation on Wetting Behavior and Interfacial Reactions of Aluminum α -Alumina System" Proceeding of Interfaces in Metal-Ceramics Composites, Edited by R. Y. Lin et al. TMS, Warrendale, PA., pp. 213-226, 1989.
- 124.- C. Toy and W. D. Scott, "Wetting and Spreading of Molten Aluminum Against AlN Surfaces", *Journal of Materials Science*, Vol. 32, pp. 3243-3248, 1997.
- 125.- Warren and C.H. Anderson, "Silicon Carbide Fibers and their Potential for use in Composite Materials, Part II", *Composites*, Vol. 15, No 2, pp. 101-111, 1984.
- 126.- B.S.S. Daniel and V.S.R. Murthy, "Microstructure and Mechanical Properties of SiC Reinforced AlN/Al Composites", *ISIJ international*, Vol. 37, No. 10, pp. 992-999, 1997.
- 127.- Brewer and A.W. Searcy, "The Gaseous Species of the Al-Al₂O₃ System", *Journal of American Chem. Society*, Vol. 73, pp. 5308-5314, 1951.
- 128.- J.J. Brennan and J.A. Pask, "Effect of Nature of Surfaces on Wetting of Sapphire by Liquid Aluminum", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 51, No. 10, pp. 569-573, 1968.
- 129.- W. Kahl and E. Fromm, "Examination of the Strength of Oxide Skins on Aluminum Alloy Melts", *Metallurgical Transactions*, Vol. 16B, pp. 47-51, 1985.
- 130.- Outokumpu HSC Chemistry for Windows, "Chemical Reaction and Equilibrium Software", Ver. 2.0, Antii Roine 94027-ORC-T.

- 131.- H.N. Ho, S.T. Wu, "The Wettability of Molten Aluminum on Sintered Aluminium Nitride Substrate", *Materials Science and Engineering*, 248A, pp. 120-124, 1998.
- 132.- R. D. Carnahan, T.L. Johnston and C.H. Li, "Some Observations on the Wetting of Al₂O₃ by Aluminum", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 41, No. 9, pp. 343-347, 1958.
- 133.- R.F. Porter, P. Schissel and M. G. Inghram, "A Mass Spectrometric Study of Gaseous Species in the Al-Al₂O₃ System", *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 23, No. 2, pp. 339-342, 1955.
- 134.- B. J. Keene, "Review of Data for the Surface Tension of Pure Metals", *International Materials Reviews*, Vol. 38, No. 4, pp. 157-192, 1993.
- 135.- G. H. Geiger and D. R. Poirier, *Transport Phenomena in Metallurgy*, Addison-Wesley Reading, MA, pp. 18, 1980.
- 136.- B.C. Pai, G. Ramani, R.M. Pillai, K.G. Satyanarayana, "Review: Role of Magnesium in Cast Aluminium Alloy Matrix Composites" *Journal of Materials Science*, Vol. 30, pp. 1903-1911, 1995.
- 137.- A. J. Mcevoy, R. H. Williams and I.G. Higginbotham, "Metal/non-Metal Interfaces. The Wetting of Magnesium Oxide by Aluminum and other Metals", *Journal of Materials Science*, Vol.11, pp. 297-302, 1976.
- 138.- Y.K. Rao, Stoichiometry and Thermodynamics of Metallurgical Processes, pp. 375.
- 139.- V. H. López Morelos, "Mojabilidad del TiC por el Aluminio y sus Aleaciones", TESIS de Maestría, IIM-UMSNH, Morelia Mich., México, Enero del 2000.
- 140.- U. Madeleno, H. Liu, T. Shinoda, Y. Mishima and T. Suzuki, "Compatibility Between Alumina Fibres and Aluminum" *Journal of Materials Science*, Vol. 25, pp. 3273-3280, 1990
- 141.- M.I. Pech-Canul, R.N. Katz and M.M. Makhlof, "Optimum Parameters for Wetting Silicon Carbide by Aluminum Alloys", *Metallurgical and Materials Transactions*, Vol. 31A, pp. 565-573, 2000.
- 142.- M.I. Pech-Canul, R.N. Katz and M.M. Makhlof, "The Combined Role of Nitrogen and Magnesium in Wetting SiC by Aluminum Alloys", MEMORIA XXII Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, Saltillo Coah., México, pp. 232-241, Noviembre del 2000.
- 143.- Goicoechea, J., C. García-Cordovilla, E. Louis y A. Pamies, "Surface Tension of Binary and Ternary Aluminum Alloys of the Systems Al-Si-Mg and Al-Zn-Mg," *Journal of Materials Science*, Vol. 27, pp. 5247-5252, 1992.
- 144.-J. Narciso, A. Alonso, A. Pamies, C. García-Cordovilla and E. Louis, "Wettability of Binary and Ternary Alloys of the System Al-Si-Mg With SiC Particulates", *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 31, No. 11, pp. 1495-1500, 1994.
- 145.- A.D. McLeod and C.M. Gabryel, "Kinetics of Growth of Spinel, MgAl₂O₄, on Alumina Particulate in Aluminum Alloys Containing Magnesium", *Metallurgical Transactions*, Vol. 23A, pp. 1279-1283, 1992.

- 146.- H. Miyahara, R. Muraoka, N. Mori and K. Ogi, "Influence of Alloying Elements on Wettability and Reaction of Molten Aluminum with Alumina", *Journal of the Japan Institute of Metals*, Vol. 59, No 6, pp. 660-665, 1995.
- 147.- M. Sindel, N.A. Travitzky and N. Claussen, "Influence of Magnesium-Aluminum spinel on the Directed Oxidation of Molten Aluminum Alloys", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 73, No. 9, pp. 2615-2618, 1990.
- 148.- R.N. Lumley, T.B. Sercombe and G.B. Schaffer, *Metall. Mater. Trans.* Vol. 30A, pp. 457, 1999.
- 149.- D.R. Poirier and R. Speiser, "Surface Tensión of Aluminum-Rich Al-Cu Liquid Alloys", *Metallurgical Transactions*, Vol. 18A, pp. 1156-1160, 1987.
- 150.- P. Laty, J.C. Joud and P. Desre, "Tensión Superficielle D'Alliages Liquides Aluminum-Cuivre", *Surface Science*, Vol. 69, pp. 508-520, 1977.
- 151.- K.T. Jacob and C.B. Alcock, "Thermodynamics of CuAlO_2 and CuAl_2O_4 and Phase Equilibria in the System $\text{Cu}_2\text{O-CuO-Al}_2\text{O}_3$ ", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 58, No. 5-6, 1975.
- 152.- S.K. Rhee, "Wetting of AlN and TiC by Liquid Ag and Liquid Cu", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 53, No. 12, pp. 639-641, 1970.
- 153.- A. Chrysanthou and G. Erbaccio, "Enhancing the Dispersion of TiC in Copper", *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 15, pp. 774-775, 1996.
- 154.- N. Frage, N. Froumin and M.P. Dariel, "Wetting of TiC by Non-Reactive Liquid Metals", *Acta Materialia*, Vol. 50, pp. 237-245, 2002.
- 155.- K. Landry, S. Kalogeropoulo, N. Eustathopoulos, "Wettability of Carbon by Aluminum and Aluminum Alloys", *Materials Science and Engineering*, A254, pp. 99-111, 1998.
- 156.- A. Meier, P.R. Chidambaram and G.R. Edwards, "Modelling of the Spreading Kinetics of Reactive Brazing alloys on Ceramic Substrates: Copper-Titanium Alloys on Polycrystalline Alumina", *Acta Materialia*, Vol. 46, No.12, pp. 4453-4467, 1998.
- 157.- V.H. López, C.A. León, R.A.L. Drew and E. Bedolla, "Wettability of TiC by Commercial Aluminum Alloys", *Journal of Materials Science*, 2002, In Press.
- 158.- V. J. Michaud, L.M. Compton, and A. Mortensen, *Metallurgical and Materials Transactions*, Vol. 25A, pp. 2145-2152, 1994.
- 159.- C. Fritze, G. Nientit, "The Wettability of Oxide Ceramics by Magnesium Alloys" *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 14, pp. 464-466, 1995.
- 160.- T. A. Orkasov, *High Temperature*, Vol. 34, pp. 490, 1996.
- 161.- F.A.C.T. Win Ver. 3.0 C.W. Bale, A.D. Pelton and W.T. Thompson, Centre for Research in Computational Thermochemique, Ecole Polytechnique de Montreal/Royal Military College, Canada, 2000.
- 162.- N. Frage, N. Frumin, L. Levin, M. Polak and M.P. Dariel, "High-Temperature Phase Equilibria in the Al-Rich Corner of the Al-Ti-C system", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 29, pp. 1341-1345, 1998.

- 163.- A. R. Kennedy, D. P. Weston, M.I. Jones, and C. Enel, "Reaction in Al-TiC and its Relation to the Formation and Stability of TiC in Al at High Temperatures", *Scripta Materialia*, Vol. 42, pp. 1187-1192, 2000.
- 164.- N. Zarrinfar, P. H. Shipway, A. R. Kennedy and A. Saidi, "Carbide Stoichiometry in TiC_x and Cu-TiC_x Produced by Self-Propagating High-Temperature Synthesis", *Scripta Materialia*, Vol. 46, pp. 121-126, 2002.
- 165.- A.E.W. Jarfors, L. Svendsen, M. Wallinder and H. Fredriksson, *Metallurgical Transactions*, Vol. 24A, pp. 2577-2583, 1993.
- 166.- W.H. Jiang, G.H. Song, X.L. Han, C.L. He and H.C. Ru, *Materials Letters*, Vol. 32, pp. 63-65, 1997.
- 167.- B. Yang, G. Chen and J. Zhang, "Effect of Ti/C Additions on the Formation of Al₃Ti of in situ TiC/Al Composites", *Materials & Design*, Vol. 22, pp. 645-650, 2001.
- 168.- D.J. Lloyd, *Comp. Science, Technology*, Vol. 35, pp.159-179, 1989.
- 169.- D.J. Lloyd, H.P. Lagacé and A.D. McLeod, "Interfacial Phenomena in Metal Matrix Composites", *Controlled Interphases in Composite Materials*, Edited by Hatsuo Ishida, Elsevier Science Publishing Co., Inc., pp. 359-376, 1990.
- 170.- D. A. Javernick and G. R. Edwards, "Spontaneous Copper Infiltration of Alumina by Vapor-State Oxygen Alloying", *Processing and Fabrication of Advanced Materials VII*, Edited by T.S. Srivatsan and K.A. Khor, pp. 101-113, 1998.
- 171.- C. Rado, S. Kalogeropoulou and N. Eustathopoulos, "Bonding and Wetting in non Reactive Metal/SiC Systems: Weak or Strong Interfaces? *Materials Science and Engineering*, A276, pp.195-202, 2000.
- 172.- K. Landry and N. Eustathopoulos, "Dynamics of Wetting in Reactive Metal/Ceramic Systems: Linear Spreading", *Acta Materialia*, Vol. 44, No. 10, pp. 3923-3932, 1996.
- 173.- K. Landry C. Rado and N. Eustathopoulos, "Influence of Interfacial Reaction Rates on the Wetting Driving force in Metal/Ceramic systems", *Metallurgical and Materials Transactions*, Vol. 27A, pp. 3181-3186, 1996.
- 174.- A. Meier, M.D. Baldwin, P.R. Chidambaram and G.R. Edwards, "The Effect of Large Oxygen Additions on the Wettability and Work of Adhesion of copper-Oxygen Alloys on Polycrystalline Alumina", *Materials Science and Engineering*, A196, pp. 111-117, 1995.
- 175.- P. B. Maxwell, G.P. Martins, D.L. Olson and G.R. Edwards, "Infiltration of Aluminum into Silicon Carbide Compacts", *Metallurgical Transactions*, Vol. 21B, pp. 475, 1990.
- 176.- D. Seitz, G. R. Edwards, G.P. Martins and P. Q. Campbell, "Infiltration Mechanism and Kinetics of Liquid Aluminum: Infiltration of α -SiC Compacts", *Interfaces in Metal Matrix Ceramics Composites*, Edited by R. Y. Lin, R.J. Arsenault, G. P. Martins and S.G. Fishman, TMS, USA, pp. 197-212, 1989.
- 177.- Samuel, A. M., J. Gauthier and F.H. Samuel, "Microstructural Aspects of the Dissolution and Melting of Al₂Cu Phase in Al-Si Alloys during Solution Heat Treatment," *Metal. Mater. Trans.* Vol. 27A, pp. 1785-1797, 1996.

APENDICES

APENDICE I

DETERMINACION DE LA DENSIDAD.

La determinación de la densidad de los preformados, substratos y de los compuestos infiltrados se determinó usando el principio de Arquímedes descrito en la norma ASTM C20-97. Este método involucra primeramente el peso en seco de la muestra (D). Posteriormente la muestra se coloca en agua destilada y se hierve por 2 horas. Después de esto la muestra permanece en agua por un tiempo mínimo de 12 horas. Pasado este tiempo se procede a pesar la muestra suspendida en agua (S) y la masa saturada pesando la muestra en el aire (W). La porosidad aparente o porosidad abierta (P), la densidad volumétrica (ρ_v) y la densidad relativa (ρ_r) se calculan de la siguiente manera:

$$P(\%) = \frac{W - D}{V} = \frac{W - D}{W - S} \times 100$$

$$\rho_v = \frac{D}{V} = \frac{D}{W - S}$$

$$\rho_r(\%) = \frac{\rho_v}{\rho_{th}} \times 100$$

donde ρ_{th} es la densidad teórica calculada por la regla de las mezclas y V es el volumen exterior.

Para el caso de los substratos empleados en las pruebas de mojado se evaluaron todos los substratos fabricados, en la Tabla A1-1 se muestra la evaluación de diez substratos.

Para obtener la densificación de los materiales compuestos se evaluaron cinco muestras por cada condición de temperatura y composición para obtener un valor promedio. Los resultados de esta evaluación se muestran en la Tabla A1-2.

Tabla AI-1 Densidad de los substratos utilizados para realizar las pruebas de mojado.

Muestra #	Peso Suspendido (gr)	Peso saturado (gr)	Peso seco (gr)	Vol. Exterior (cc)	Vol. Poros abiertos	Porosidad aparente (%)	Densidad volumétrica (g/cc)	Densidad teórica (%)
	S	W	D	V		P	B	
				(W-S)	(W-D)	$[(W-D)/V] \times 100$	(D/V)	$(B/4.92) \times 100$
1	5.01	6.35	6.35	1.34	0.0	0.0	4.74	96.32
2	5.16	6.53	6.53	1.37	0.0	0.0	4.77	96.88
3	5.15	6.53	6.53	1.38	0.0	0.0	4.73	96.18
4	5.03	6.36	6.35	1.33	0.01	0.75	4.77	97.04
5	5.16	6.55	6.35	1.39	0.0	0.0	4.71	95.78
6	5.16	6.53	6.53	1.37	0.0	0.0	4.77	96.88
7	5.16	6.53	6.53	1.37	0.0	0.0	4.77	96.88
8	5.01	6.35	6.35	1.34	0.005	0.37	4.72	95.96
9	5.17	6.55	6.55	1.38	0	0.0	4.75	96.47
10	5.06	6.39	6.38	1.33	0.01	0.75	4.80	97.50

Tabla AI-2 Densidad de los materiales compuestos infiltrados a 900°C.

Muestra #	Peso Suspendido (gr)	Peso saturado (gr)	Peso seco (gr)	Vol. Exterior (cc)	Vol. Poros abiertos	Porosidad aparente (%)	Densidad volumétrica (g/cc)	Densidad teórica (%)
	S	W	D	V		P	B	
				(W-S)	(W-D)	$[(W-D)/V] \times 100$	(D/V)	$(B/4.92) \times 100$
AlMg-1%	17.72	24.02	23.78	6.30	0.241	3.82	3.77	96.52
AlMg-4%	17.72	17.24	17.19	4.52	0.057	1.26	3.80	97.36
AlMg-8%	17.71	23.99	23.94	6.29	0.05	0.79	3.81	98.09
AlMg-20%	18.35	25.24	24.95	6.89	0.29	4.21	3.62	94.55
Mg-puro	14.33	20.28	20.34	5.95	0.051	0.86	3.41	98.08
Al-puro	17.71	24.02	23.82	4.53	0.01	3.89	3.84	97.57
AlCu-1%	18.63	25.11	24.98	6.48	0.132	2.04	3.85	97.86
AlCu-4%	19.37	26	26	6.62	0.0	0.0	3.92	97.63
AlCu-8%	19.75	26.44	26.41	6.69	0.03	0.45	3.95	95.35
AlCu-20%	20.51	27.18	27.15	6.67	0.03	0.45	4.07	91.06
AlCu-33%	21.78	28.58	28.54	6.78	0.02	0.29	4.21	86.92

APENDICE II

CALCULO DE LA ENERGIA DE ACTIVACION A PARTIR DE LA VELOCIDAD DE MOJADO.

Para realizar un estudio cinético de la mojabilidad se consideró la parte lineal del radio base de la gota en función del tiempo, y de la regresión lineal de estos datos se calcula la velocidad de esparcimiento (dr/dt) para cada temperatura de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$r = k t$$

donde r es el radio base de la gota, k es una constante y t el tiempo. Las gráficas de las cuales se calculó la velocidad de esparcimiento para cada sistema se muestran en la Figura All-1 y All-2. Graficando el $\ln (dr/dt)$ vs $1/T$ de cuya pendiente se obtiene el valor de $-E_a/R$ para después obtener la energía de activación.

Los valores de la velocidad de esparcimiento (dr/dt), los coeficientes de correlación y los resultados de la energía de activación obtenidos a partir de las gráficas de las Figuras All-1 y All-2 se muestran en las Tablas All-1 a All-8.

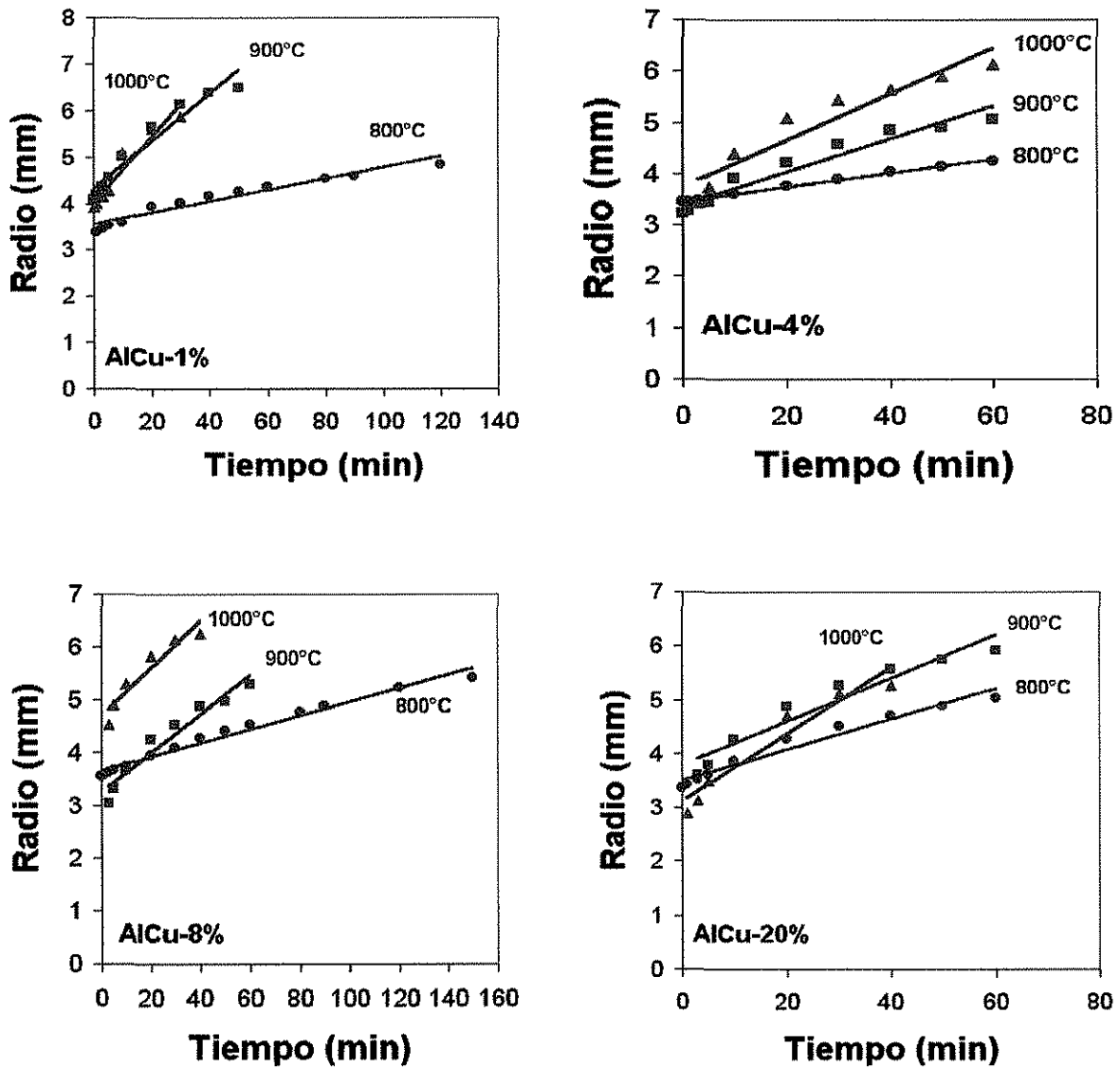


Figura AII-1 Radio base de la gota (parte lineal) Vs tiempo, para obtener la velocidad de esparramiento (dr/dt) para el sistema AlCu/TiC.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

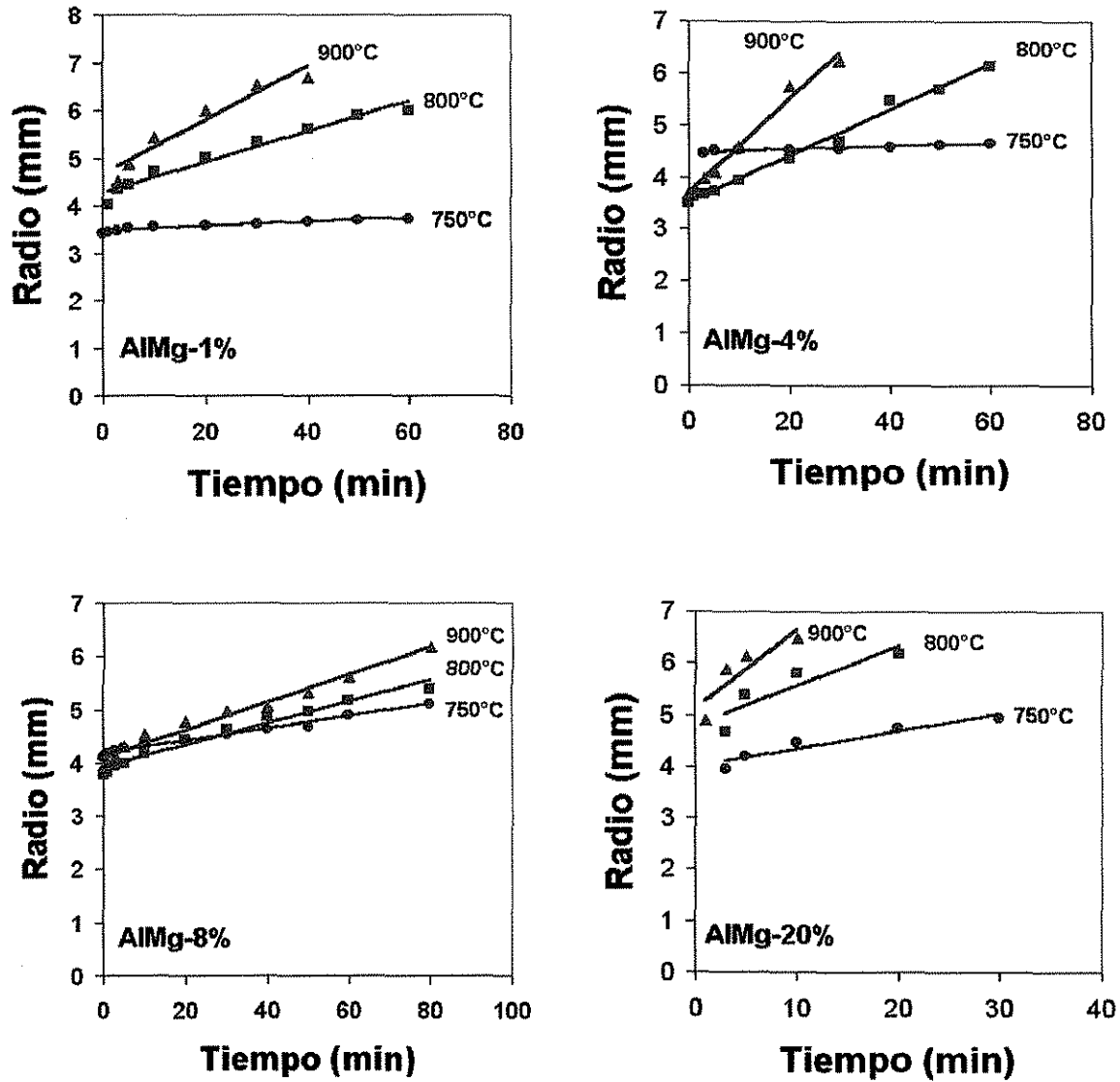


Figura AII-2 Radio base de la gota (parte lineal) Vs tiempo, para obtener la velocidad de esparcimiento (dr/dt) para el sistema AlMg/TiC.

Tabla AII-1 Valores obtenidos para el sistema AlCu-1%/TiC

AlCu-1%/TiC						
Temperatura (°C)	1/T (K)	dr/dt (mm/seg)	R ² (Coef. de correlación)	Ln(dr/dt)	-E _a /R	E _a (kJ/mol)
800	0.000931	0.0194	0.966	-3.942	-17197 R ² =0.98	143.3
900	0.000852	0.0546	0.927	-2.907		
1000	0.000785	0.2433	0.933	-1.413		

Tabla AII-2 Valores obtenidos para el sistema AlCu-4%/TiC

AlCu-4%/TiC						
Temperatura (°C)	1/T (K)	dr/dt (mm/seg)	R ² (Coef. de correlación)	Ln(dr/dt)	-E _a /R	E _a (kJ/mol)
800	0.000931	0.0137	0.994	-4.290	-8163.9 R ² =0.95	68.03
900	0.000852	0.0321	0.938	-3.438		
1000	0.000785	0.0446	0.900	-3.110		

Tabla AII-3 Valores obtenidos para el sistema AlCu-8%/TiC

AlCu-8%/TiC						
Temperatura (°C)	1/T (K)	dr/dt (mm/seg)	R ² (Coef. de correlación)	Ln(dr/dt)	-E _a /R	E _a (kJ/mol)
800	0.000931	0.0149	0.980	-4.206	-7663.6 R ² =0.90	63.86
900	0.000852	0.0375	0.943	-3.283		
1000	0.000785	0.0448	0.903	-3.105		

Tabla AII-4 Valores obtenidos para el sistema AlCu-20%/TiC

AlCu-20%/TiC						
Temperatura (°C)	1/T (K)	dr/dt (mm/seg)	R ² (Coef. de correlación)	Ln(dr/dt)	-E _a /R	E _a (kJ/mol)
800	0.000931	0.0283	0.960	-3.564	-5409.6 R ² =0.99	45.07
900	0.000852	0.0456	0.922	-3.087		
1000	0.000785	0.0622	0.930	-2.777		

Tabla AII-5 Valores obtenidos para el sistema AIMg-1%/TiC.

AIMg-1%/TiC						
Temperatura (°C)	1/T (K)	dr/dt (mm/seg)	R ² (Coef. de correlación)	Ln(dr/dt)	-E _a /R	E _a (kJ/mol)
750	0.000977	0.0046	0.926	-5.381	-18793 R ² = 0.91	156.6
800	0.000931	0.0318	0.960	-3.448		
900	0.000852	0.0573	0.933	-2.859		

Tabla AII-6 Valores obtenidos para el sistema AIMg-4%/TiC.

AIMg-4%/TiC						
Temperatura (°C)	1/T (K)	dr/dt (mm/seg)	R ² (Coef. de correlación)	Ln(dr/dt)	-E _a /R	E _a (kJ/mol)
750	0.000977	0.0026	0.975	-5.952	-27644 R ² = 0.974	230.36
800	0.000931	0.0157	0.968	-4.154		
900	0.000852	0.0897	0.985	-2.411		

Tabla AII-7 Valores obtenidos para el sistema AIMg-8%/TiC.

AIMg-8%/TiC						
Temperatura (°C)	1/T (K)	dr/dt (mm/seg)	R ² (Coef. de correlación)	Ln(dr/dt)	-E _a /R	E _a (kJ/mol)
750	0.000977	0.0114	0.981	-4.474	-6231.4 R ² = 0.906	51.92
800	0.000931	0.0192	0.964	-3.952		
900	0.000852	0.0258	0.982	-3.657		

Tabla AII-8 Valores obtenidos para el sistema AIMg-20%/TiC.

AIMg-20%/TiC						
Temperatura (°C)	1/T (K)	dr/dt (mm/seg)	R ² (Coef. de correlación)	Ln(dr/dt)	-E _a /R	E _a (kJ/mol)
750	0.000977	0.0341	0.918	-3.378	-11639 R ² = 0.962	96.99
800	0.000931	0.0765	0.90	-2.570		
900	0.000852	0.1527	0.93	-1.879		

APENDICE III

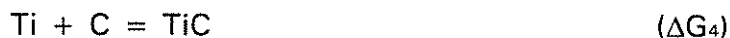
CALCULOS TERMODINAMICOS PARA LA REACCION ENTRE EL AL Y EL TiC.

La reacción entre el Al y el TiC es crítica en la fabricación de materiales compuestos Al/TiC. La integridad de la interfase entre la matriz metálica y el refuerzo cerámico es esencial para los mecanismos de resistencia y tenacidad.

Como se mencionó en la sección 6.3.8. existen varias discrepancias en la reacción del TiC con el Al para dar origen a la formación del Al_4C_3 y $TiAl_3$ y la reacción más factible de ocurrir que describe la formación de ambos productos es:



la cual comprende las siguientes reacciones:



Donde:

$$\Delta G_1 = \Delta G_2 + 3\Delta G_3 - 3\Delta G_4$$



Los valores del cambio de la energía libre de Gibbs en función de la temperatura para las cuatro reacciones han sido evaluadas empleando el paquete termodinámico F.A.C.T. y se muestran en forma gráfica en la Figura AIII-1.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

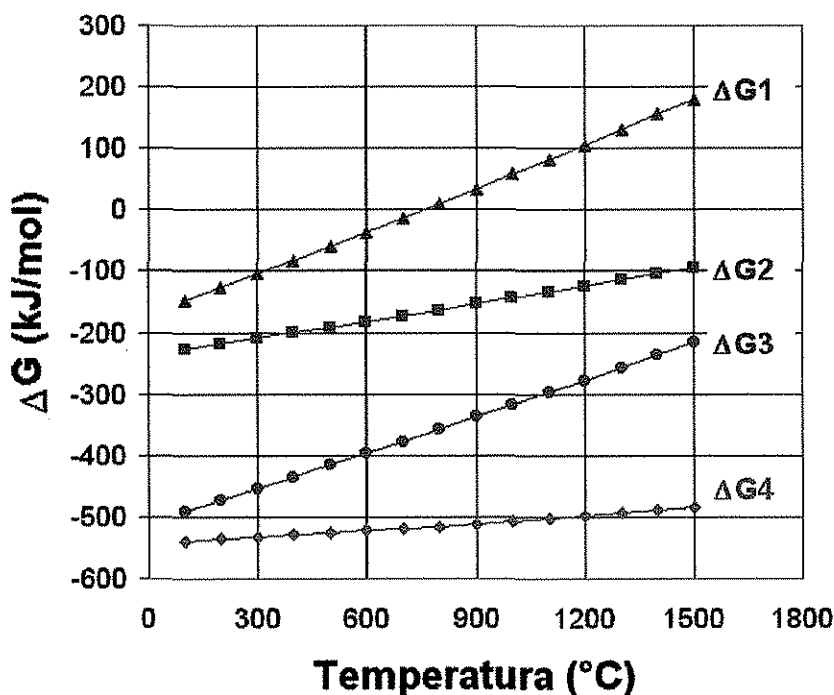


Figura AIII-1 Energía libre de Gibbs para la reacción entre el Al y TiC.

Los productos de reacción entre el Al y el TiC en el equilibrio usando el paquete termodinámico FACT, se muestran en la Tabla AIII-1. A temperaturas menores a 1000K (727°C) la reacción da origen al compuesto intermetálico $TiAl_3$ y al indeseable carburo de aluminio (Al_4C_3) de acuerdo a la reacción:



Sin embargo, esta reacción es una reacción que se lleva a cabo en estado sólido. Con una tendencia a formar productos de reacción a bajas temperaturas, pero como podemos observar de la Tabla AIII-1 los porcentajes de estos productos de reacción son muy pequeños. Cuando el Al llega a ser líquido los productos de reacción regresan a su forma original de TiC sólido y Al líquido.

Tabla AIII-1 Productos de reacción para Al + TiC en el equilibrio.

Temp. (K)	Temp. (°C)	TiC	TiAl ₃	Al ₄ C ₃	Líquido
600	327	0.7692	0.2307	0.07692	0
800	527	0.7692	0.2307	0.07692	0
1000	727	0.7692	0.2307	0.07692	0
1200	927	0.9904	0	0	1.0096
1400	1127	0.9733	0	0	1.0266
1600	1327	0.9404	0	0	1.0596
1800	1527	0.8840	0	0	1.1161
2000	1727	0.7936	0	0	1.2063

REACCION DEL Al CON EL TiC EN PRESENCIA DE EXCESO DE CARBON.

Los polvos de TiC usualmente contienen ciertas cantidades de carbón libre, aunque en muy pequeños porcentajes. Este carbón libre es muy susceptible de reaccionar con el Al para formar el Al₄C₃. Un estudio en el equilibrio de la reacción entre el Al y el TiC con diferentes cantidades de carbón libre se muestra en las Tablas AIII-2 a AIII-5.

Tabla AIII-2 Productos de reacción para Al + TiC + 1%C en el equilibrio.

Temp. (K)	Temp. (°C)	TiC	TiAl ₃	Al ₄ C ₃	Líquido
600	327	0.7723	0.2276	0.07923	0
800	527	0.7723	0.2276	0.07923	0
1000	727	0.7723	0.2276	0.07923	0
1200	927	0.9905	0	0.003334	0.9960
1400	1127	0.9737	0	0.003340	1.0129
1600	1327	0.9411	0	0.003360	1.0454
1800	1527	0.8854	0	0.003405	1.11
2000	1727	0.7972	0	0.003489	1.1827

Tabla AIII-3 Productos de reacción para Al + TiC + 3%C en el equilibrio.

Temp. (K)	Temp. (°C)	TiC	TiAl ₃	Al ₄ C ₃	Líquido
600	327	0.7784	0.2215	0.08384	0
800	527	0.7784	0.2215	0.08384	0
1000	727	0.7784	0.2215	0.08384	0
1200	927	0.9908	0	0.01000	0.9691
1400	1127	0.9744	0	0.01000	0.9855
1600	1327	0.9427	0	0.01002	1.0171
1800	1527	0.8885	0	0.01007	1.0703
2000	1727	0.8027	0	0.01015	1.1506

Tabla AIII-4 Productos de reacción para Al + TiC + 5%C en el equilibrio.

Temp. (K)	Temp. (°C)	TiC	TiAl ₃	Al ₄ C ₃	Líquido
600	327	0.7846	0.2153	0.08846	0
800	527	0.7846	0.2153	0.08846	0
1000	727	0.7846	0.2153	0.08846	0
1200	927	0.9910	0	0.01666	0.9422
1400	1127	0.9751	0	0.01667	0.9581
1600	1327	0.9443	0	0.01669	0.9888
1800	1527	0.8916	0	0.01673	1.0405
2000	1727	0.8082	0	0.01681	1.1184

REACCION DEL Al CON EL TiC EN PRESENCIA DE OXIGENO.

El material de partida para la fabricación de los preformados y de los substratos fue polvo de TiC lo cual implica que tiene un área superficial específica alta. Esta superficie tiene una gran tendencia a oxidarse con una capa fina de óxido. Debido a que el área superficial específica es alta, el óxido que se forma en la superficie de las partículas es muy significativo en la reacción del TiC con el Al. Los productos de reacción en presencia de 3% de carbón libre y 2% de oxígeno se muestran en la Tabla AIII-5.

Tabla AIII-5 Productos de reacción para Al + TiC + 3%C + 2% O.

Temp. (K)	Temp. (°C)	TiC	TiAl ₃	Al ₄ C ₃	Líquido	Al ₂ O ₃
600	327	0.7815	0.2184	0.08282	0	0.006667
800	527	0.7815	0.2184	0.08282	0	0.006667
1000	727	0.7815	0.2184	0.08282	0	0.006667
1200	927	0.9909	0	0.01000	0.9422	0.002641
1400	1127	0.9745	0	0.01000	0.9581	0
1600	1327	0.9430	0	0.01003	0.9888	0
1800	1527	0.8892	0	0.01010	1.0405	0
2000	1727	0.8038	0	0.00981	1.1184	0

Si comparamos los resultados de la Tabla AIII-5 con los de la Tabla AIII-3 se observa que la presencia de Al₂O₃ se favorece a bajas temperaturas (menos de 1200K). Sin embargo, arriba de esta temperatura los porcentajes de Al₂O₃ son casi insignificantes.

En resumen podemos decir que la presencia de carbón libre es detrimental para la reacción que promueve la formación del Al₄C₃ a elevadas temperaturas.

APENDICE IV

ESTIMACIÓN DEL ESPESOR DE LA CAPA DE OXIDO SOBRE LAS PARTICULAS DE TiC.

Los polvos de TiC utilizados, como se muestra en la Tabla 5.1 tienen 0.49% (4900 ppm) de oxígeno. Para esta base calculo suponemos que esta cantidad de oxígeno se combina con el Ti para formar el compuesto más estable que es el rutilo (TiO₂).

Asumiendo la relación de pesos atómicos:



$$47.88 \text{ P.M.} : 31.98 \text{ P.M.}$$

Considerando que se tiene un 100% de TiO₂ el oxigeno total reaccionará con el Ti para formar el TiO₂ por lo tanto tenemos:

1 kg – 1000 gr	Wt % Ti = Wt % O ₂
1 gr – 1000 mg	Wt % Ti : ½ O ₂
1 kg = 1000 000 mg	Wt % Ti : ½ (0.49)
ppm = 4900 mg/kg	Wt% Ti = 0.245
ppm = (4900)*100/1000 000	
ppm = 0.49%	

$$1 \text{ ppm} = \frac{\text{mg}(A)}{\text{kg}(\text{total})}$$

Suponiendo una base de calculo de 100 gr

$$47.88 \text{ gr (Ti)} \text{ ---- } 32 \text{ gr (O}_2\text{)}$$

$$X(\text{Wt \% Ti}) \text{ ---- } \frac{1}{2} (0.49)$$

$$X(\text{Wt \% Ti}) = 0.367\%$$

El peso total de TiO₂ será:

$$0.367 + 0.245 = 0.612$$

por lo tanto el peso del TiC será:

$$\text{TiC} = 100 - 0.612$$



$$\text{TiC} = 99.39 \text{ wt } \% \quad \rho = 4.92$$

$$\text{TiO}_2 = 0.612 \text{ wt } \% \quad \rho = 4.245$$

Calculando el volumen de cada fase en función de sus respectivas densidades:

$$\rho = m/v; \quad v = m/\rho$$

$$V_{\text{TiC}} = 99.39/4.92 = 20.20$$

$$V_{\text{TiO}_2} = 0.612/4.245 = 0.144$$

Entonces el volumen total será:

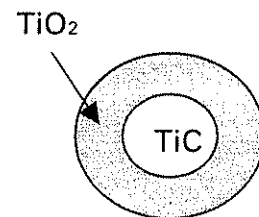
$$20.20 + 0.144 = 20.344$$

$$\% \text{ Vol. TiC} = 99.29$$

$$\% \text{ Vol. TiO}_2 = 0.71$$

Considerando que las partículas tienen un diámetro promedio de $1.2 \mu\text{m}$, como se mencionó en la sección 6.1, el volumen de la partícula será:

$$\begin{aligned} V_{\text{total}} &= 4\pi r^3/3 \\ &= 4(3.14)(0.6)^3/3 \\ &= 0.9047 \mu\text{m}^3 \end{aligned}$$



Considerando una partícula esférica superficialmente cubierta de TiO_2 :

De este volumen 99.29 es TiC, por lo tanto:

$$V_{\text{TiC}} = 0.9929 * 0.9047$$

$$V_{\text{TiC}} = 0.8983 \mu\text{m}^3$$

Una vez que se tiene el volumen de la esfera podemos calcular el radio:

$$\begin{aligned} r_{\text{TiC}} &= [3(V_{\text{total}})/4\pi]^{1/3} \\ &= [3(0.8983)/4 * 3.14]^{0.33} \\ &= 0.6016 \mu\text{m} \end{aligned}$$

Lo cual implica que la capa de óxido será:

$$0.6\mu\text{m} - 0.6016 = 0.0016443 \mu\text{m}$$

aproximadamente 16 nm en espesor, aunque ocasionalmente este valor puede ser menor si el material ha sido sinterizado, debido a que el oxígeno se combina con el C para formar el compuesto gaseoso CO .

ARTICULOS Y CONGRESOS

ARTICULOS PUBLICADOS CON REFEREO INTERNACIONAL.

"The Relation Between Wetting and Infiltration Behavior in the Al-1010/TiC and Al-2024/TiC Systems", Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal (ATM), Vol. 3, No. 1, pp. 33-40, (2001).

"Kinetic Study of the Infiltration of Aluminum Alloys into TiC Preforms", Materials and Manufacturing Processes, Vol. 15, No. 2, pp. 163-182, (2000).

ARTICULOS ENVIADOS.

"Wettability and Spreading Kinetic of TiC by pure Al and Pure Mg", Scripta Metallurgica, enviado en Enero del 2002.

PROCEEDINGS (ARTICULOS PUBLICADOS EN EXTENSO).

"Influence of Cu and Mg Additions on Pressureless Infiltration of Aluminum into TiC Preforms", Proceeding of the Third Canadian International Conference on Composites CANCOM 2001, Montreal Qc. Canadá, August 2001, pp. 453-460.

"Wetting and Infiltration of TiC by Liquid Aluminum and Aluminum Alloys", XXI Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, Noviembre de 1999, Saltillo Coah., México, pp. 318-327

"Interfacial Phenomena on Wettability of TiC by Al-Cu_x and Al-Mg_x Alloys", V Reunión Internacional de Materiales Compuestos, Morelia Mich., México, Noviembre 21-23 del 2001, pp. 152-166.

"Fabricación y Caracterización de Materiales Compuestos de Matriz Metálica Al-Cu y Al-Mg Reforzados con Partículas de TiC", Primer Simposio de Posgrado, Morelia Mich., México, Septiembre 26-28 del 2001.

"Mojabilidad e Infiltración de Al-1010/TiC y Al-2024/TiC", XX Congreso Internacional de Materiales Compuestos, Saltillo Coah, Noviembre de 1998.

CONGRESOS

"Influence of Cu and Mg Additions on Wettability of Molten Al on TiC", presentación oral en el VII International Conference on Advanced Materials ICAM-2001, August 26th-30th, Cancún Q.R. México, (2001) pp. 281.

"Interfacial Phenomena on Wettability of TiC by Al-Cu_x and Al-Mg_x Alloys", presentación oral en la V Reunión Internacional de Materiales Compuestos, Morelia Mich., México, Noviembre 21-23 del 2001.

"Influence of Cu and Mg Additions on Pressureless Infiltration of Al/TiC Composites" oral presentation in the meeting of ASM in McGill University, Montreal Canada, February 2001.

"Fabricación y Caracterización de Materiales Compuestos de Matriz Metálica Al-Cu y Al-Mg Reforzados con Partículas de TiC", presentación oral en el Primer Simposio de Posgrado, Morelia Mich., México, Septiembre 26-28 del 2001.

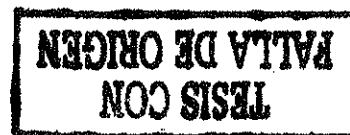
"The Relation Between Wetting and Infiltration Behavior in the Al-1010/TiC and Al-2024/TiC Systems", presentación oral en el International Materials Research Congress Cancún 2000, August 27-31, Cancún Q.R., (2000) pp. 130.

"Corrosion Behavior of Al-TiC Metal Matrix Composites in 3.5NaCl", presentación oral en el International Materials Research Congress Cancún 2000, August 27-31, Cancún Q.R. (2000) pp. 121

"Research on Metal Matrix Composites of Al-Alloy/TiC Systems", III International Symposium on Materials México-Korea, Cancún Q.R., México, 26-28th of June 2000, pp. 24.

"Wetting and Infiltration Behavior of TiC by Liquid Al-1010 and Al-2024", presentado en el International Materials Research Congress Cancún '99, Cancún Q.R. México, September 1999, pp. 156.

"Mojabilidad del TiC por el Aluminio y sus Aleaciones y su Relación con la Velocidad de Infiltración", presentación oral en el VII Simposio de la Investigación y Desarrollo Tecnológico en Michoacán, Morelia Mich., del 6 al 10 de Diciembre de 1999, pp. 165.



Kinetic Study of the Infiltration of Aluminum Alloys into TiC Preforms

A. Contreras and M. Salazar

Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH
Morelia, Mich. México

C. A. León and R. A. L. Drew

Department of Metallurgical Engineering
McGill University, Montreal, Canada

E. Bedolla

Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH
Morelia, Mich. México

Abstract

A study of the infiltration process of several alloys (Al-2024, Al-6061, and Al-7075) into preforms of TiC was carried out. The preforms were sintered for one hour under argon at 1250, 1350, and 1450°C with the aim of achieving different levels of densification. Using a thermogravimetric analyzer (TGA), infiltration profiles were obtained by continuously monitoring the weight change of preforms partially immersed in molten aluminum. Infiltration was carried out at different temperatures (ranging from 900 to 1200°C) under argon to evaluate infiltration kinetics. The infiltration rate of the aluminum into the preforms followed parabolic behavior and the activation energy changed according to the extent of preform densification. Average activation energies of 74, 99, and 138 k J mol⁻¹ were obtained for the Al-7075, Al-6061, and Al-2024 alloys, respectively. Prior to infiltration, an incubation period was observed and its length depended on the temperature; lower the infiltration temperature, longer was the incubation period.

THE RELATION BETWEEN WETTING AND INFILTRATION BEHAVIOR IN THE Al-1010/TiC AND Al-2024/TiC SYSTEMS

A. CONTRERAS*, V. H. LÓPEZ**, C. A. LEÓN**, R. A. L. DREW*** and E. BEDOLLA**

*Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

**Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Apdo. Postal 888. CP 58000, Morelia, México.

Tel/Fax: (52) 4-316-74-14, E-mail: *ebedolla@zeus.ccu.umich.mx*

***Department of Metallurgical Engineering, McGill University, Montreal, Canada

Wetting and infiltration behavior of TiC by commercial aluminum (Al-1010) and Al-2024 alloy was investigated. Wettability tests were performed on dense TiC substrates (96.8% theoretical density) using a sessile drop technique in the temperature range of 850 to 1000 °C under vacuum atmosphere. Pressureless melt infiltration of particulate TiC performs (56% theoretical density) was carried out under an inert atmosphere at temperatures ranging from 900 to 1100 °C. Infiltration profiles were obtained using a thermogravimetric analyzer (TGA), which measured continuously the weight change of the compacts as the liquid alloy infiltrated. From the wetting study, it was found that wettability of TiC by liquid Al-1010 was better than Al-2024. A strong temperature dependence was observed. Electron probe microanalysis (EPMA) indicated that aluminum carbide (Al_4C_3) is formed at the interface in both metal/ceramic assemblies. In agreement with the wetting results, Al-1010 exhibited the highest infiltration rate during composite fabrication. The activation energy determined from the slopes of Arrhenius plots for the infiltration rate at the different temperatures was 172 kJ/mol and 179 kJ/mol for the Al-1010/TiC and Al-2024/TiC systems, respectively. (KEY WORDS: wettability, infiltration, metal matrix composite, aluminum alloys, titanium carbide).

INTRODUCTION

A great variety of processes has been developed for the manufacturing of metal matrix composites (MMCs). Molten metal infiltration in ceramic preforms is one of the best-known methods employed, since it permits the formation of materials with a high ceramic content without the use of an external force. Aluminum constitutes an attractive material for most metal-ceramic composites and different ceramics are employed to reinforce aluminum and aluminum alloys; the most commonly investigated systems are Al/ Al_2O_3 [1], Al/SiC[2] and Al/AlN[3]. However, it is reported that the addition of TiC as a reinforcement improves the mechanical properties and the resistance at high temperature [4].

A major difficulty found in the liquid-metal processing of composites is the non-wetting nature of ceramic reinforcements. Thus, contact angle (θ) of the molten alloy on ceramics constitutes a property of crucial relevance in the fabrication of metal matrix composites [5]. The contact angle is related to the surface energies by Young's equation:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (1)$$

where γ_{SV} , γ_{SL} , and γ_{LV} are the surface energies of the solid-vapor, solid-liquid and liquid-vapor interfaces, respectively. The liquid is said to wet the solid when $\theta < 90^\circ$. Wettability and reactivity

determine the quality of the bonding between the constituents and, thereby, greatly affect the final properties of the composite material.

Liquid-metal infiltration is comprised of a process by which a liquid melt penetrates the channels of a porous ceramic compact. When the metal does not wet the ceramic phase, the application of an external force is required, and when the metal wets the ceramic phase, the metal is driven into the porous body simply by capillarity leading to a pressureless infiltration process. Melt infiltration is a viable route to fabricate complex shaped parts to near shape with very low residual porosity [3,4,6]. In infiltration processing, sintering and infiltrating temperatures, as well as wetting behavior, play a very important role on the kinetics of infiltration. Therefore a study on the infiltration rate is essential to determine the driving mechanism for a given infiltrating system. The use of Al-2024 is advantageous since, according to the literature, its alloying elements reduce the contact angle with the ceramics leading to a greater infiltration rate [7,8] or may promote wetting through interfacial segregation of alloying components. Furthermore, these composites can be heat-treated and therefore the mechanical properties of the composite material may be further improved [6]. Previous investigations have focused on the effect of processing parameters such as porosity, sintering, and temperature on infiltration rate [9,10]. The purpose of this work is to conduct a kinetic study of wetting

Proceedings of the Third Canadian International Conference on Composites



DESIGN, MANUFACTURING & APPLICATION OF COMPOSITES

August 21–24, 2001
Holiday Inn Montreal-Midtown
Montréal, Québec, Canada

Edited by
**SUONG V. HOA
ANDREW JOHNSTON
JOHANNE DENAULT**

Organized by
Canadian Association for Composite Structures and Materials

Sponsored by
Concordia Centre for Composites
Institute for Aerospace Research, National Research Council Canada
Industrial Materials Institute, National Research Council Canada
Québec Ministère de la Recherche, de la Science et de la Technologie
Metaphasemedia
E-Composites



Influence of Cu and Mg Additions on Pressureless Infiltration of Aluminum into TiC Preforms

A. CONTRERAS, C. A. LEÓN, R. A. L. DREW and E. BEDOLLA

ABSTRACT

The pressureless melt infiltration of Al-alloys into particulate 56 vol.% TiC preforms was studied. The infiltration of aluminum alloys varying the Mg and Cu content was compared with the infiltration rate of pure aluminum (Al-1010). It was found that the infiltration rate of Al-Mg_x increases as the magnesium content increases. On the contrary, infiltration rate of Al-Cu_x increases with decreasing copper content. The higher the temperature the faster the infiltration rate. Comparing the results at the infiltration temperature of 900°C, the infiltration rate was greater with the Al-Cu_x alloys than Al-Mg_x alloys, but never was greater than Al-1010. Moreover, the infiltration of pure magnesium into the preforms was faster than the Al-Mg_x alloys. XRD studies of composites containing copper confirmed the formation of CuAl₂ phase, the amount increasing with the Cu content in the composites. For the AlMg_x matrix composites, the AlMg-β phase was detected.

INTRODUCTION

Metal matrix composites (MMCs) reinforced with ceramic particles offer high strength and modulus as well as good high-temperature properties compared to the corresponding monolithic materials used as the matrix. The nature of the technique used in the fabrication of MMCs has a significant effect on the overall properties of the product. In the case of the liquid-metal processing of composites, a major difficulty found is the non-wetting nature of the ceramic reinforcements by liquid metals. Therefore improved wetting must be achieved in order to obtain good bonding between the matrix and the reinforcements.

E. Bedolla and C. A. León, Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, U.M.S.N.H., Apdo. Postal 888 Morelia, Mich., C.P. 58000, México

R. A. L. Drew, Department of Mining and Metallurgical Engineering, McGill University, 3610 University Street, H3A 2B2, Montreal, Quebec, Canada.

A. Contreras, Facultad de Química, U.N.A.M., Edificio B, Delegación Coyoacán, Circuito Interior, México, D.F., C.P. 04510, México

191