



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“PRODUCCIÓN DE ESPUMAS METÁLICAS BASE
ALUMINIO SIN MATERIAL DE SACRIFICIO O AGENTES
ESPUMANTES”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

**PRESENTA
ISAAC JACOB CALVO ALFARO**



MÉXICO, D.F.

AÑO 2013



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.



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: María Eugenia Noguez Amaya**
VOCAL: **Profesor: Gerardo Arámburo Pérez**
SECRETARIO: **Profesor: Ignacio Alejandro Figueroa Vargas**
1er. SUPLENTE: **Profesor: Arturo Alejandro Sánchez Santiago**
2° SUPLENTE: **Profesor: Balbina Ojeda Ramírez**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, DEPARTAMENTO DE MATERIALES
METÁLICOS Y CERÁMICOS, UNAM.**

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas

SUSTENTANTE:

Isaac Jacob Calvo Alfaro

“Defiende tu derecho a pensar, porque incluso pensar de manera errónea es mejor que no pensar.”

“Comprender las cosas que nos rodean es la mejor preparación para comprender las cosas que hay más allá.”

-Hipatia de Alejandría-

RESUMEN

La ingeniería de los materiales existe desde que el hombre buscó la manera de cubrir sus necesidades. En la metalurgia convencional se busca aprovechar la presencia de defectos, la porosidad en las aleaciones es un problema que en la actualidad causa pérdidas económicas. Sin embargo se ha dado un giro a esta condición y se ha buscado potencializar y controlar estos "defectos", convirtiéndolos en una cualidad excepcional. Es así como surgen las espumas metálicas. Existen muchos métodos de fabricación, esta tesis presenta un método de fabricación que no ha sido reportado hasta ahora, así como la caracterización de una espuma metálica del sistema Al-Cu-Fe de composición $Al_{68}Cu_{20}Fe_{12}$.

Para fabricar la aleación se utilizaron elementos de alta pureza (99.95%) que fueron fundidos en un horno de inducción que cuenta con una cámara de atmosfera controlada. La solidificación se llevó a cabo lentamente.

La novedad de este trabajo consiste, además del proceso, en el uso de tratamientos térmicos como vía de generación de la porosidad a partir de las transformaciones de fases. Para la caracterización de la aleación se realizaron análisis por las siguientes técnicas: difracción de rayos X, microscopia óptica, microscopia electrónica de barrido, principio de Arquímedes y análisis térmico diferencial.

Se encontró que desde los tres minutos de tratamiento térmico comienzan las reacciones que promueven la formación de la porosidad. Estas reacciones involucran la formación de una fase líquida y sus interacciones con las fases presentes. Se determinó que existe una relación proporcional entre el porcentaje de porosidad obtenido, la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico. Por otra parte, se clasificó la porosidad de acuerdo a las nomenclaturas establecidas y se encontró que estas espumas están formadas por poros abiertos, cerrados e interconectados.

Finalmente, se busca que este trabajo tenga un alto impacto en las investigaciones futuras sobre la obtención y fabricación de espumas metálicas.

INDICE

INTRODUCCIÓN.....	1
Hipótesis	2
Objetivos	2
MARCO TEÓRICO.....	3
Espumas Metálicas	3
Definición de espuma metálica	5
Métodos de fabricación	5
1. Inyección de gas.....	5
2. Formación de espumas por agente espumante sólido.	5
3. Formación de espumas por metalurgia de polvos.	5
4. Solidificación en molde de poros abiertos.	5
5. Depósito metálico a partir de un gas sobre una superficie porosa.....	5
6. Expansión de gas atrapado.	5
7. Estructuras esféricas huecas utilizando un compuesto orgánico en fase acuosa. 5	
8. Infiltración.	5
9. Solidificación eutéctica por reacción gas-metal.....	5
1.-Inyección de gas.	6
2.-Formación de espumas por agente espumante sólido.....	7
3.-Descomposición de partículas dentro de un semi-sólido.	8
4.-Solidificación en molde de poros abiertos.	9
5.-Depósito metálico a partir de un gas sobre una preforma porosa.	10
6.-Expansión de gas atrapado.	11
7.-Estructuras esféricas huecas utilizando un compuesto orgánico en fase acuosa.	12
8.-Infiltración.....	13
9.-Solidificación eutéctica por reacción gas-metal.	13
Aplicaciones	15
Clasificación de la porosidad.....	16
Diagrama de fases ternario.....	18
Cuasicristales.....	22
EXPERIMENTACIÓN	24
Tratamientos térmicos	25

Difracción por rayos X (XRD)	27
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	27
Análisis Térmico Diferencial (DTA).....	28
Porosidad y Densidad.....	29
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	31
Proceso de Fusión	31
Microscopía Óptica.....	31
Difracción por Rayos X (XRD).....	32
Análisis Térmico Diferencial (DTA).....	33
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia por Dispersión de Rayos X (EDS).....	35
Localización y distribución de las Fases.....	38
Reacciones presentes en el sistema Al-Cu-Fe.....	40
Tratamientos Térmicos	42
Análisis XRD a las muestras después de los tratamientos térmicos	43
Análisis EDS a muestras tratadas a 750°C por tres horas.....	44
Análisis EDS a muestras tratadas a 750°C por seis horas.	46
Estructura metálica resultante después de los tratamientos térmicos.....	47
Formación de la porosidad.....	49
Cuantificación de la porosidad	51
CONCLUSIÓN	55
REFERENCIAS	56

INDICE DE FIGURAS

Fig. 1. Estructura interna de los huesos donde se identifica con claridad lo que puede ser denominado como espuma natural y que por lo mismo goza de muchas de sus ventajas y atribuciones [1].	3
Fig. 2. Diferentes geometrías para espumas donde se muestran poros interconectados (a) y poros abiertos (b) [2].	4
Fig. 3. Representación que describe el proceso de fabricación de espumas metálicas por el método de inyección de gas [4].	6
Fig. 4. Esquema del procedimiento utilizando una aleación de aluminio, donde se especifica los pasos: Modificación de la viscosidad (a); Adición del agente espumante (b); Formación isotérmica de la espuma (c); Enfriamiento de la espuma de aluminio (d) [4]. ...	7
Fig. 5. Pasos del proceso de fabricación. Selección de materiales (a); Consolidación y extrusión (b); Formación del molde (c) y finalmente la formación de la espuma (d) [4].	8
Fig. 6. Procedimiento para la obtención espumas metálicas. Preforma (a), calcinado (b), infiltrado y como paso final la remoción del molde (d) [4].	9
Fig. 7. Etapas del proceso partiendo desde el deposito del gas sobre el molde polimérico (a), pasando por el calcinado del molde (b) hasta el sinterizado de la pieza (c) [4].	10
Fig. 8. Fabricación de espumas por el método de expansión de gas atrapado. Primer paso, preparación del contenedor y del polvo (a), segundo, compactación y sinterizado (b), laminación en caliente (c) y finalmente, expansión y tratamiento térmico (d) [4].	11
Fig. 9. La fabricación de espumas en pasos. Primer paso, producción de las esferas huecas (a), segundo paso, reacción y obtención de las esferas metálicas (b), para su posterior aglomeración [4].	12
Fig. 10. Los pasos que se llevan a cabo durante la obtención de espumas por este método [4].	13
Fig. 11. Esquema del proceso de fabricación por el método de solidificación de una fase eutéctica en presencia de un gas. Inicialmente se parte del estudio del diagrama de fases del sistema y su interacción con H ₂ (a), posteriormente se realiza la fusión y se solidifica direccionalmente (b) hasta obtener la estructura de poros deseada (c) [4].	14
Fig. 12. Aplicaciones de espumas metálicas de acuerdo al grado de abertura del poro y al tipo de aplicación [5].	15
Fig. 13. Representación gráfica de los conjuntos de poros y otras estructuras [6].	17

Fig. 14. Clasificación esquemática de los poros de acuerdo a su interacción con los alrededores (modificada de IUPAC), a- poros cerrados; b, f-poros abiertos con un solo fondo; c, d, g- poros abiertos ; e- poros interconectados [6].....	18
Fig. 15. Diagramas ternarios para el sistema Al-Cu-Fe, a) sistema y sus fases a 700°C, b) sistema a 800°C [7].	20
Fig. 16. Cuasicristal del sistema Al-Cu-Fe, obtenida por la técnica de microscopía electrónica de barrido de alta definición [10].	23
Fig. 17, Diagrama de fases ternario donde se identifica la composición de la aleación....	24
Fig. 18. Materias primas utilizadas para la fabricación de la aleación (a). Horno de inducción con cámara de vacío (b). Crisol de grafito recubierto de nitruro de boro (c).	25
Fig. 19, Imágenes de las muestras para las distintas pruebas y análisis.....	25
Fig. 20, Diagramas de fases ternario para el sistema Al-Cu-Fe, donde se localiza la composición de la aleación a distintas temperaturas; a) 700, b) 800 y c) 900°C.	26
Fig. 21, Difractómetro Bruker D8 Advance diffractometer (21a), microscopio electrónico de barrido Jeol JSM-7600 (21b), Calorímetro SDT Q-600 (21c).....	29
Fig. 22, Dispositivo para realizar las mediciones del peso de la muestra en aire y en agua.	30
Fig. 23, Imagen del proceso de fusión (a). Superficie del lingote en condición de colada (b).....	31
Fig. 24, Imágenes a 50X (a) y a 100X (b) de la aleación en condición de colada.....	32
Fig. 25, Patrón de difracción de rayos X de la aleación $Al_{68}Cu_{20}Fe_{12}$ en condición de colada.....	33
Fig. 26, Curva de calentamiento obtenida por análisis térmico diferencial de la aleación $Al_{68}Cu_{20}Fe_{12}$ en condición de colada.	35
Fig. 27, Varios análisis EDS a las zonas identificadas así como los espectros y la composición para cada una de ellas.	38
Fig. 28, Micrografías de la aleación después del tratamiento térmico a 750°C para tiempos de tres minutos (a) y diez minutos (b).	43
Fig. 29, Difractogramas de la aleación para las diferentes condiciones de tratamiento térmico, 750°C durante tres horas (32a), 750°C por seis horas (32b), finalmente, 900°C por seis horas (32c).	44
Fig. 30, Múltiples análisis EDS realizados a la muestra después del tratamiento térmico a 750°C y tres horas.	45

Fig. 31, Múltiples análisis EDS realizados posteriormente al tratamiento térmico a 750°C y seis horas.	46
Fig. 32, Estructura metálica de la macro porosidad (lado izquierdo) y microestructura (lado derecho) de la aleación a: (a) tres horas a 750°C, (b) seis horas a 750°C y (c) seis horas a 900°C.	48
Fig. 33, Serie de imágenes tomadas con microscopio óptico de zonas antes y después de los tratamientos térmicos: (a) 750°C por tres horas, (b) 750°C por seis horas y (c) 900°C por seis horas.	50
Fig. 34, Imágenes de electrones retro dispersados de los poros para (a) tres horas a 750°C, (b) seis horas a 750°C y (c) seis horas a 900°C.....	51
Fig. 35, Diferentes tamaños y formas de poros obtenidos después de los tratamientos térmicos. Primera condición, tres horas y 750°C (a). Segunda condición, seis horas 750°C (b). Finalmente, seis horas 900°C (c).....	52

INTRODUCCIÓN

Estudios previos del sistema de aleación Al-Cu-Fe revelaron que en una composición específica se presenta porosidad intrínseca. Naturalmente estas aleaciones poseen algunas propiedades mecánicas relacionadas con las de los materiales frágiles. Se conoce que entre las distintas aplicaciones de estas aleaciones está la fabricación de recubrimientos por su resistencia al desgaste y una buena capacidad de disipación de calor. Sin embargo el uso es aún muy limitado.

En este trabajo se tomaron en cuenta varios cortes isotérmicos del diagrama de fases Al-Cu-Fe, con el motivo de identificar las reacciones que pudieran favorecer la formación de la porosidad. Dicha porosidad fue vinculada a las transformaciones de fases que ocurren durante la solidificación y que son promovidas al realizar los tratamientos térmicos.

La presencia de una fase cuasicristalina, denominada en otros trabajos como fase icosaedrales resulta de gran importancia ya que es esta fase la que posee propiedades mecánicas diferentes a los sólidos convencionales. La obtención de esta fase fue uno de los objetivos primordiales de este trabajo.

La caracterización de esta aleación se dividió en tres etapas principales, inicialmente se realizó la identificación de las fases, su estructura cristalina y los puntos de fusión en la aleación en condición de colada, posteriormente se identificaron los efectos causados en la aleación al ser sometidas a los distintos tratamientos térmicos y finalmente, se analizaron las geometrías de los poros obtenidos, así como su densidad y porcentaje de porosidad.

Hipótesis

Durante el tratamiento térmico de las aleaciones Al-Cu-Fe se genera una fase líquida resultante de la fusión parcial de fases de bajo punto de fusión lo que da lugar a la formación de porosidades al finalizar el tratamiento térmico.

Objetivos

- Fabricar una espuma metálica de la aleación Al-Cu-Fe.
- Desarrollar un nuevo método de fabricación de espumas metálicas.
- Caracterizar la aleación en condición de colada y después de los tratamientos térmicos.
- Determinar el porcentaje de porosidad de la aleación así como su densidad.

MARCO TEÓRICO

Espumas Metálicas

En la naturaleza las estructuras que brindan soporte a los cuerpos están formadas por materiales porosos, que poseen bajas densidades y elevadas resistencias a los distintos esfuerzos mecánicos. Un ejemplo son los huesos, estos presentan combinaciones de diferentes tipos de tejido como se muestra en la figura 1 [1].

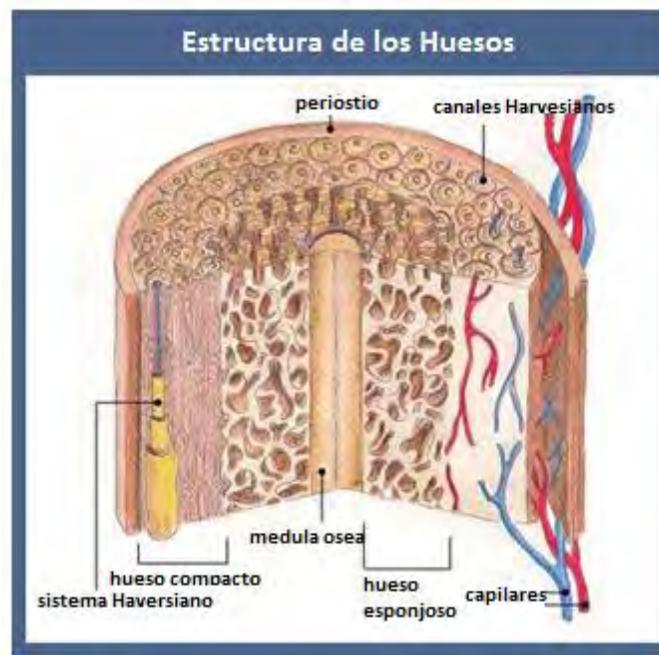


Fig. 1. Estructura interna de los huesos donde se identifica con claridad lo que puede ser denominado como espuma natural y que por lo mismo goza de muchas de sus ventajas y atribuciones [1].

El hombre siempre busca aprender de la naturaleza. El entender los beneficios de las estructuras naturales nos brinda información para ayudarnos a crear sólidos celulares fabricados por el hombre. Los polímeros parecen ser insuficientemente rígidos y los cerámicos son muy frágiles. Por lo que posiblemente los metales pudieran ser la opción correcta. Muchas de las propiedades ingenieriles de las espumas metálicas son superiores a las de los polímeros; su rigidez es mayor por un orden de magnitud, tienen estabilidad a elevadas temperaturas, poseen una resistencia al fuego superior y no producen gases tóxicos cuando son expuestos al

mismo. Más aún, las espumas metálicas son totalmente reciclables, no producen contaminación por desechos. El último factor es quizás el más importante, debido a la producción, desecho y uso de materiales más fuertes y rígidos en nuevos productos regularmente tienen impactos negativos en el ambiente durante el ciclo de vida del producto.

Las espumas metálicas poseen combinaciones de propiedades inusuales en comparación con los materiales estructurales convencionales. La excelente combinación de buenas propiedades mecánicas (generalmente resistencia y rigidez) y su bajo peso son sus principales ventajas. Muchas de las propiedades mecánicas de las espumas pueden ser obtenidas con otros materiales, algunas veces con más efectividad, pero las espumas pueden ofrecer una combinación de varias propiedades que no pueden ser proporcionadas por un solo material convencional al mismo tiempo [2]. La figura 2 muestra dos ejemplos de espumas metálicas.

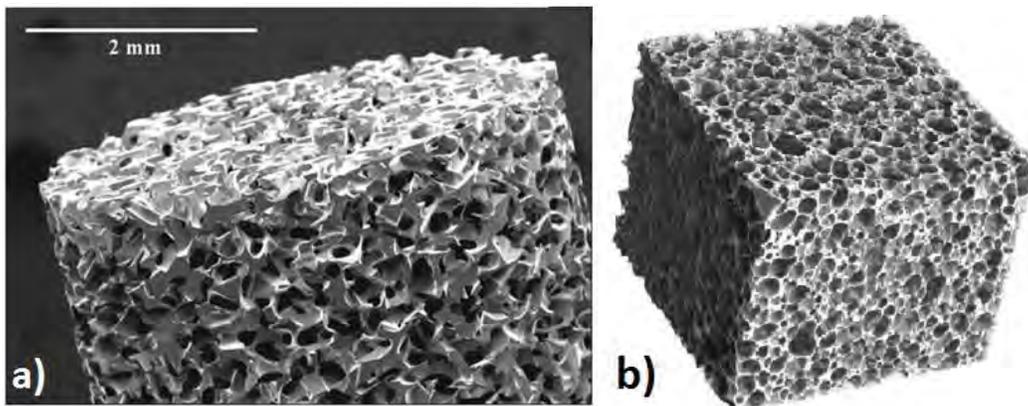


Fig. 2. Diferentes geometrías para espumas donde se muestran poros interconectados (a) y poros abiertos (b) [2].

El interés en las espumas metálicas data del 1940, cuando Sosnick patentó un método de fabricación que involucró la vaporización de constituyentes metálicos de bajo punto de fusión [3]. En los años siguientes se presentaron otras publicaciones y patentes que incluían métodos de fabricación.

Definición de espuma metálica

Las espumas metálicas son consideradas como metales altamente porosos con rangos desde 40 a 98 % en volumen. También son ligeros y ostentan varias propiedades, tales como; capacidad de absorción de la energía de impacto, permeabilidad al agua y al aire, propiedades acústicas poco comunes, baja conductividad térmica y buenas propiedades de aislamiento eléctrico [4].

Métodos de fabricación

Los distintos métodos de fabricación están clasificados de acuerdo al estado de la materia en el cual el metal es procesado. Los métodos son clasificados en directos e indirectos. La diferencia radica en que los métodos indirectos requieren de un agente externo para producir los poros y los directos son el resultado de las transformaciones intrínsecas [4].

Las espumas metálicas son fabricadas por distintos métodos, a continuación se enlistarán los más utilizados [4]:

1. Inyección de gas.
2. Formación de espumas por agente espumante sólido.
3. Formación de espumas por metalurgia de polvos.
4. Solidificación en molde de poros abiertos.
5. Depósito metálico a partir de un gas sobre una superficie porosa.
6. Expansión de gas atrapado.
7. Estructuras esféricas huecas utilizando un compuesto orgánico en fase acuosa.
8. Infiltración.
9. Solidificación eutéctica por reacción gas-metal.

1.-Inyección de gas.

Debido a que los metales líquidos puros no fácilmente forman espumas, es necesario utilizar un agente que modifica la viscosidad del líquido y que permite la formación de burbujas. La figura 3 representa un modelo del sistema.

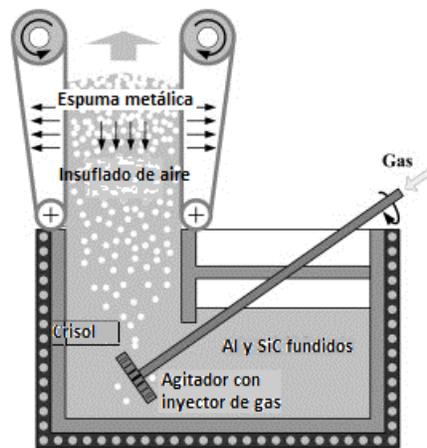


Fig. 3. Representación que describe el proceso de fabricación de espumas metálicas por el método de inyección de gas [4].

2.-Formación de espumas por agente espumante sólido.

Las aleaciones metálicas pueden formar espumas si se añade un agente espumante. Es debido a la reacción de descomposición del agente espumante que se generan las burbujas de gas que forman los poros dentro de la espuma. La figura 4 muestra la secuencia de fabricación de las espumas.

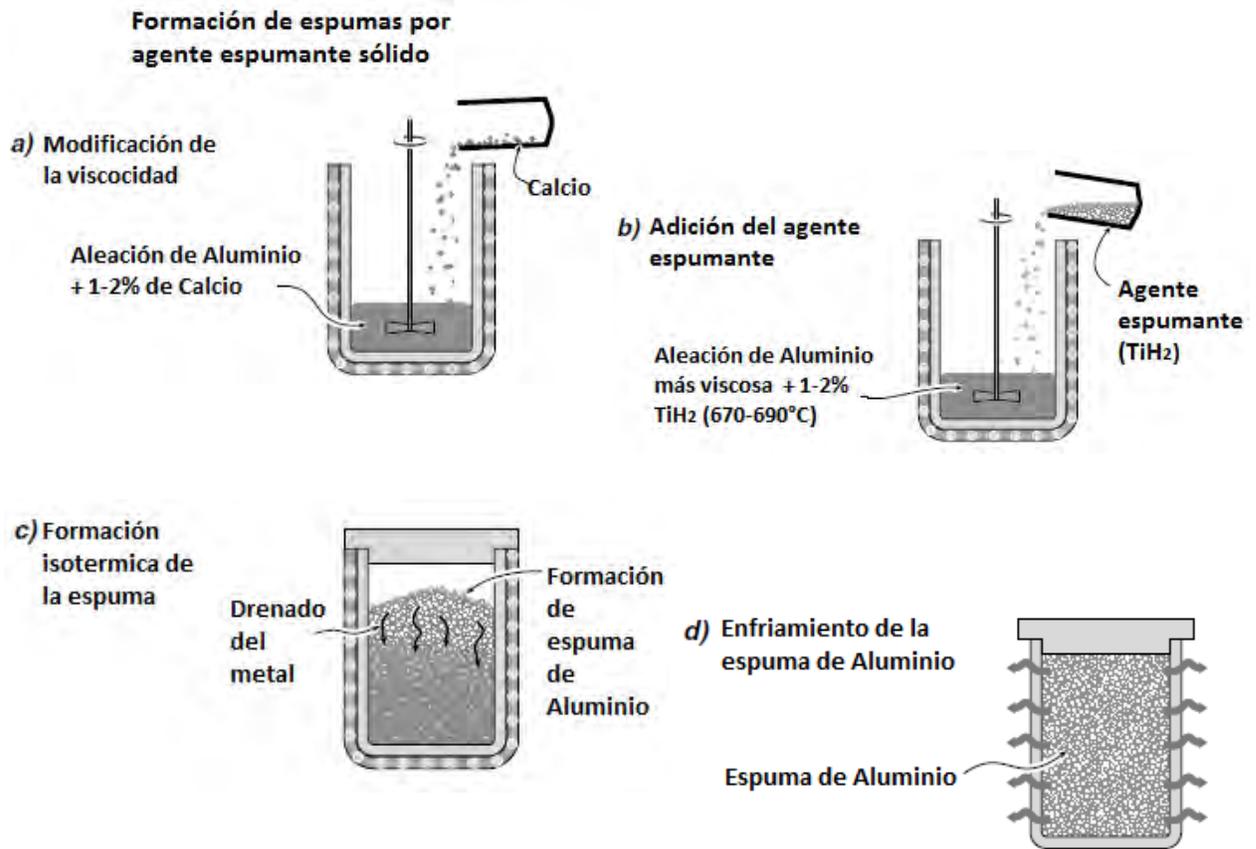


Fig. 4. Esquema del procedimiento utilizando una aleación de aluminio, donde se especifica los pasos: Modificación de la viscosidad (a); Adición del agente espumante (b); Formación isotérmica de la espuma (c); Enfriamiento de la espuma de aluminio (d) [4].

3.-Descomposición de partículas dentro de un semi-sólido.

Los agentes espumantes pueden ser introducidos en los metales en estado sólido mezclando y compactando los polvos. Cuando se han mezclado los polvos se hace un calentamiento, esto provoca que se produzca gas, que generará los poros dentro del metal. La figura 5 muestra el esquema que ilustra el método de fabricación [4].

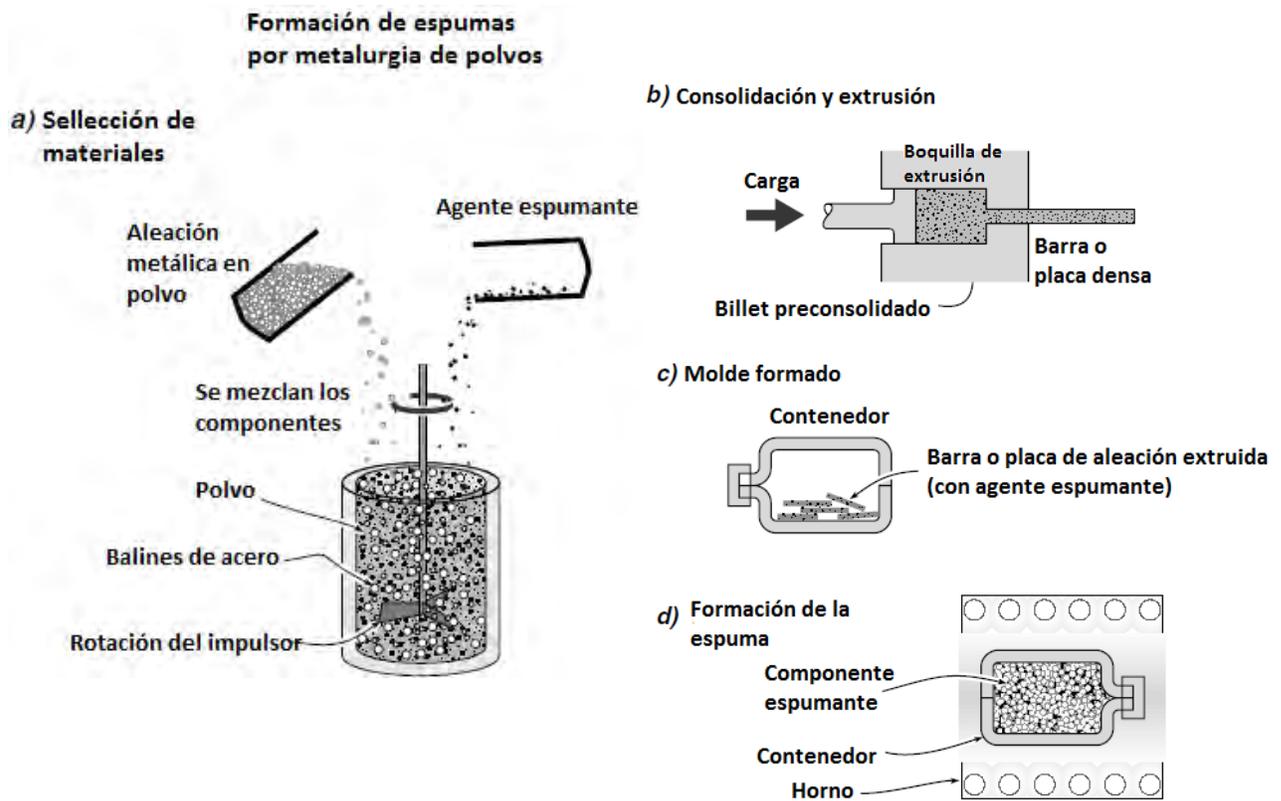


Fig. 5. Pasos del proceso de fabricación. Selección de materiales (a); Consolidación y extrusión (b); Formación del molde (c) y finalmente la formación de la espuma (d) [4].

4.-Solidificación en molde de poros abiertos.

Se pueden utilizar polímeros de poros abiertos con bajas densidades y con un amplio rango de tamaños de celdas con gran uniformidad. Pueden utilizarse como moldes para obtener espumas con distintos tamaños y tipos de poros. La figura 6 esquematiza el método de fabricación de espuma.

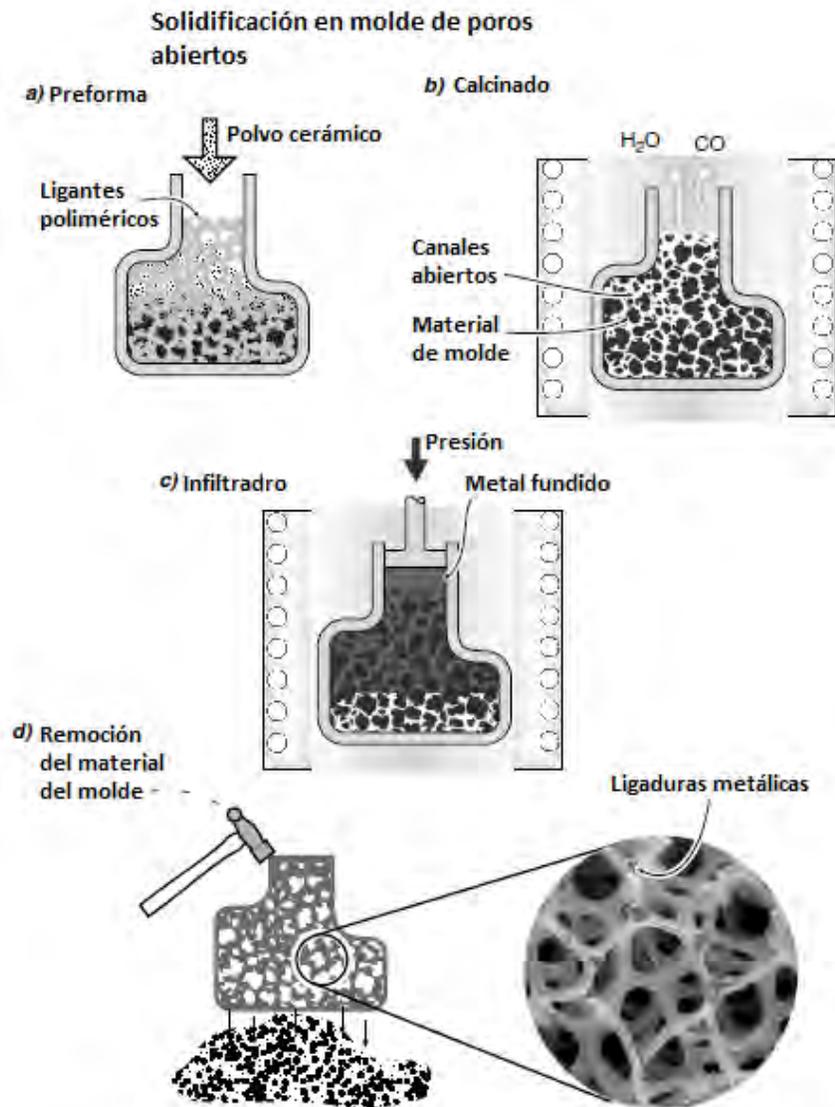


Fig. 6. Procedimiento para la obtención espumas metálicas. Preforma (a), calcinado (b), infiltrado y como paso final la remoción del molde (d) [4].

5.-Depósito metálico a partir de un gas sobre una preforma porosa.

Algunas espumas poliméricas pueden servir como moldes o preformas para la fabricación de espumas a partir de un depósito metálico. Ya sea que se parta de un vapor químico o se haga un electro depósito. La figura 7 muestra un esquema representativo del proceso y sus diferentes etapas.

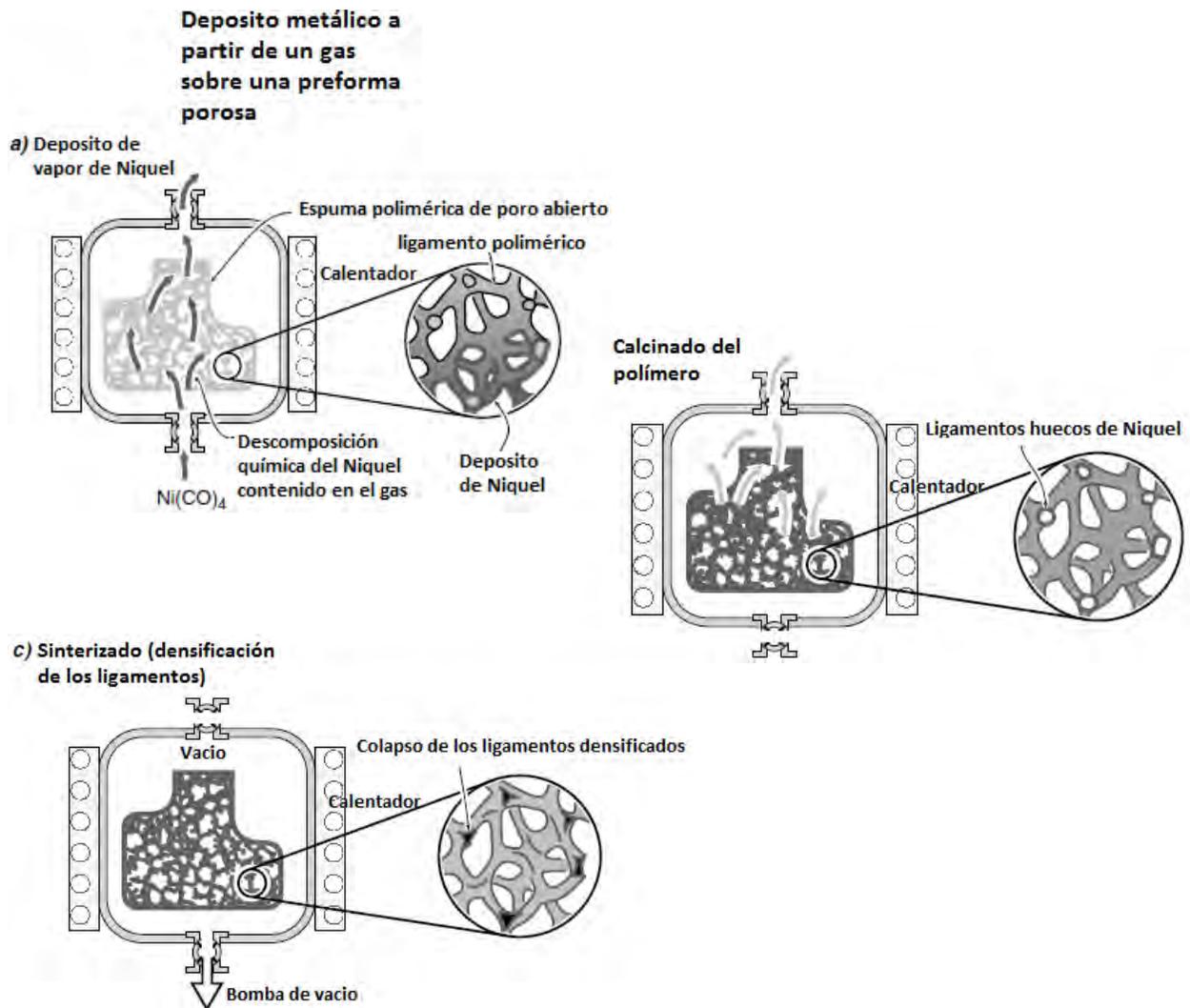


Fig. 7. Etapas del proceso partiendo desde el depósito del gas sobre el molde polimérico (a), pasando por el calcinado del molde (b) hasta el sinterizado de la pieza (c) [4].

6.-Expansión de gas atrapado.

Normalmente se utilizan gases inertes para proteger los metales de la oxidación. Esta técnica utiliza el un gas inerte a elevadas presiones, considerando la baja solubilidad de este tipo de gases. Posteriormente se calientan las piezas y el gas contenido se expande haciendo crecer el poro. La figura 8 muestra el procedimiento involucrado para este método de fabricación.

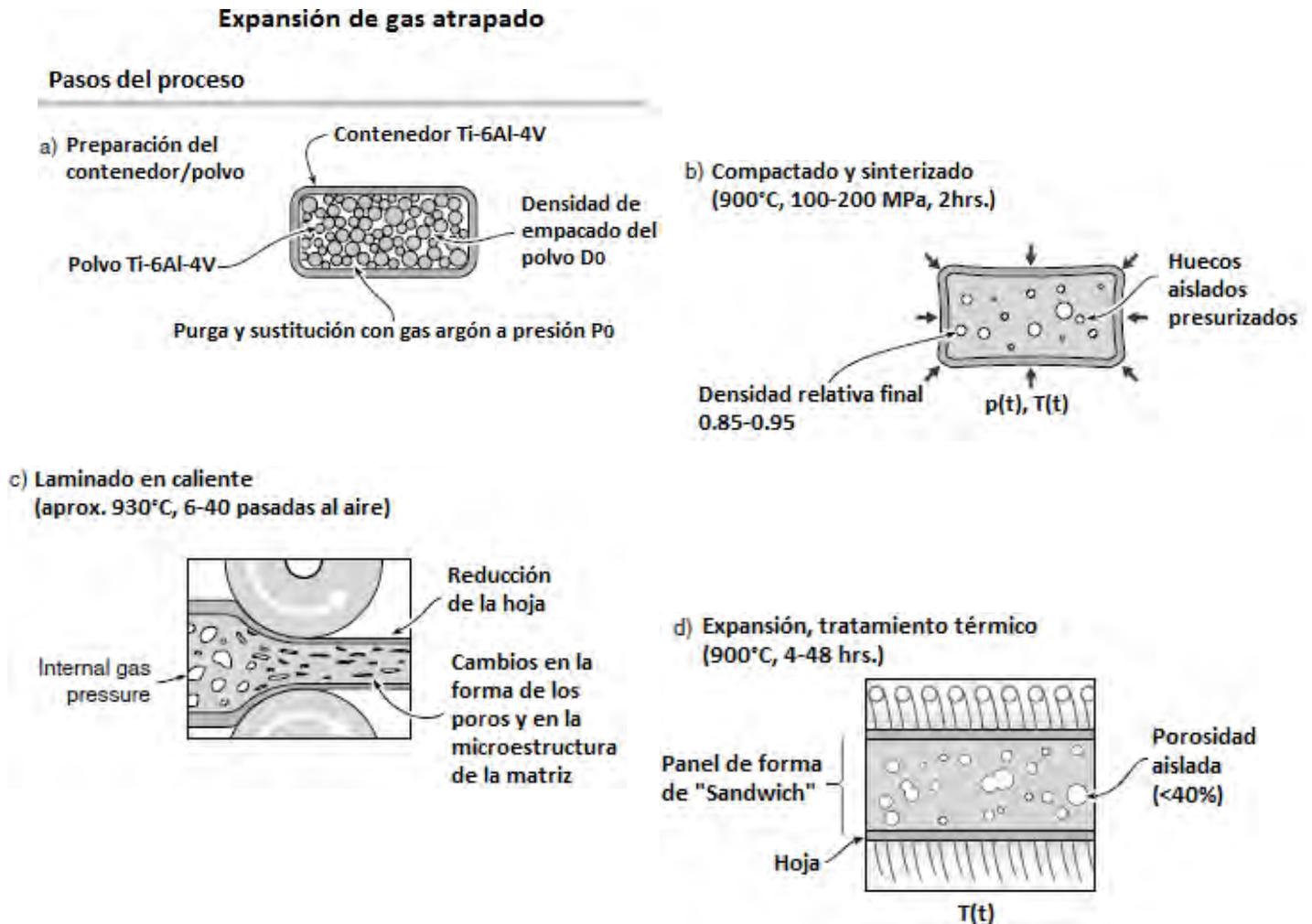


Fig. 8. Fabricación de espumas por el método de expansión de gas atrapado. Primer paso, preparación del contenedor y del polvo (a), segundo, compactación y sinterizado (b), laminación en caliente (c) y finalmente, expansión y tratamiento térmico (d) [4].

7.-Estructuras esféricas huecas utilizando un compuesto orgánico en fase acuosa. Se crean esferas a partir de un compuesto viscoso formado de hidruro metálico, un compuesto orgánico y un solvente, aunado a esto se inyecta un gas para generar una burbuja, que dará lugar a la forma “esférica”. Una vez obtenidas las esferas en “verde”, se exponen para remover el compuesto orgánico y el solvente. Posteriormente se les aplica una etapa de sinterizado para propiciar la reacción química del hidruro metálico y unificar las moléculas del metal. La figura 9 es un esquema del proceso.

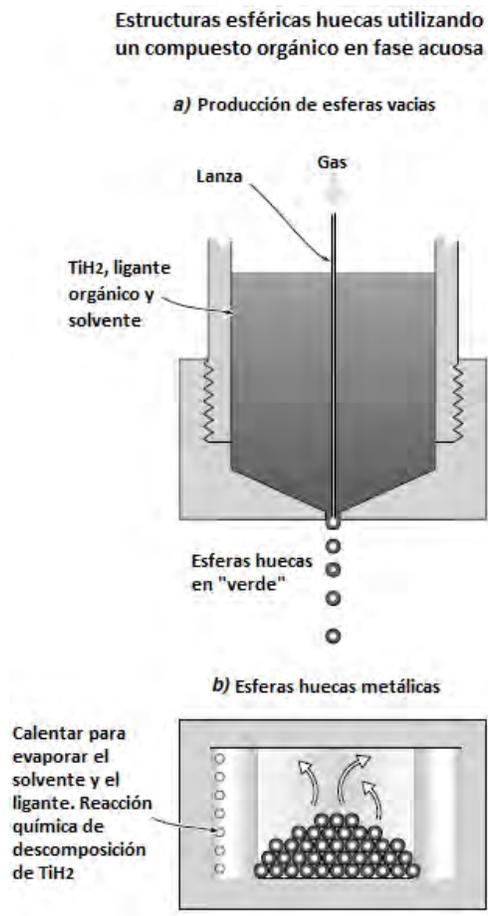


Fig. 9. La fabricación de espumas en pasos. Primer paso, producción de las esferas huecas (a), segundo paso, reacción y obtención de las esferas metálicas (b), para su posterior aglomeración [4].

8.-Infiltración.

Dos polvos son mezclados y compactados, se forma una conexión doble de los materiales donde ambas fases tienen diferentes propiedades físicas. La aleación se funde y se cuele sobre el compuesto lixiviable, posteriormente que se ha solidificado todo, se utiliza un solvente para retirar el compuesto de sacrificio. A continuación se muestra el esquema del proceso (Fig. 10).

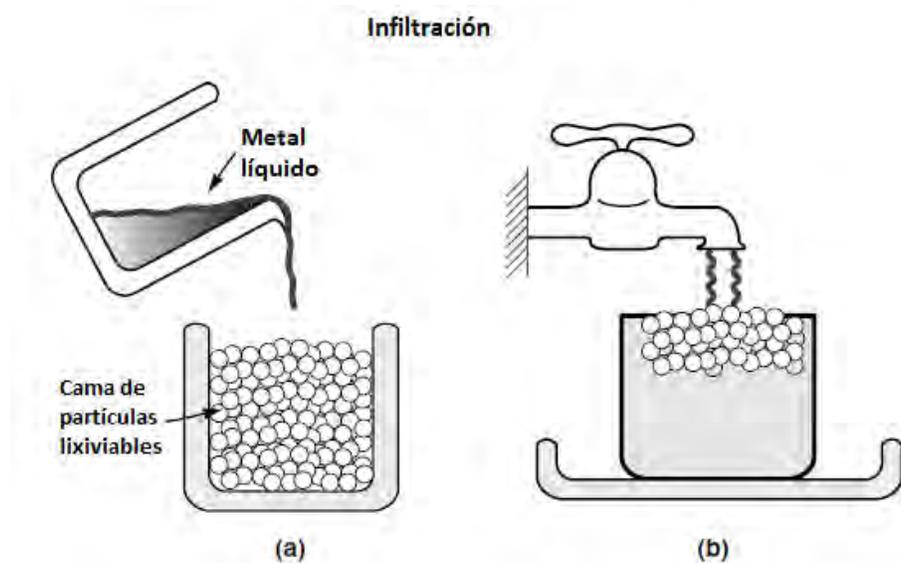


Fig. 10. Los pasos que se llevan a cabo durante la obtención de espumas por este método [4].

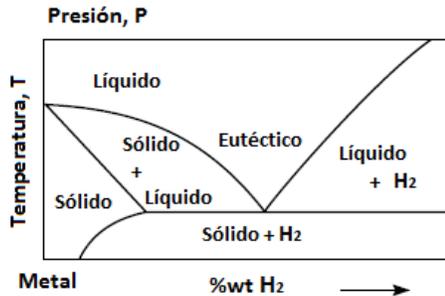
9.-Solidificación eutéctica por reacción gas-metal.

Muchos diagramas de fases binarios aleación metálica-hidrógeno exhiben transformaciones eutécticas, entre los sistemas que presentan este comportamiento se encuentran los siguientes; Al-, Be-, Cr-, Cu-, Fe-, Mg-, Mn- y aleaciones base Ni. Las aleaciones son fundidas y saturadas con hidrógeno a presión y posteriormente solidificadas direccionalmente, de manera progresiva por reducción de presión. Durante la solidificación, metal sólido e hidrógeno simultáneamente forman por una reacción gas-eutéctica un material poroso que contiene hidrógeno dentro de los recién formados poros. Estos materiales son

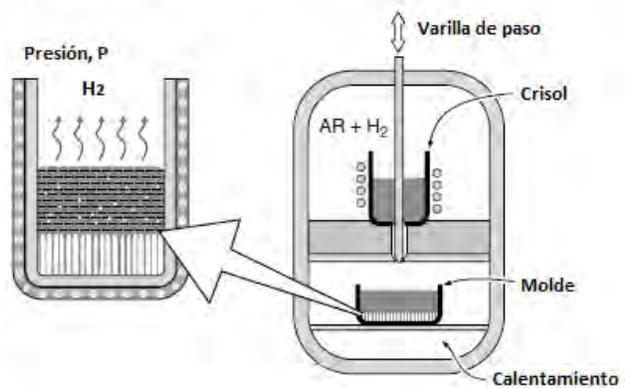
conocidos por sus siglas en inglés como GASAR o GASARITE. Esquema del proceso (Fig. 11) [4].

Solidificación eutéctica por reacción gas-metal

a) Diagrama de fases binario, Metal-Hidrógeno



b) Solidificación direccional



c) Estructura final de poro

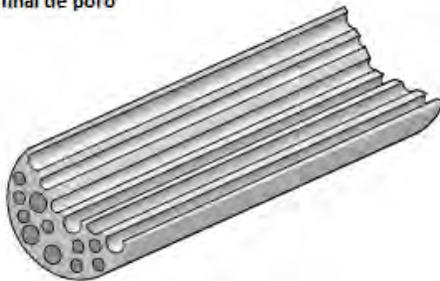


Fig. 11. Esquema del proceso de fabricación por el método de solidificación de una fase eutéctica en presencia de un gas. Inicialmente se parte del estudio del diagrama de fases del sistema y su interacción con H₂ (a), posteriormente se realiza la fusión y se solidifica direccionalmente (b) hasta obtener la estructura de poros deseada (c) [4].

Aplicaciones

Los materiales metálicos porosos tienen hoy en día un auge que parece tomar nuevos caminos y tendencias. El futuro de las espumas metálicas se encuentra en todas las posibles aplicaciones donde el material convencional sea completamente sustituido o formen una estructura coordinada para aprovechar las mejores propiedades (Fig. 12). Entre los factores de importancia que hay que considerar para dar una posible aplicación a una espuma, se encuentran los siguientes [5].

- Morfológico: tipo de porosidad necesaria, grado de porosidad, entre otros.
- Metalúrgico: microestructura deseada del metal o aleación.
- Proceso: posibilidad de manufacturar la espuma.
- Económico: costo de producción, posibilidad de fabricación en grandes volúmenes.

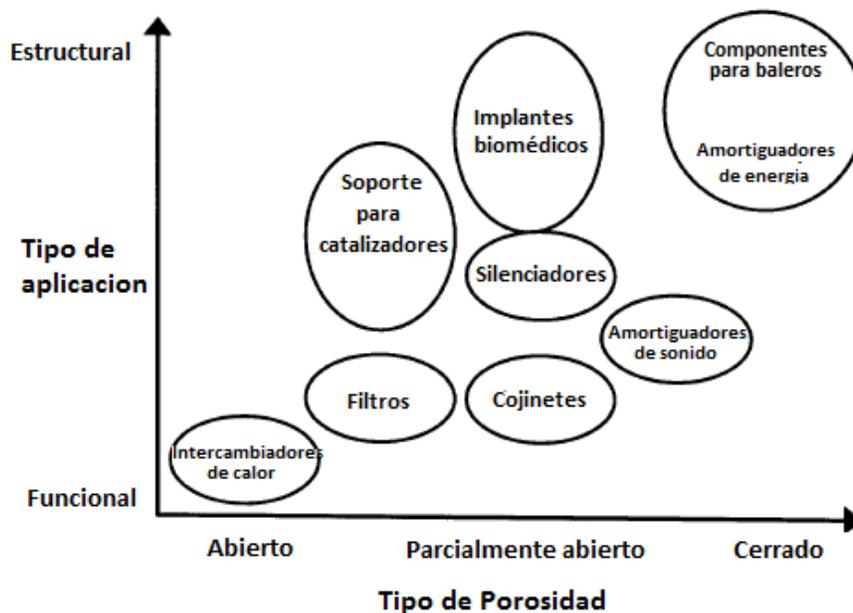


Fig. 12. Aplicaciones de espumas metálicas de acuerdo al grado de abertura del poro y al tipo de aplicación [5].

A continuación se enlistan algunos de los campos donde se están aplicando las espumas metálicas o son fuertes candidatas para sustituir a los materiales convencionales.

- Industria Automotriz
- Industria Aeroespacial
- Construcción de barcos
- Silenciadores
- Procedimientos de catálisis
- Intercambiadores de calor
- Industria biomédica
- Equipo deportivo
- Control acústico
- Purificación del agua

Generalmente es complicado encontrar aplicaciones a los nuevos materiales. Esto también sucede a las espumas metálicas. En recientes discusiones se ha concluido que las aplicaciones más prometedoras serán aquellas donde se aprovechen varias propiedades de las espumas metálicas. Por ejemplo, si solo importa que el material sea ligero, seguramente existirá un material ya establecido y más barato. Sin embargo, si aunado a esta característica se le suma una buena absorción de energía o resistencia térmica, entonces la competitividad de las espumas será incrementada significativamente. Es por esto que cada nueva idea de aplicación debe ser evaluada y a partir de la evaluación identificar las propiedades esenciales que se necesitan.

Clasificación de la porosidad

Existen muchos estudios que tratan de categorizar el tipo de poros en los materiales sólidos basándose en estructuras físicas. Es difícil dar una clasificación consistente de la estructura de los poros en los materiales. Con respecto a los orígenes y estructuras, los poros están bien organizados en dos categorías principales. Los poros que son fruto de una reacción en la que la matriz es impregnada con una sustancia externa y que posteriormente son retirados, se le conoce como de tipo extrínseco. Cuando el material no ha sido contaminado con una sustancia extraña que significa que el compuesto ha sido totalmente

eliminado, el nuevo poro extrínseco se conoce como de tipo puro. Los poros internos están apoyados en partículas individuales y que predominantemente se definen como poros intrínsecos estructurales. En algunos procesos debido a reacciones tales como evolución específica, lixiviado, reacciones de superficie específicas, etc. el nuevo poro puede ser creado.

Los huecos tienen propiedades que dependen solo del tamaño, forma y la manera de empaquetar las partículas constituyentes. La figura 13 muestra un arreglo que define el tipo de poros.

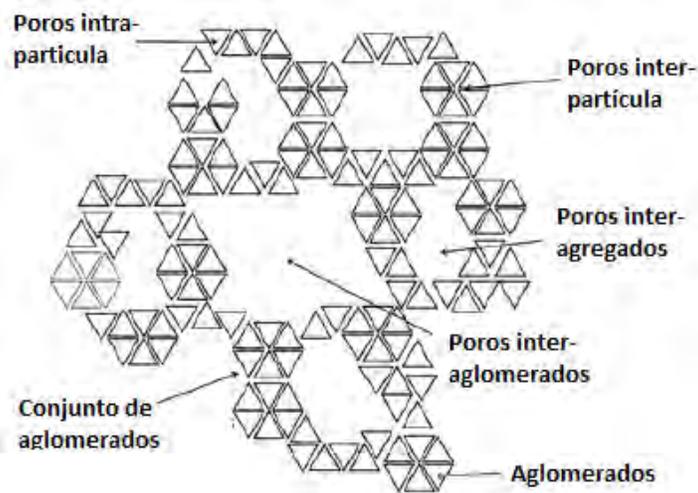


Fig. 13. Representación gráfica de los conjuntos de poros y otras estructuras [6].

Otra forma de clasificar los poros es de acuerdo a su morfología y posición dentro de la estructura, la figura 14 muestra los diferentes tipos. Los poros que se comunican con la superficie externa son llamados poros abiertos (b), (c), (d), (e) y (f). Estos pueden ser accedidos por moléculas o iones de los alrededores. Algunos pueden estar abiertos sólo de un lado (b y f). Estos son descritos como poros ciegos. Otros pueden tener dos aberturas (a través de los poros (e)). Los poros cerrados (a) son producto de la evolución insuficiente de las sustancias gaseosas. Sin embargo, el tipo de poro cerrado no está asociado con la adsorción y permeabilidad de las moléculas, pero influencia las propiedades mecánicas del material sólido.

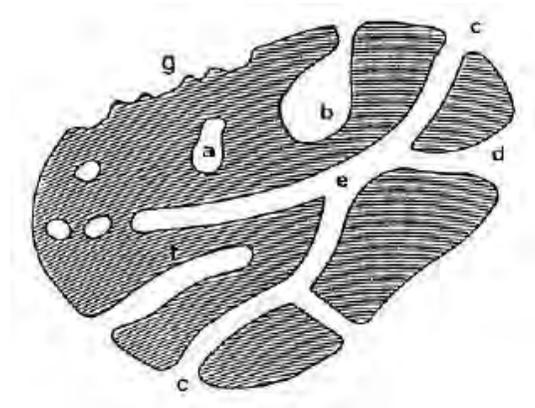


Fig. 14. Clasificación esquemática de los poros de acuerdo a su interacción con los alrededores (modificada de IUPAC), a- poros cerrados; b, f-poros abiertos con un solo fondo; c, d, g- poros abiertos ; e- poros interconectados [6].

El tamaño de poro es importante en las aplicaciones prácticas de los materiales. Materiales porosos aparentemente con la misma porosidad, pero con diferente tamaño y geometría reacciona de manera distinta bajo las mismas condiciones.

Diagrama de fases ternario

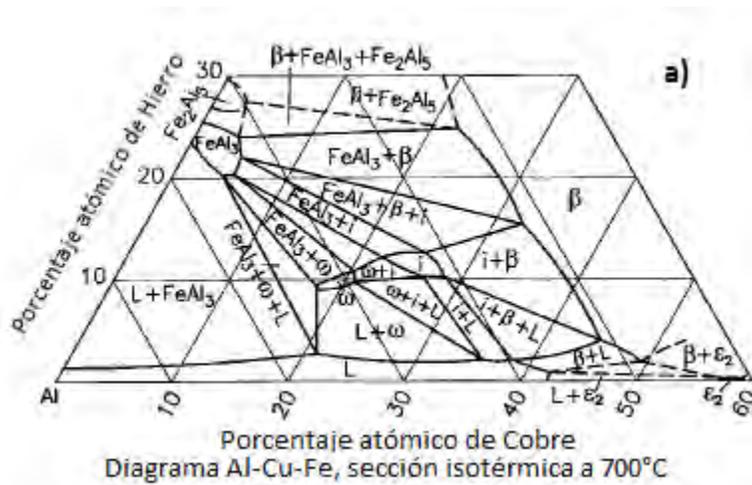
La importancia del estudio del diagrama ternario Al-Cu-Fe para este trabajo recae en la identificación de las fases y sus transformaciones. Permitiendo apoyar las hipótesis planteadas y apoyar los análisis realizados [7].

Los primeros estudios publicados sobre el sistema Al-Cu-Fe fue publicado en 1939 por Bradley y Goldschmidt [A.J. Bradley and H.J. Goldschmidt: *J. Inst. Met.*, 1939, vol. 65, pp. 403-18.], ellos descubrieron diversas fases ternarias, incluyendo la fase I-icosaedral. Implementando difracción de rayos X detectaron que en la zona de la fase I-icosaedral se presentaba una proyección sub-sólida. Cabe destacar que sus muestras fueron tratadas térmicamente en varios intervalos de temperatura, desde 550°C hasta 1000°C seguido de un enfriamiento hasta la temperatura ambiente a un ritmo de 10°C/h. La tabla 1 muestra las distintas fases identificadas.

Tabla 1. Fases identificadas durante las investigaciones de Bradley y Goldschmidt [8]

Sistema	Estequiometria Aproximada	Simbología Pearson	Grupo espacial	Notación Cristalográfica	Prototipo
Al-Cu θ η ε	Al ₂ Cu AlCu Al ₂ Cu ₃	tI12 mC20 hP4	14/mcm C2/m P6 ₃ /mmc	Cl6 --- B8 ₁	Al ₂ Cu AlCu NiAs
Al-Fe λ μ β	Al ₁₃ Fe ₄ Al ₅ Fe ₂ AlFe	mC102 oC* cP2	C2/m Cmcm Pm̄3m	---- ---- B2	---- ---- CsCl
Al-Cu-Fe ω ψ χ φ	Al ₇ Cu ₂ Fe Al ₆ Cu ₂ Fe Al ₁₈ Cu ₁₀ Fe Al ₁₀ Cu ₁₀ Fe	tP40 iF? ---- hP5	P4/mnc t ---- P̄3ml	E9 _a ---- ---- D5 ₁₃	Al ₇ Cu ₂ Fe Al ₆ Cu ₂ Fe t Ni ₂ Al ₃

De acuerdo a lo que obtuvieron hay una coexistencia principalmente de las fases ψ, β, ω, λ desde 800°C hasta 680°C. La distribución de las fases en el diagrama ternario (Al-Cu-Fe) a 700°C (Fig.15a). De manera similar se muestran las fases y la predominancia a 800°C (Fig.15b).



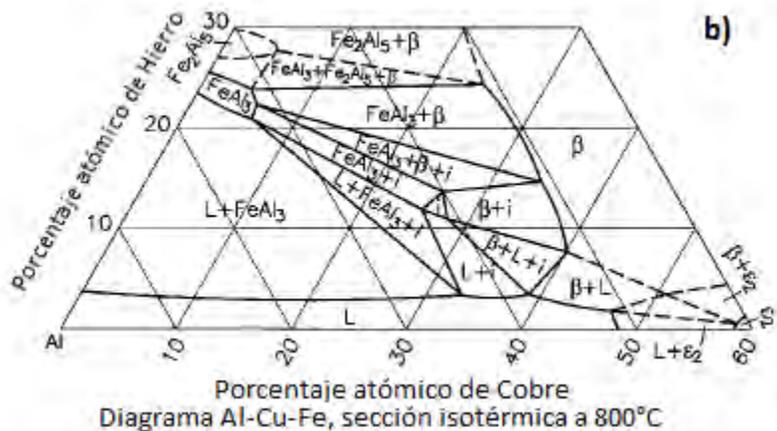


Fig. 15. Diagramas ternarios para el sistema Al-Cu-Fe, a) sistema y sus fases a 700°C, b) sistema a 800°C [7].

Los valores que se han reportado de las composiciones aproximadas de los elementos a 800°C experimentalmente son las siguientes en la tabla 2.

Tabla 2. Composiciones reportadas (at%) para el sistema Al-Cu-Fe a 800°C [8]

	Cu	Fe	Al	Cu	Fe	Al	Cu	Fe	Al
Región de tres fases									
β-λ-ψ	35.7	11.9	52.3	5.8	21.0	73.2	23.9	13.2	62.9
	37.0	10.9	52.2	5.9	20.9	73.2	24.4	13.0	62.6
	36.5	11.9	51.6	5.9	21.0	73.1	24.2	13.2	62.6
Promedio	36.4	11.6	52.0	5.9	21.0	73.2	24.2	13.1	62.7
λ-ψ-L	6.9	19.9	73.2	22.5	12.2	65.3	(---	---	---
	6.4	20.1	73.4	22.1	12.6	65.3	(---	---	---
Promedio	6.7	20.0	73.3	22.3	12.4	65.3	(---	---	---
β-ψ-λ	40.7	8.0	51.3	27.6	11.0	61.4	(41.1	1.4	57.5)
Región de dos fases									
β-λ	34.0	13.6	52.4	5.8	21.5	72.7			
	35.7	11.6	52.7	6.2	20.5	73.3			
β-ψ	36.3	11.3	52.5	24.8	12.7	62.5			
	35.9	11.2	53.0	24.4	12.8	62.8			
	39.1	9.5	51.4	26.2	12.2	61.6			
	38.1	9.2	52.7	26.2	11.5	62.3			
	39.7	8.7	51.6	27.0	11.2	61.8			
	41.3	7.2	51.5	28.0	10.6	61.5			
β-L	44.5	6.1	49.4	(45	1	54)			
λ-ψ	6.0	20.7	73.2	23.7	12.7	63.6			
	5.8	20.8	73.4	23.5	13.2	63.3			

	6.4	20.5	73.1	23.9	12.9	63.2			
	5.8	20.6	73.6	23.5	13.1	63.4			
L- ψ	(39	1	60)	25.9	10.9	63.1			
	(35	2	63)	23.0	12.1	64.9			

De igual forma para la temperatura de 700°C se encontraron valores que muestran las composiciones y sus variaciones (Tabla 3).

Tabla 3. Composiciones reportadas a 800°C para el sistema Al-Cu-Fe. [8]

	Cu	Fe	Al	Cu	Fe	Al	Cu	Fe	Al
Región de tres fases									
β - λ - ψ	38.0	11.0	51.0	5.4	20.8	73.8	25.2	13.0	61.8
	38.2	10.8	51.0	6.4	21.2	72.4	25.6	12.4	62.0
	36.5	11.0	52.5	5.7	20.4	74.0	24.3	12.5	63.2
Promedio	37.6	10.9	51.5	5.8	20.8	73.4	25.1	12.6	62.3
β - ψ - λ	45.4	3.8	50.7	29.6	9.4	61.0	(---	----	----
	44.1	4.2	51.7	28.9	9.2	61.9	(---	----	----
Promedio	44.8	4.0	51.2	29.2	9.3	61.5	(---	----	----
λ - ω - ψ	6.4	20.3	73.4	19.8	10.9	69.4	22.6	12.2	65.2
	6.1	20.4	73.4	19.7	10.5	69.7	23.2	12.0	64.7
Promedio	6.2	20.4	73.4	19.8	10.7	69.5	23.9	12.1	65.0
L- ω - ψ	(38	2	60)	20.5	9.8	69.7	27.5	10.1	62.4
* β - ω - ψ	44.5	4.3	51.2	21.2	9.6	69.2	29.3	9.4	61.3
* β - ω -L	44.7	3.6	51.7	21.7	9.3	69.0	(39	1	60)
Región de dos fases									
β - λ	37.0	11.1	51.9	5.9	20.6	73.5			
β - ψ	39.7	8.4	51.9	26.7	11.4	61.8			
β - ψ	45.3	4.5	50.1	29.5	9.4	61.1			
β - ψ	44.2	4.6	51.2	29.4	9.1	61.4			
β - ψ	44.6	4.6	50.8	----	----	----			
L- ψ	(41	2	57)	29.0	9.6	61.4			
	(38	1	61)	27.9	9.5	62.5			
	(41	2	57)	26.9	10.1	62.9			
L- ω	(38	1	61)	20.4	9.8	69.8			
L- β	(37	0.4	63)	46.3	3.2	50.5			
	(----	----	----	44.8	4.1	51.1			
* ω - β	21.4	9.5	69.1	45.3	3.3	51.4			

Cuasicristales

Desde la producción de la primera fase cuasicristalina en el sistema Al-Mn por una técnica de solidificación rápida, una gran variedad de estudios se han llevado a cabo para describir la formación, estructura y las propiedades de las aleaciones cuasicristalinas. Es debido a la estructura única y a las propiedades tan inusuales de estos materiales que los han ubicado en una posición atractiva para los desarrollos industriales de alta tecnología, tales como almacenamiento de hidrogeno, celdas solares, aislamiento térmico, ingeniería de superficie, etc. Hasta ahora la fase I-icosaedral ha sido obtenida en más de 100 sistemas de aleaciones diferentes, la mayoría de las cuales son aleaciones base aluminio. Entre ellas las aleaciones de Al-Cu-Fe son de gran importancia debido a su no toxicidad, gran disponibilidad, estabilidad térmica y el bajo costo de sus elementos aleantes.

Se ha reportado que los materiales cuasicristalinos de Al-Cu-Fe pueden ser preparados por solidificación convencional, solidificación rápida, aleado mecánico, fusión por láser y radiación de electrones. La figura 16 muestra un cuasicristal observado del sistema Al-Cu-Fe. El descubrimiento de la fase I-icosaedral termodinámicamente estable en el sistema Al-Cu-Fe ha abierto un nuevo camino para la investigación experimental [9].

Los materiales cuasicristalinos constituyen un nuevo grupo de materiales con ciertas características cristalinas estructurales. Además de ser teóricamente interesantes debido a la complejidad de su estructura atómica, las propiedades únicas de los materiales cuasicristalinos tales como, baja conductividad térmica y eléctrica, propiedades ópticas inusuales, bajo coeficiente de fricción, resistencia a la oxidación, biocompatibilidad y alta dureza, por mencionar algunas, los hace también interesantes para fines prácticos [10].

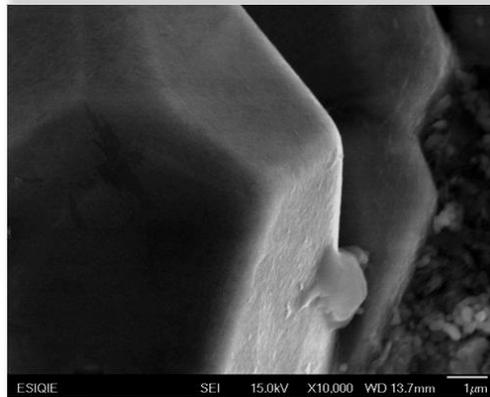


Fig. 16. Cuasicristal del sistema Al-Cu-Fe, obtenida por la técnica de microscopía electrónica de barrido de alta definición [10].

En los materiales sólidos compuestos por elementos metálicos, la regularidad con la que los átomos están arreglados entre si clasifica las estructuras en diferentes categorías. En sólidos no cristalinos o amorfos no existe un arreglo sistemático o periódico que predomine por largas distancias atómicas. Sin embargo, algunos arreglos pueden ser identificados a ciertas distancias atómicas. Por el contrario, los materiales cristalinos están organizados en arreglos repetidos bien definidos en toda su estructura. En los materiales cuasicristalinos, se presenta un arreglo periódico que coexiste con simetrías rotacionales prohibidas para los cristales de acuerdo a las definiciones.

EXPERIMENTACIÓN

Se utilizó el diagrama de fases ternario (Fig. 17) para determinar la composición deseada.

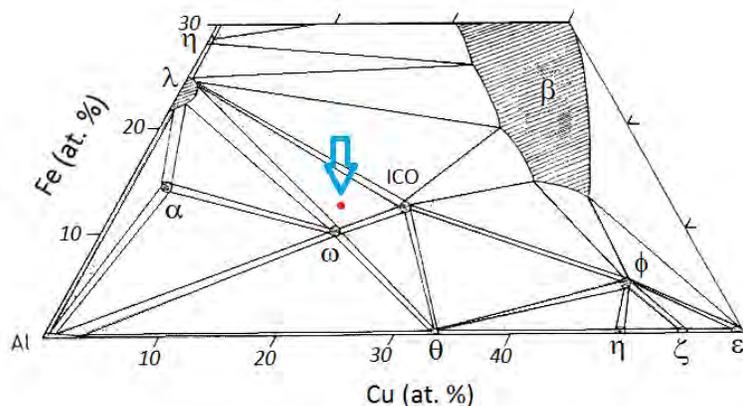


Fig. 17, Diagrama de fases ternario donde se identifica la composición de la aleación.

La aleación $\text{Al}_{68}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{12}$ fue fabricada utilizando los elementos Al, Cu y Fe de alta pureza (99.95%), mostrados en la figura 18a. Se realizaron los balances de masa correspondientes para determinar las proporciones necesarias de cada elemento. Fueron pesadas dichas porciones en una balanza electrónica digital, previamente balanceada y tarada.

Se decidió fabricar una masa total de 0.5kg ya que de esta forma se garantizaría la disponibilidad de muestras. La aleación fue fundida en un horno de inducción con cámara de vacío utilizando una atmosfera inerte de gas argón (Fig. 18b). Previamente a la fusión se realizaron tres purgas para asegurar que la presencia de agentes oxidantes y posibles contaminantes fuera la mínima.

Durante la fusión se utilizó un crisol de grafito de pared gruesa (1.5 cm aproximadamente) recubierto con nitruro de boro para evitar la contaminación de la aleación (Fig. 18c), previamente aplicado y secado en un horno a 80°C durante 24 horas.

La aleación fue lentamente enfriada dentro del horno hasta alcanzar temperatura ambiente (25°C aproximadamente).



Fig. 18. Materias primas utilizadas para la fabricación de la aleación (a). Horno de inducción con cámara de vacío (b). Crisol de grafito recubierto de nitruro de boro (c).

Después de obtener el lingote de la aleación se cortó en varias muestras para realizar los tratamientos térmicos y sus respectivos análisis. Para realizar los cortes de las distintas muestras se utilizó una cortadora de precisión equipada con un disco de diamante. Para obtener muestras de geometría rectangular y de las dimensiones deseadas, fue necesario reducir las partes irregulares con lija gruesa.

Tratamientos térmicos

Para la realización de los tratamientos térmicos se cortaron varias muestras de geometría rectangular con dimensiones de 1cm x 1cm x 0.5cm aproximadamente (Fig.19). Para evitar la contaminación de las muestras, así como la oxidación excesiva, se encapsularon en tubos de cuarzo sellados en argón (internamente recubiertos con nitruro de boro para evitar la contaminación con silicio).



Fig. 19, Imágenes de las muestras para las distintas pruebas y análisis.

Para determinar las condiciones de operación adecuadas para los tratamientos térmicos, se identificó en los diagramas ternarios la composición, ubicando las transformaciones que se favorecen. No se encontró reportado el diagrama de dicho sistema para la temperatura de 750°C, por lo que se incluyeron en su lugar dos diagramas, a 700°C y a 800°C para mostrar un comparativo de las fases y los posibles cambios. La figura 20 muestra tres distintos diagramas ternarios isotérmicos que sirvieron para predecir el comportamiento de la aleación durante los tratamientos térmicos.

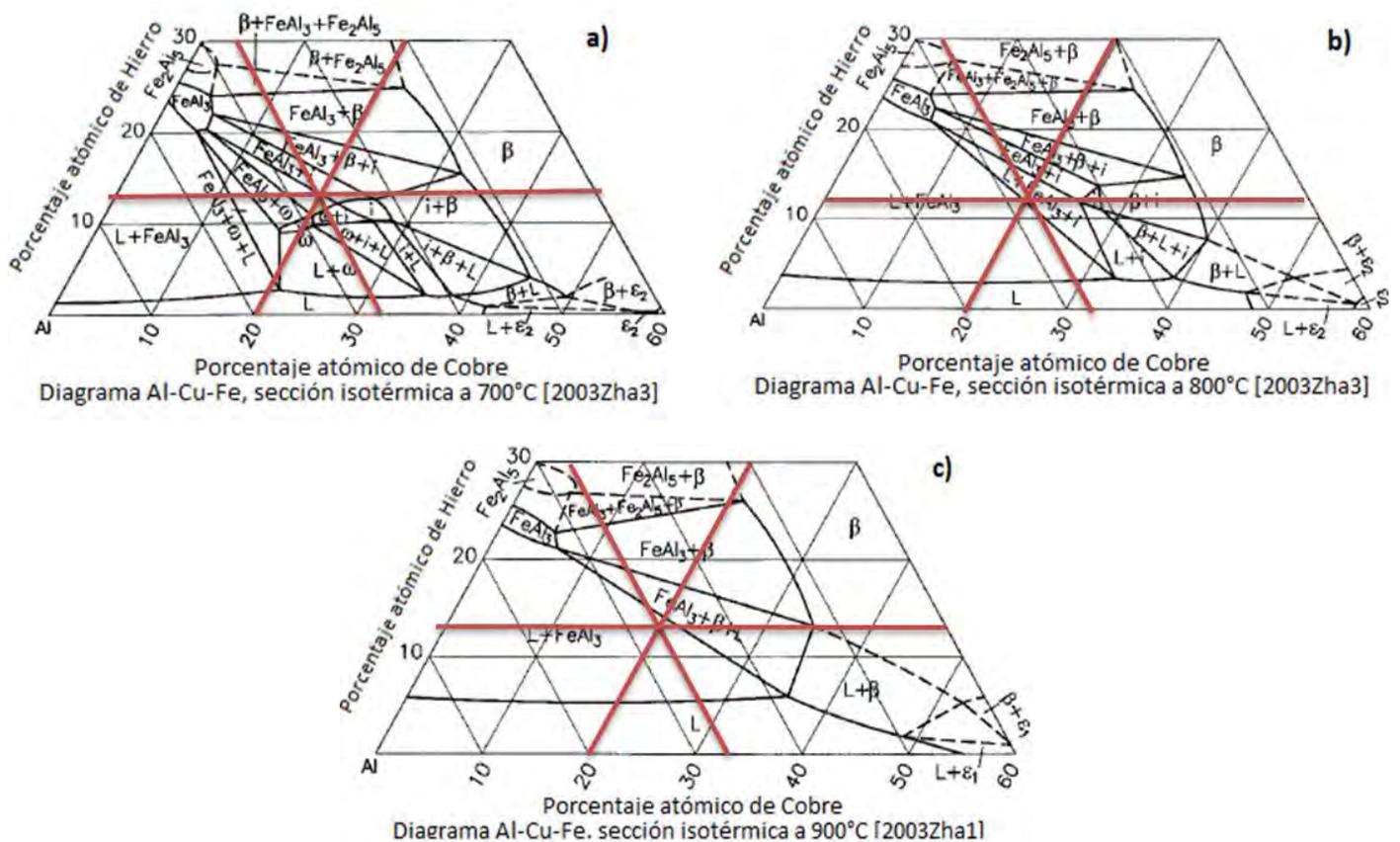


Fig. 20, Diagramas de fases ternario para el sistema Al-Cu-Fe, donde se localiza la composición de la aleación a distintas temperaturas; a) 700, b) 800 y c) 900°C.

En un horno de resistencias eléctricas, previamente calentado, se llevaron a cabo los tratamientos térmicos. Los tratamientos térmicos fueron realizados a 750°C para tiempos de 3min, 3h y 6h y a 900°C por 6h. Después del tratamiento térmico las piezas fueron enfriadas al aire para examinar la formación de la porosidad.

Se llevaron a cabo diferentes tratamientos térmicos, de los cuales se seleccionaron al final cuatro condiciones, tomando en cuenta los resultados y su repercusión a la investigación. La tabla 4 muestra las condiciones a las cuales se realizaron los tratamientos térmicos.

Tabla 4. Condiciones de tratamiento térmico

Tratamientos térmicos		
Pieza	Tiempo (min)	Temperatura (°C)
1	3	750
2	180	750
3	360	750 y 900

Difracción por rayos X (XRD)

En esta técnica los electrones son estimulados por un haz de rayos X que al momento de interactuar proporcionan información correspondiente a la posición y al tipo de átomo. Los cristales, debido a su estructura periódica dispersan elásticamente el haz de tal forma que son amplificados para formar un patrón de difracción [11]. Para el análisis de DRX se seleccionaron muestras del lingote en condición de colada como de las piezas tratadas térmicamente para la identificación previa de las fases y sus transformaciones (Fig. 21a).

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El análisis de la microestructura, así como de las composiciones puntuales de la aleación en condición de colada y posterior a los tratamientos térmicos se realizó en un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM 7600 (Fig. 21b), equipado con espectroscopía de emisión de rayos X (EDS). La microscopía electrónica de barrido consiste en que la zona de interés es irradiada con un haz de electrones finamente enfocado, que puede ser barrido a través de la superficie de la muestra para formar imágenes o que puede permanecer estático para obtener un análisis de la posición. Los tipos de señales producidos por la interacción del haz con la muestra incluyen electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X

característicos y otros fotones de varias energías. Estas señales son obtenidas de volúmenes de emisión específicos de la muestra y pueden ser usados para examinar diversas características de la muestra (topografía de la superficie, cristalografía, composición, etc.). [12]

La preparación de las muestras fue hasta lija 4000 y pulidas con alúmina 0.05. No se utilizó ningún reactivo de ataque para revelar la microestructura.

Análisis Térmico Diferencial (DTA)

Para conocer los eventos de transformación de fases de la aleación fue necesario recurrir a un análisis térmico diferencial (DTA). Un análisis térmico diferencial consiste en someter dos sustancias a ciclos térmicos simultáneamente, una será la sustancia de interés y la otra una sustancia de referencia. Mientras sucede, se registran las diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia.

Se destinaron tres muestras con geometría cilíndrica de 3x3 mm para analizar por un análisis térmico diferencial (DTA). Para llevar a cabo DTA se realizó en el rango de temperaturas entre 400-1200°C a una velocidad de calentamiento 10°C/min para determinar la temperatura de transición de las diferentes fases que constituyen la microestructura de colada (Fig. 21c).





Fig. 21, Difractometro Bruker D8 Advance diffractometer (21a), microscopio electrónico de barrido Jeol JSM-7600 (21b), Calorímetro SDT Q-600 (21c).

Porosidad y Densidad

La caracterización de la macro porosidad se llevó a cabo en micrografías ópticas, utilizando un software comercial de análisis de imágenes (Carnoy Win), donde se obtuvo la forma y el área de los poros. El porcentaje de porosidad fue calculado por medio de la siguiente expresión:

$$P = \left(1 - \frac{\rho_e}{\rho_t}\right) * 100 \quad 1)$$

Donde:

P= Porosidad y ρ_e , ρ_t = Densidades experimental y teórica, respectivamente. La densidad teórica (ρ_t) fue calculada de donde se obtuvo un valor de 4.3 g/cm^3 . La densidad experimental (ρ_e) se obtuvo por medio de la siguiente expresión (Principio de Arquímedes) y utilizando datos experimentales obtenidos con el dispositivo de la figura 22.

$$\rho_e = \left(\frac{A}{A-B}\right)(\rho_0 - \rho_L) + \rho_L \quad 2)$$

Donde:

ρ_0 = densidad del agua (0.99823 g/cm^3 a 20°C), ρ_L = densidad del aire (0.0012 g/cm^3), A y B corresponden al peso de la muestra inmerso en aire y agua, respectivamente.



Fig. 22, Dispositivo para realizar las mediciones del peso de la muestra en aire y en agua.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se exponen las características de la aleación y las técnicas implementadas para caracterizar sus propiedades. Así mismo se sustentan los resultados apoyados por investigaciones previas.

Proceso de Fusión

Del proceso de fusión (Fig. 23a) se obtuvo un lingote de 10 cm de diámetro por 5 cm de altura. De acuerdo con lo observado al obtener el lingote de colada, se concluye que la aleación presenta porosidades tanto en la superficie (Fig.23b) como en las zonas que se mantuvieron en contacto con las paredes del crisol. Esto se atribuye a que el crisol al ser de un material con baja conductividad térmica retiene suficiente calor provocando así la transformación de las fases al solidificar.

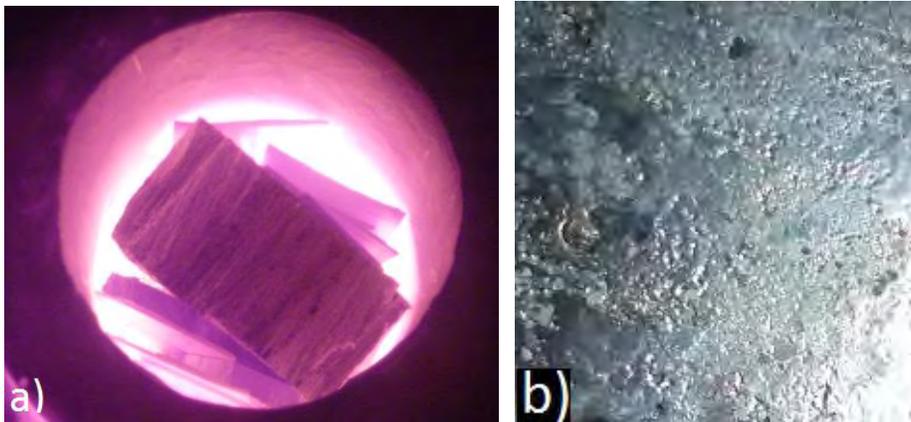


Fig. 23, Imagen del proceso de fusión (a). Superficie del lingote en condición de colada (b).

Microscopía Óptica

Se utilizó la microscopía para identificar inicialmente las características de la aleación en condición de colada. No se utilizó reactivo de ataque debido a la reactividad de las muestras además que no era necesario. A continuación se muestra una zona representativa de la microestructura (Fig.24a-b).

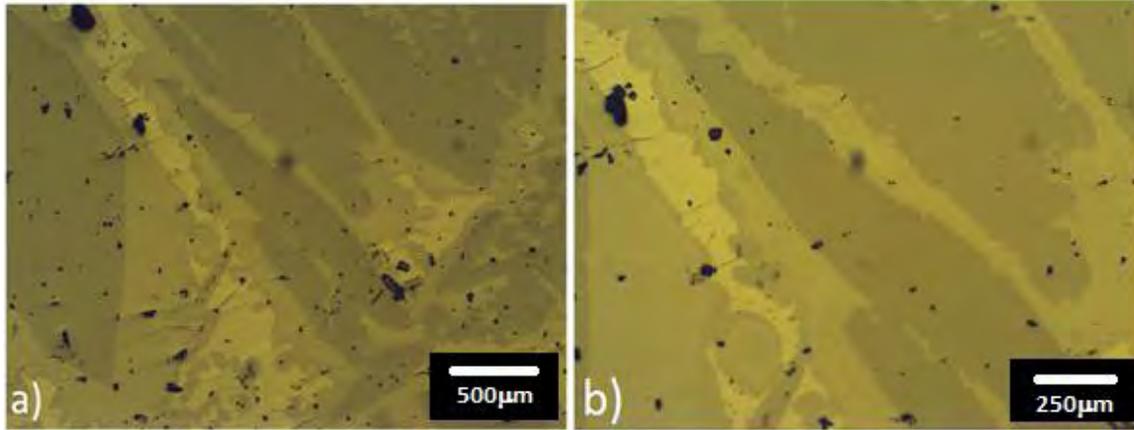


Fig. 24, Imágenes a 50X (a) y a 100X (b) de la aleación en condición de colada.

Analizando la morfología presente se determinó a partir de una inspección que existían al menos tres fases en la microestructura de colada. Sin embargo no fue posible determinar en su totalidad las fases correspondientes, por lo que se recurrió a otras técnicas. Posteriormente fueron identificadas por Difracción de Rayos X (XRD) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Difracción por Rayos X (XRD)

La aleación en condición de colada fue analizada para identificar las fases presentes. De estos análisis se encontró que hay seis fases que componen la estructura de la aleación en condición de colada.

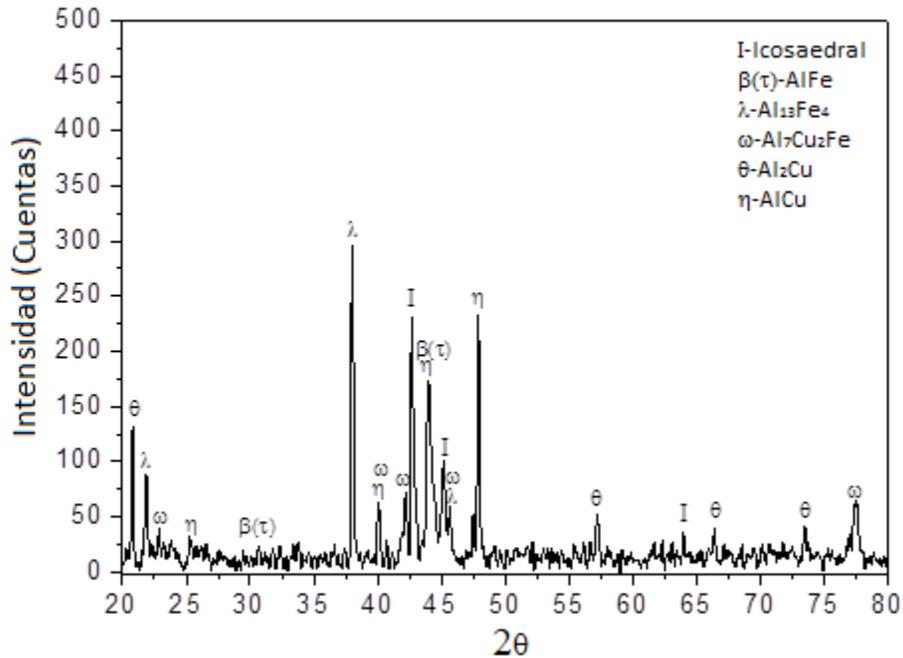


Fig. 25, Patrón de difracción de rayos X de la aleación $\text{Al}_{68}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{12}$ en condición de colada.

De los análisis por difracción de rayos X se obtuvo el difractograma (Fig. 25), donde se identificaron seis fases distintas; $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ (tetragonal), $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ (monoclinica) e I-icosaedral. Además de estos picos dominantes los picos relacionados con las fases $\omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ (tetragonal), $\eta\text{-AlCu(Fe)}$ (monoclinica), y β y/o τ (cubica tipo CsCl) fueron también detectados.

La difracción de rayos X no es la técnica adecuada para distinguir la presencia de la fase τ de la fase β ya que tienen una estructura cristalina similar. Sin embargo, la composición de las fases es un mejor indicador ya que la fase β es más rica en hierro que la fase τ [13]. La composición obtenida para esta fase fue $\text{Al}_{50.82}\text{Cu}_{46.17}\text{Fe}_{3.01}$ que indica que el contenido de hierro es más cercano a la fase τ que a la fase β .

Análisis Térmico Diferencial (DTA)

A partir de XRD se identificaron los picos correspondientes a seis fases. Los resultados de XRD debido a sus características no proporcionan la información

suficiente para realizar la identificación de las fases. A partir de este análisis fue posible detectar todos los eventos de fusión presentes asociados a la fusión de las fases presentes.

En la figura 26 se muestra la curva correspondiente al análisis térmico diferencial (DTA) de la aleación en condición de colada durante el calentamiento desde 400 hasta 1200°C, con una rapidez de calentamiento de 10°C/min. Fueron identificados seis puntos endotérmicos que representan los eventos de fusión de las fases identificadas. Los tres primeros picos endotérmicos registrados en el rango de temperatura de 500-720°C corresponde a la fusión de las fases ricas en cobre.

El primer pico endotérmico de baja intensidad, alrededor de 580°C, se considera como la fusión de la fase monoclinica η -AlCu(Fe) ($T_f = 560^\circ\text{C}$), el segundo pico, que es el más intenso de todos, que se localiza cerca de la temperatura de 595°C, corresponde a la fusión de la fase tetragonal θ -Al₂Cu ($T_f = 591^\circ\text{C}$), mientras que el tercer pico ubicado a 720°C fue relacionado con la fusión de la fase metaestable τ -AlFe(Cu), este punto de fusión ha sido reportado experimentalmente entre los 643 y 700°C [14].

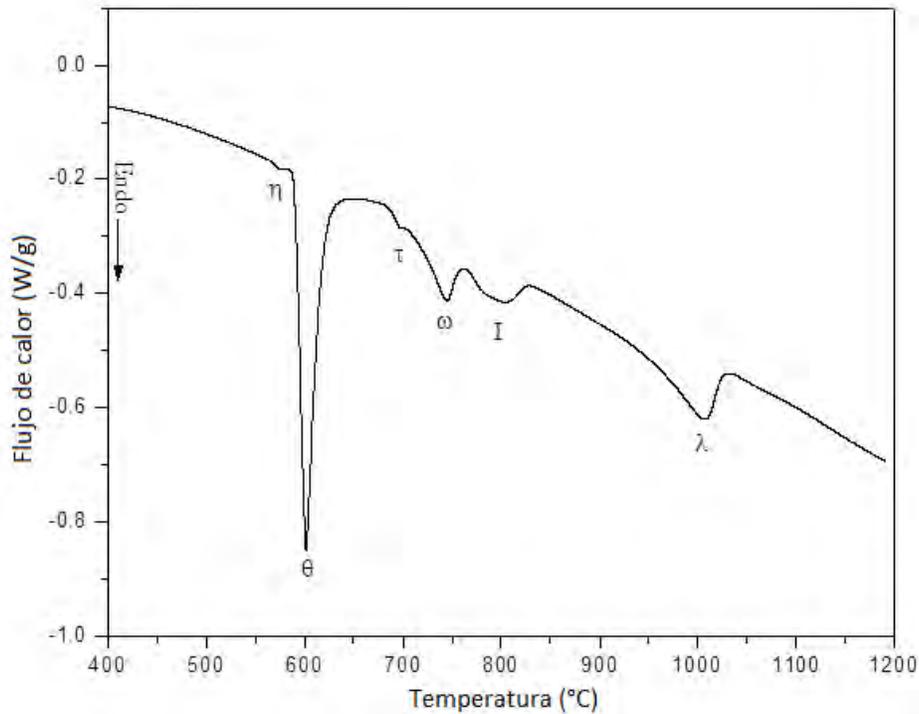


Fig. 26, Curva de calentamiento obtenida por análisis térmico diferencial de la aleación Al₆₈Cu₂₀Fe₁₂ en condición de colada.

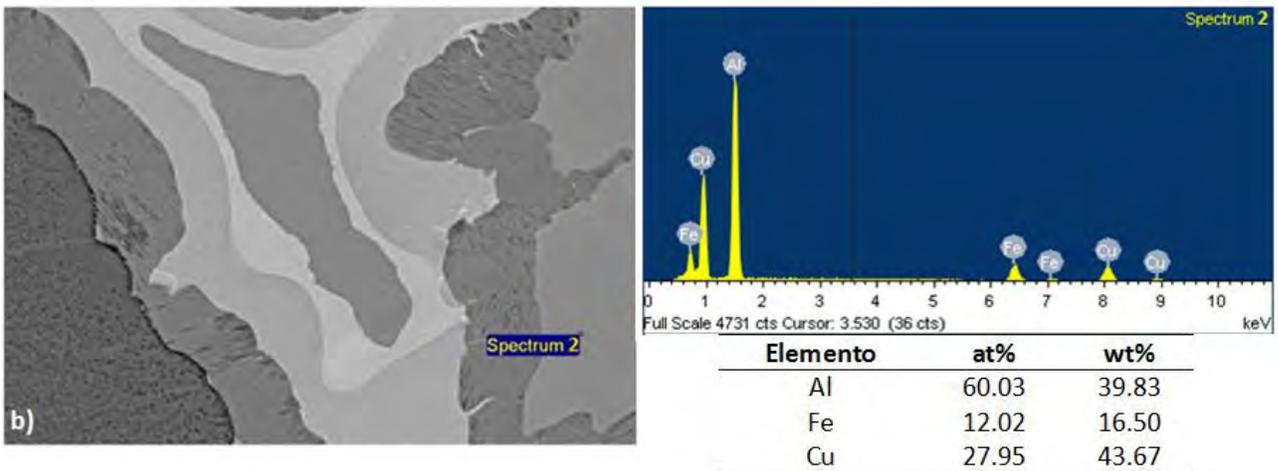
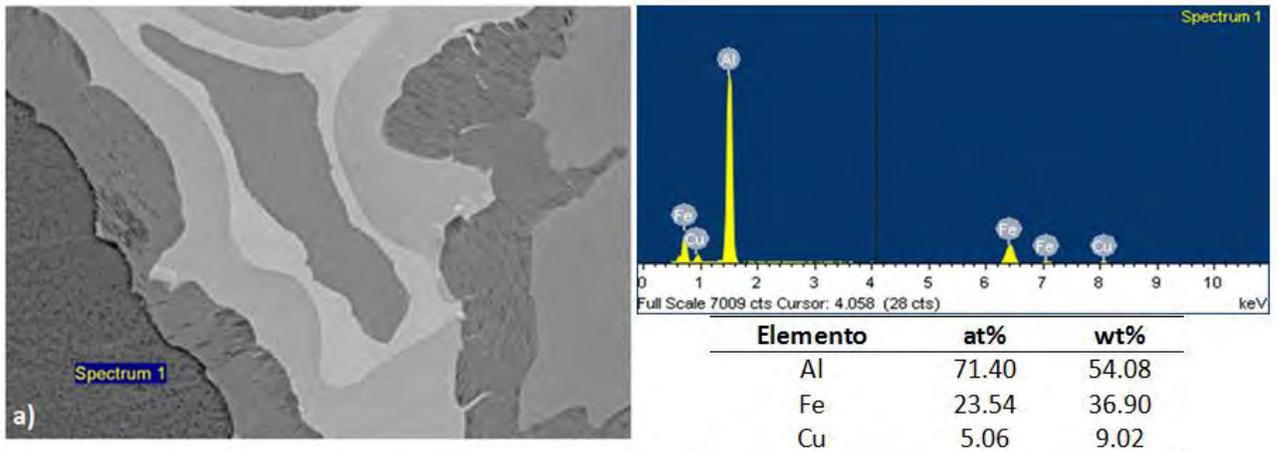
Además, los últimos picos de la curva corresponden a la fusión de las fases con mayor contenido de hierro. El pico endotérmico localizado a 743°C corresponde a la fusión de la fase tetragonal ω -Al₇Cu₂Fe ($T_f = 740^\circ\text{C}$). El penúltimo pico endotérmico cercano a 800°C se relacionó con la fusión de la fase I-icosaedra para esta composición de la aleación. El último pico endotérmico ubicado a 1006°C fue asociado con la fusión de la fase monoclinica λ -Al₁₃Fe₄, cuyo punto de fusión es el más elevado de todas las fases arriba mencionadas. A temperaturas mayores a 1100°C, la aleación se fundió completamente.

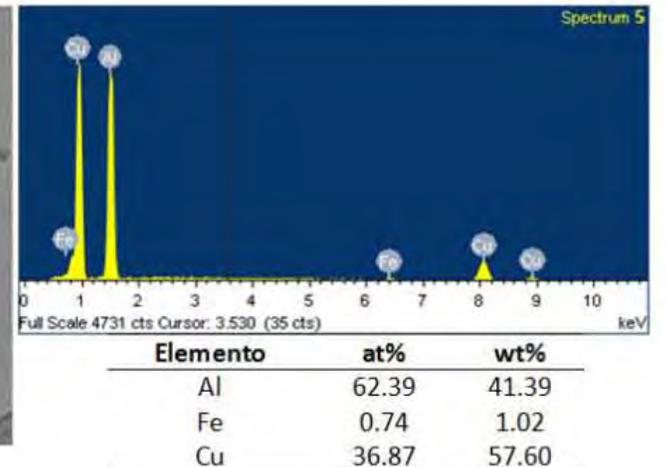
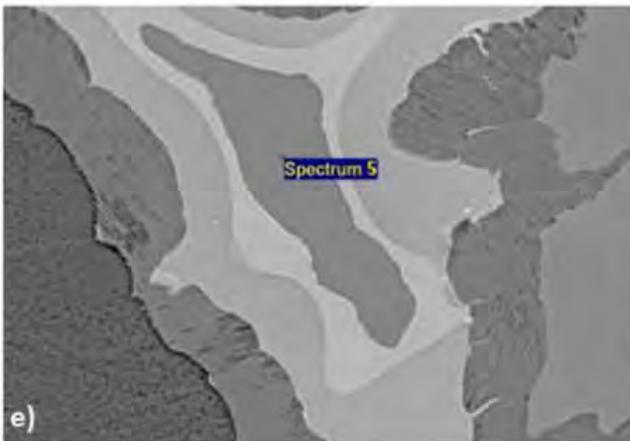
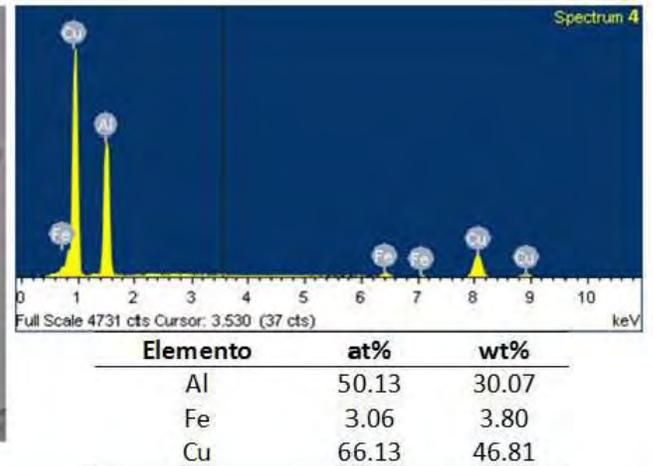
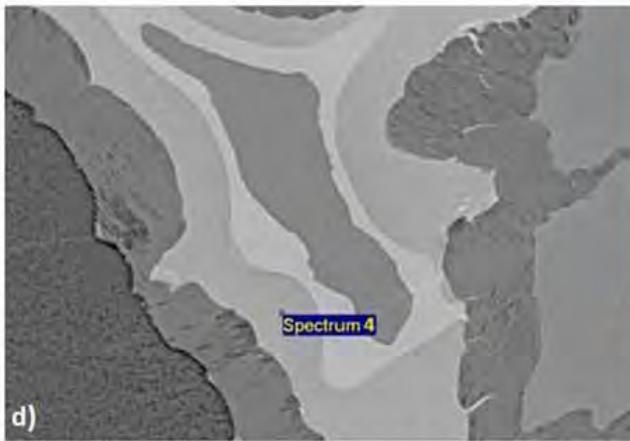
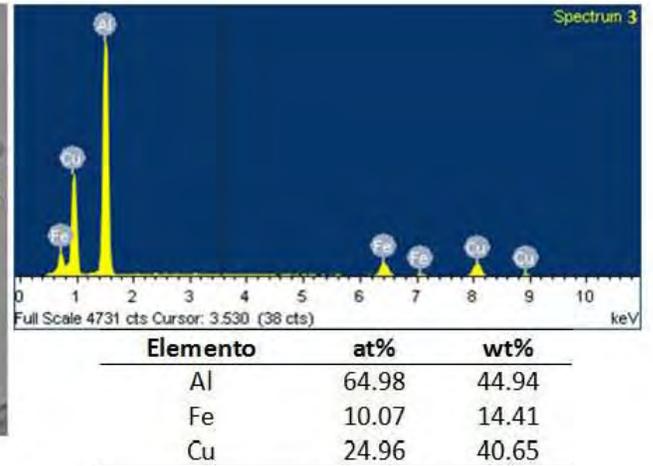
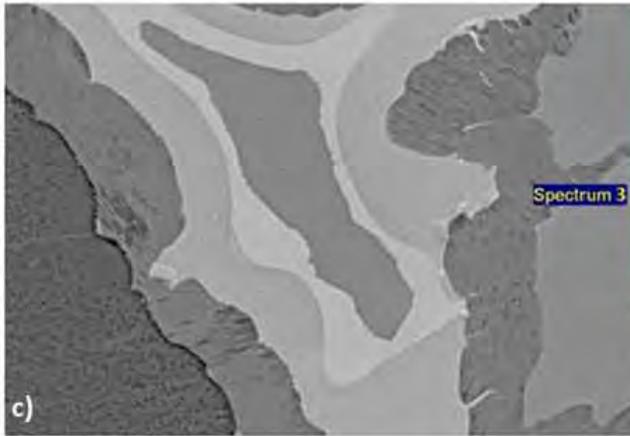
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia por Dispersión de Rayos X (EDS)

Estos análisis aportaron información importante durante la caracterización de la aleación en todas las condiciones. No solo fue posible tener una composición de las fases sino que también fue posible reconocer las fases por su morfología.

Adicionalmente se obtuvo la tendencia de solidificación a partir de un mapeo elemental.

A continuación se realizaron varios análisis EDS que permitieron identificar las fases de acuerdo a su composición química (Fig.27). En cada uno de estos de muestra una imagen, una tabla de composiciones en porcentajes atómicos y en peso.





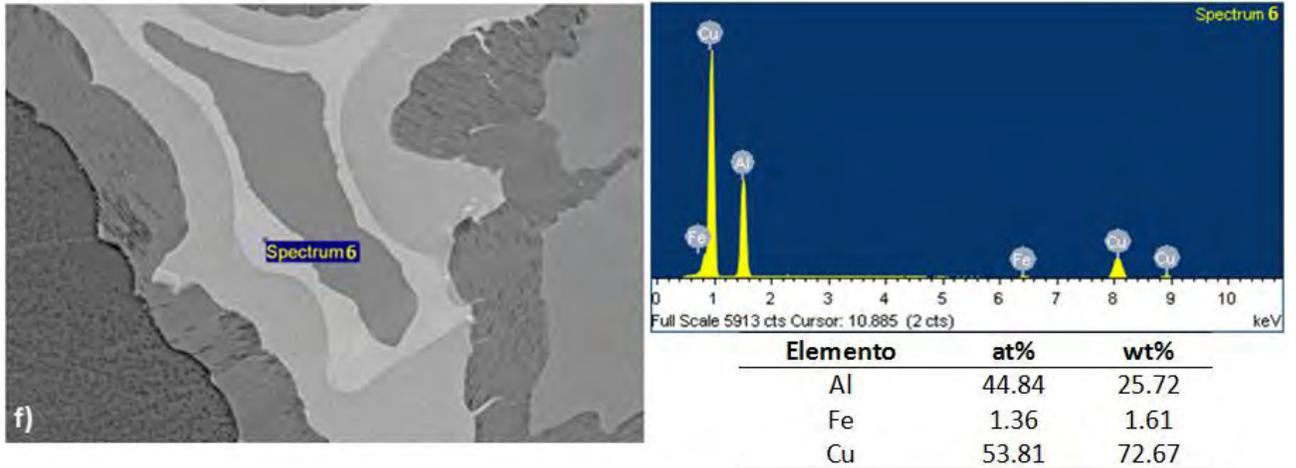


Fig. 27, Varios análisis EDS a las zonas identificadas así como los espectros y la composición para cada una de ellas.

Se identificó en el primer espectro (Fig.27a) que la composición corresponde a la fase λ -Al₁₃Fe₄. Esta fase se encontró en mayor abundancia en la aleación. La fase I-cosaedral fue identificada en el segundo espectro (Fig. 27b). En el tercer espectro se identificó a la fase ω -Al₇Cu₂Fe (Fig. 27c). Las tres fases anteriores poseen los niveles de hierro más elevados. De manera similar se identificaron tres fases más que corresponden a los espectros cuarto, quinto y sexto (Fig. 27d-f). Estas fases tienen un contenido de cobre más alto. De acuerdo a su posición se determinó que dichas fases pueden ser localizadas hacia el centro de la figura, esto nos muestra el orden que tuvieron durante la solidificación.

Localización y distribución de las Fases

De acuerdo con el diagrama de fases del sistema, las fases presentes son las que se muestran en la figura 28. Se incluyen también los valores en porcentajes atómicos y en peso obtenidos por EDS en la tabla 5.

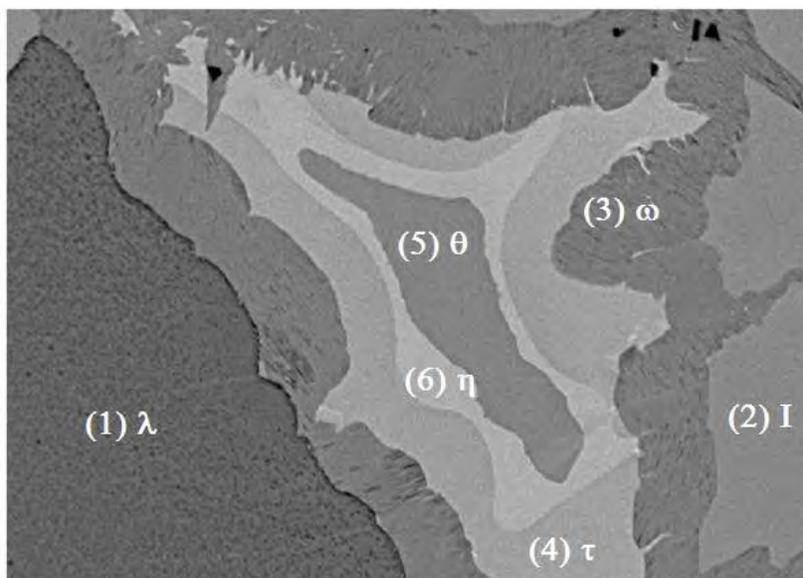


Fig. 28, Identificación de seis fases en la estructura de la aleación en condición de colada.

Los resultados de los EDS fueron vaciados y relacionados de manera que fuera posible establecer que fases se encontraron en la zona de análisis.

Tabla 5. Composiciones de las fases en la aleación de colada obtenidas por análisis puntuales EDS, el error experimental es del $\pm 0.2\%$.

Punto	Composición			Isoestructura
	at%		wt%	
1	Al _{71.40}	Cu _{5.06} Fe _{23.54}	Al _{54.08} Cu _{9.02} Fe _{36.90}	λ -Al ₁₃ Fe ₄
2	Al _{60.03}	Cu _{27.95} Fe _{12.02}	Al _{39.83} Cu _{43.67} Fe _{16.50}	I-icosaedral
3	Al _{64.98}	Cu _{24.96} Fe _{10.06}	Al _{44.94} Cu _{40.65} Fe _{14.41}	ω -Al ₇ Cu ₂ Fe
4	Al _{50.82}	Cu _{46.17} Fe _{3.01}	Al _{30.65} Cu _{65.58} Fe _{3.77}	τ -AlFe(Cu)
5	Al _{62.39}	Cu _{36.87} Fe _{0.74}	Al _{41.39} Cu _{57.60} Fe _{1.02}	θ -Al ₂ Cu
6	Al _{44.84}	Cu _{53.81} Fe _{1.36}	Al _{25.72} Cu _{72.67} Fe _{1.61}	η -AlCu(Fe)

En las imágenes correspondientes a los mapeos elementales se muestra una tendencia de color que varía según el contenido de cada elemento en la zona, indicando que existe mayor contenido de cierto elemento con un color más

brillante y un menor contenido con un tono más oscuro. La figura 29b corresponde al aluminio, se identifica que las regiones centrales tienen menor contenido en comparación con los extremos, esto coincide con las fases que tiene más cobre. Por otra parte se identificó que las fases con mayor contenido de hierro están localizadas en los extremos (Fig. 29c), lo que es congruente con la curva DTA que indica que estas fases poseen puntos de fusión más elevados. Finalmente la figura 29d presenta las región de predominancia de las fases ricas en cobre, mismas que se ubican al centro de la zona de estudio.

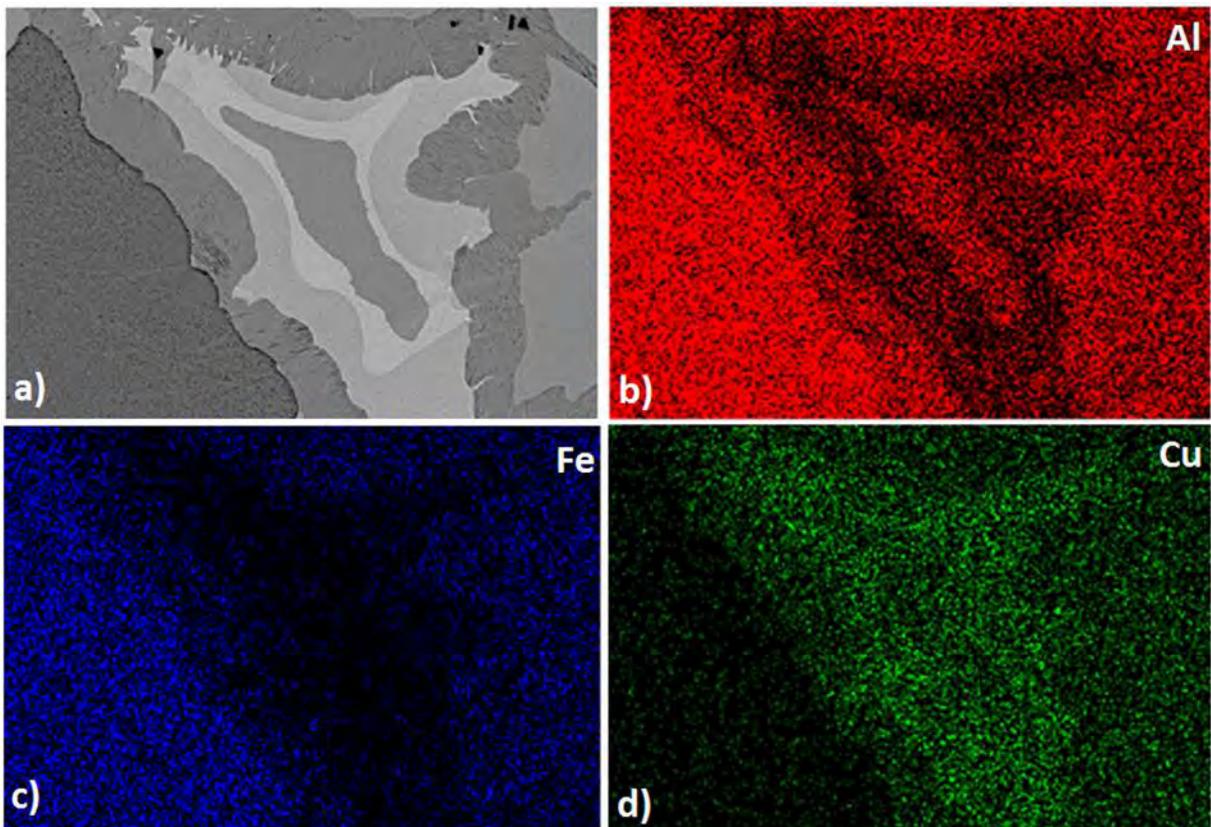


Fig. 29, Región representativa donde se muestran seis fases distintas (30a). Se muestra un mapeo elemental de la misma zona donde se identificaron las distribuciones elementales (30b-d).

Reacciones presentes en el sistema Al-Cu-Fe

Lo que ocurre con esta aleación es que durante una etapa de solidificación, existen tres fases en equilibrio, una de ellas es una fase líquida rica en cobre, que

al solidificar va formando las distintas fases de bajo punto de fusión, dichas fases corresponden con las fases ricas en cobre. En la figura 30, se muestra un esquema de reacción donde se identifican las distintas reacciones que se llevan a cabo en el sistema a diferentes temperaturas. En este esquema se localiza una reacción peritética a 725°C aproximadamente, esta reacción fue encontrada más adelante como fundamental para la formación de la porosidad.

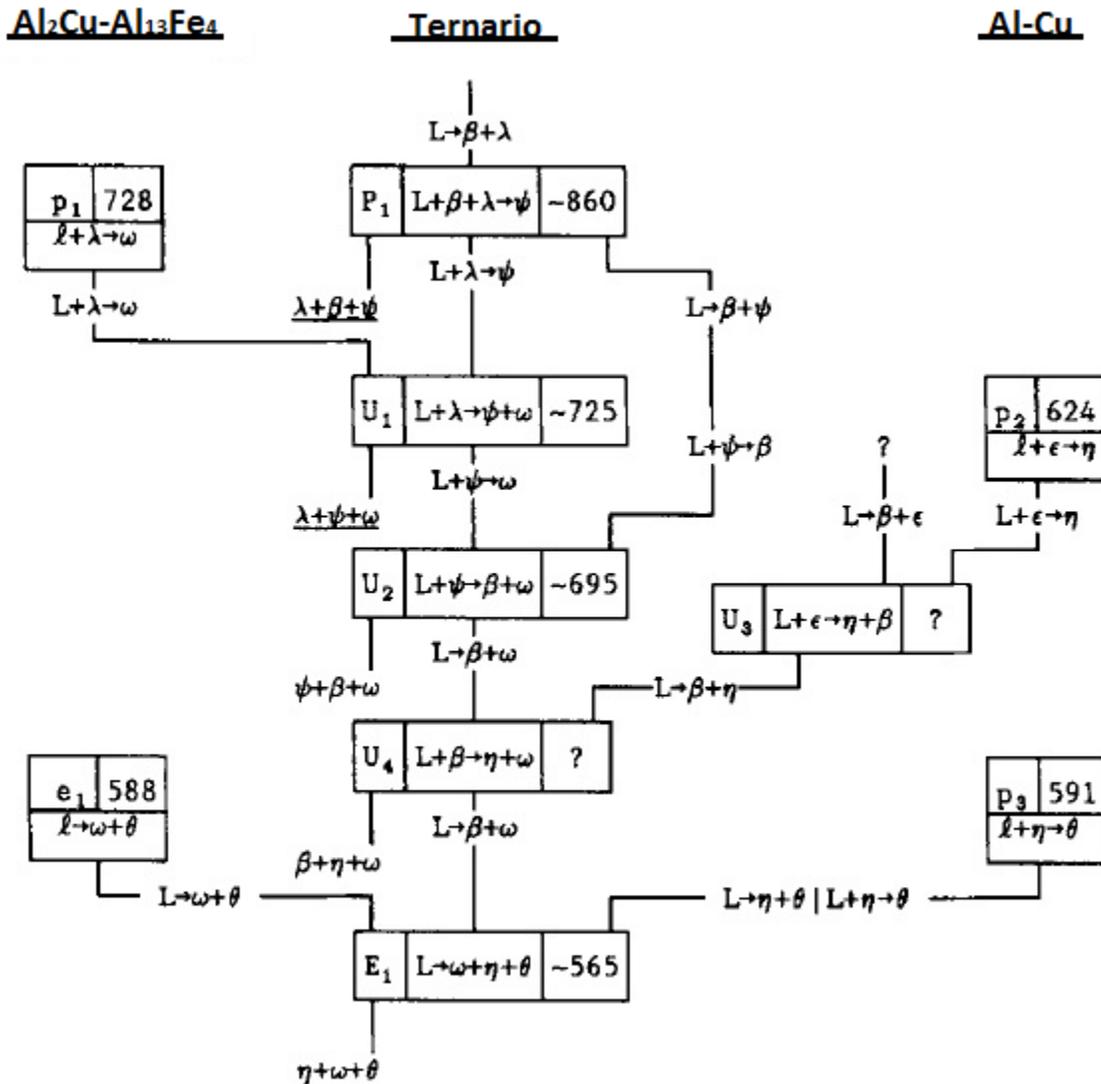


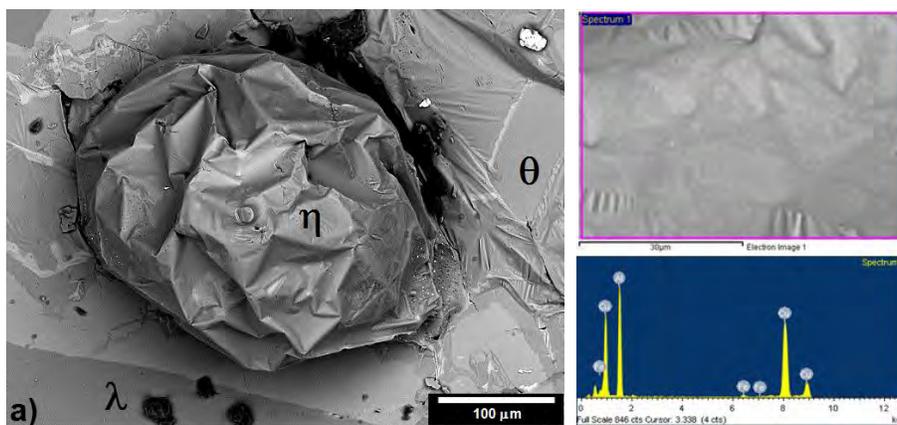
Fig. 30, Diagrama de reacciones a diferentes temperaturas del sistema de aleación Al-Cu-Fe. [15]

Tratamientos Térmicos

El tratamiento térmico a 750°C causó un efecto inmediato en las transformaciones de fase desde tiempos cortos. Después de tres minutos de tratamiento pequeñas gotas de líquido sobre la superficie así como el inicio de la fusión de la zona más próxima a la gota (Fig. 31a). Estos primeros eventos de fusión propiciaron la formación de la porosidad que se observa al fondo de la gota y en la zona parcialmente fundida de los alrededores. De acuerdo a análisis EDS, la composición de las gotas líquidas y de la zona parcialmente fundida fue $\text{Al}_{46.15}\text{Cu}_{53.29}\text{Fe}_{0.56}$ y $\text{Al}_{64.51}\text{Cu}_{34.96}\text{Fe}_{0.63}$ (at%) que corresponde a la composición de las fases $\eta\text{-AlCu(Fe)}$ y $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$, respectivamente. Estos primeros eventos de fusión son consistentes con los resultados obtenidos por DTA.

Después de diez minutos de tratamiento térmico la muestra formó una mayor cantidad de fase líquida como consecuencia de la homogenización del calor. A partir de esto se encontró que los poros generados en la muestra después del enfriamiento son producto del efecto del transporte atómico alentado por la fase líquida de las fases fundidas hacia las fases sólidas vecinas causando disoluciones y transformaciones de fases, dichos eventos se indican con flechas en la figura 31b.

Los análisis EDS realizados en la zona de reacción sugieren una reacción peritética entre la fase líquida y la fase $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ para formar la fase $\omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$.



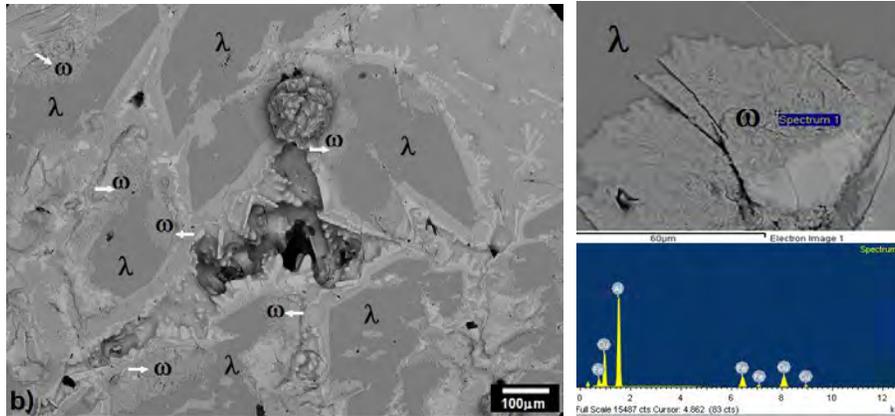


Fig. 28, Micrografías de la aleación después del tratamiento térmico a 750°C para tiempos de tres minutos (a) y diez minutos (b).

La microestructura posterior a los tratamientos fue modificándose según el tiempo de tratamiento, la desaparición o la disminución de algunas fases fue identificada por micrografías EDS de las muestras. No se sometió a difracción de rayos X esta muestra ya que las fases son muy similares a las de la aleación en condición de colada por lo que no existiría una diferencia significativa.

Análisis XRD a las muestras después de los tratamientos térmicos

El siguiente patrón de difracción de rayos X muestra las fases identificadas en la aleación posterior a los distintos tratamientos térmicos (Fig. 32). El difractograma de la muestra (a) que fue tratada durante tres horas a 750°C, está constituida por los picos de las fases λ -Al₁₃Fe₄, I-icosaedral, ω -Al₇Cu₂Fe y θ -Al₂Cu. La muestra tratada a 750°C por un periodo de tiempo de seis horas se constituye por las fases I-icosaedral, λ -Al₁₃Fe₄, θ -Al₂Cu y ω -Al₇Cu₂Fe. La fase η -AlCu(Fe) no fue detectada.

El difractograma de la muestra tratada a 900°C por seis horas, está conformada por tres fases, λ -Al₁₃Fe₄, I-icosaedral y ω -Al₇Cu₂Fe. Las fases θ -Al₂Cu y η -AlCu(Fe) no se detectaron para estas condiciones de tratamiento térmico.

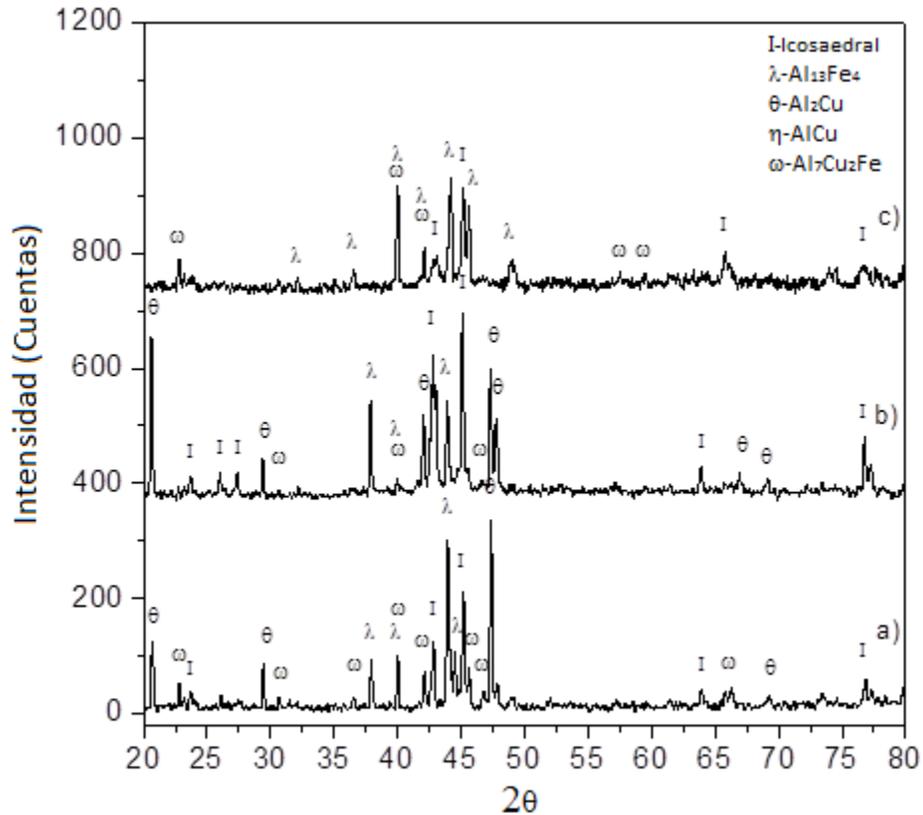


Fig. 29, Difractogramas de la aleación para las diferentes condiciones de tratamiento térmico, 750°C durante tres horas (32a), 750°C por seis horas (32b), finalmente, 900°C por seis horas (32c).

Análisis EDS a muestras tratadas a 750°C por tres horas.

Los siguientes análisis EDS fueron realizados para la muestra tratada térmicamente durante tres horas a una temperatura de 750°C, en la figura 33 se muestran algunos de los resultados más importantes.

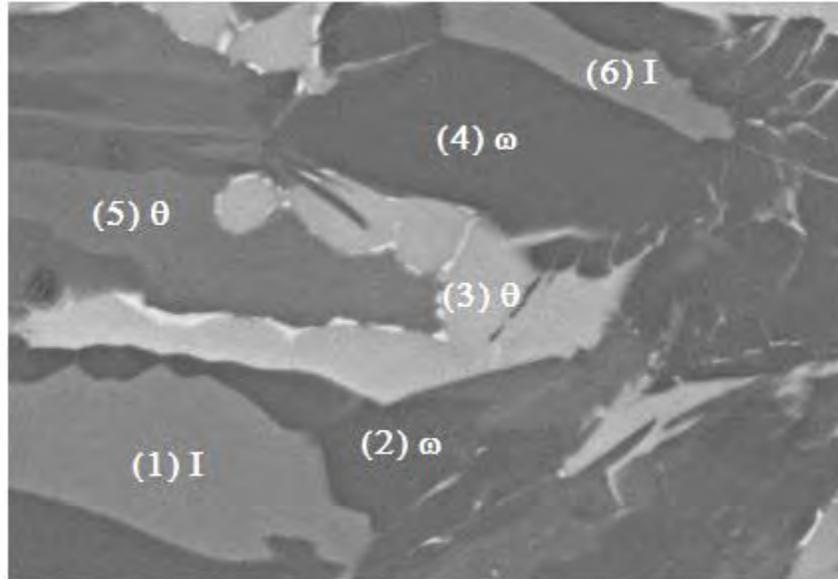


Fig. 30, Múltiples análisis EDS realizados a la muestra después del tratamiento térmico a 750°C y tres horas.

En los resultados de los análisis puntuales (Fig. 33) de la muestra que se sometió al tratamiento térmico a 750°C durante tres horas se identificó mayor presencia de las fases I-icosaedrales y ω -Al₇Cu₂Fe lo que coincide con las tendencias esperadas. Sin embargo, existe la fase θ -Al₂Cu, aunque en menor proporción, pero prevalece, por lo que se infiere que existen posibilidades de seguir transformando para dar lugar a más fase I-icosaedrales.

En la siguiente tabla se reportan las composiciones porcentuales atómicas y en peso para la muestra después de tratamiento térmico.

Tabla 6 Análisis EDS después del tratamiento térmico de tres horas a 750°C. Resultados reportados en porcentajes en peso y atómicos. Error experimental 0.2

Punto	Composición		Isoestructura
	at%	wt%	
1	Al _{67.25} Cu _{21.06} Fe _{11.70}	Al _{47.68} Cu _{35.16} Fe _{17.16}	I-icosaedral
2	Al _{71.64} Cu _{18.69} Fe _{9.66}	Al _{52.81} Cu _{32.45} Fe _{14.74}	ω -Al ₇ Cu ₂ Fe
3	Al _{59.79} Cu _{38.06} Fe _{2.15}	Al _{38.86} Cu _{58.25} Fe _{2.89}	θ -Al ₂ Cu
4	Al _{71.72} Cu _{18.59} Fe _{9.69}	Al _{52.91} Cu _{32.30} Fe _{14.80}	ω -Al ₇ Cu ₂ Fe
5	Al _{69.39} Cu _{29.88} Fe _{0.74}	Al _{49.12} Cu _{49.80} Fe _{1.08}	θ -Al ₂ Cu
6	Al _{67.70} Cu _{20.93} Fe _{11.37}	Al _{48.18} Cu _{35.07} Fe _{16.75}	I-icosaedral

Análisis EDS a muestras tratadas a 750°C por seis horas.

A continuación se presentan los resultados correspondientes de la muestra tratada térmicamente a 750°C durante seis horas. Se incluyen los resultados de los EDS realizados a zonas representativas de la muestra (Fig. 34).

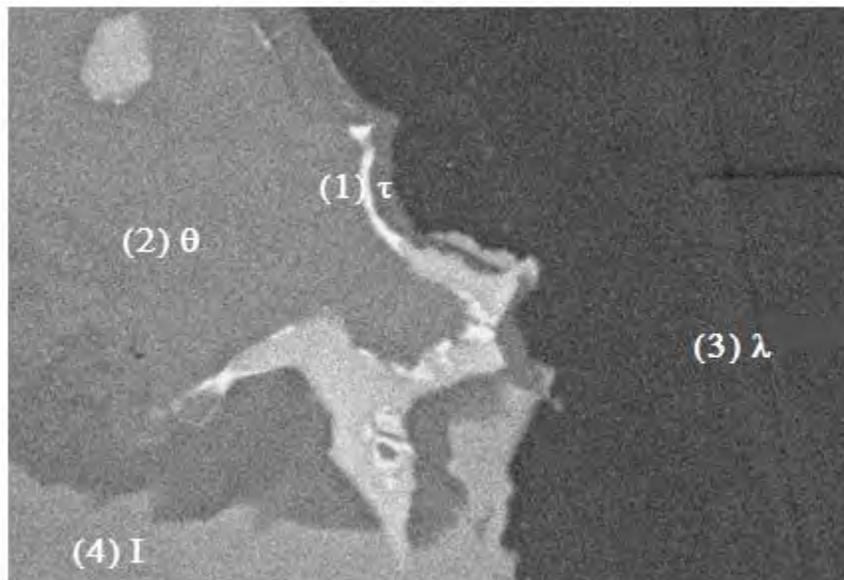


Fig. 31, Múltiples análisis EDS realizados posteriormente al tratamiento térmico a 750°C y seis horas.

Las muestras sometidas a los tratamientos térmicos están compuestas por varias fases. Gracias a los análisis puntuales EDS (Fig. 34), se pudieron identificar las fases principales que componen la estructura metálica de las muestras.

Tabla 7 Composiciones obtenidas por análisis puntuales EDS después del tratamiento térmico a 750°C durante seis horas.

Punto	Composición			Estequiometría
	at%		wt%	
1	Al _{65.09}	Cu _{30.59} Fe _{4.33}	Al _{44.56} Cu _{49.31} Fe _{6.13}	τ-AlFe(Cu)
2	Al _{68.82}	Cu _{30.25} Fe _{0.92}	Al _{48.47} Cu _{50.18} Fe _{1.34}	θ-Al ₂ Cu
3	Al _{75.31}	Cu _{4.81} Fe _{19.88}	Al _{58.94} Cu _{8.87} Fe _{32.20}	λ-Al ₁₃ Fe ₄
4	Al _{66.51}	Cu _{20.83} Fe _{12.66}	Al _{46.92} Cu _{34.60} Fe _{18.48}	I-icosaedral

En la tabla 7 se reportan las fases encontradas por los EDS, existen trazas de la fase τ-AlFe(Cu) así como fase θ-Al₂Cu. La presencia de estas fases ricas en cobre indica que a esta temperatura el líquido no reacciona completamente y que por lo tanto se requiere modificar las condiciones del tratamiento térmico.

Estructura metálica resultante después de los tratamientos térmicos

La estructura de las muestras tratadas térmicamente por periodos de tiempo mayores mostró cambios significativos tanto en el tamaño de los poros como en la presencia y distribución de las fases.

Se puede observar en la figura 35, que además de los macro poros formados en la superficie, poros de tamaño similar fueron generados en el interior las muestras. Esta característica se le conoce como interconexión de poros, la cual es de suma importancia en la formación de las espumas metálicas. La estructura metálica de la muestra tratada térmicamente durante tres horas a una temperatura de 750°C se conformó principalmente de las fases I-icosaedral, ω-Al₇Cu₂Fe, λ-Al₁₃Fe₄ y θ-Al₂Cu (Fig. 35a). De manera similar la muestra tratada por seis horas a la misma temperatura, mostró un incremento en el tamaño de los poros (Fig. 35b). Se detectaron las mismas fases I-icosaedral, ω-Al₇Cu₂Fe, λ-Al₁₃Fe₄ y θ-Al₂Cu en proporciones diferentes. Finalmente la muestra tratada a 900°C por seis horas

(Fig. 35c) presentó el mayor tamaño de poros y la presencia de tres fases principalmente; I-icosaedral, ω -Al₇Cu₂Fe, λ -Al₁₃Fe₄.

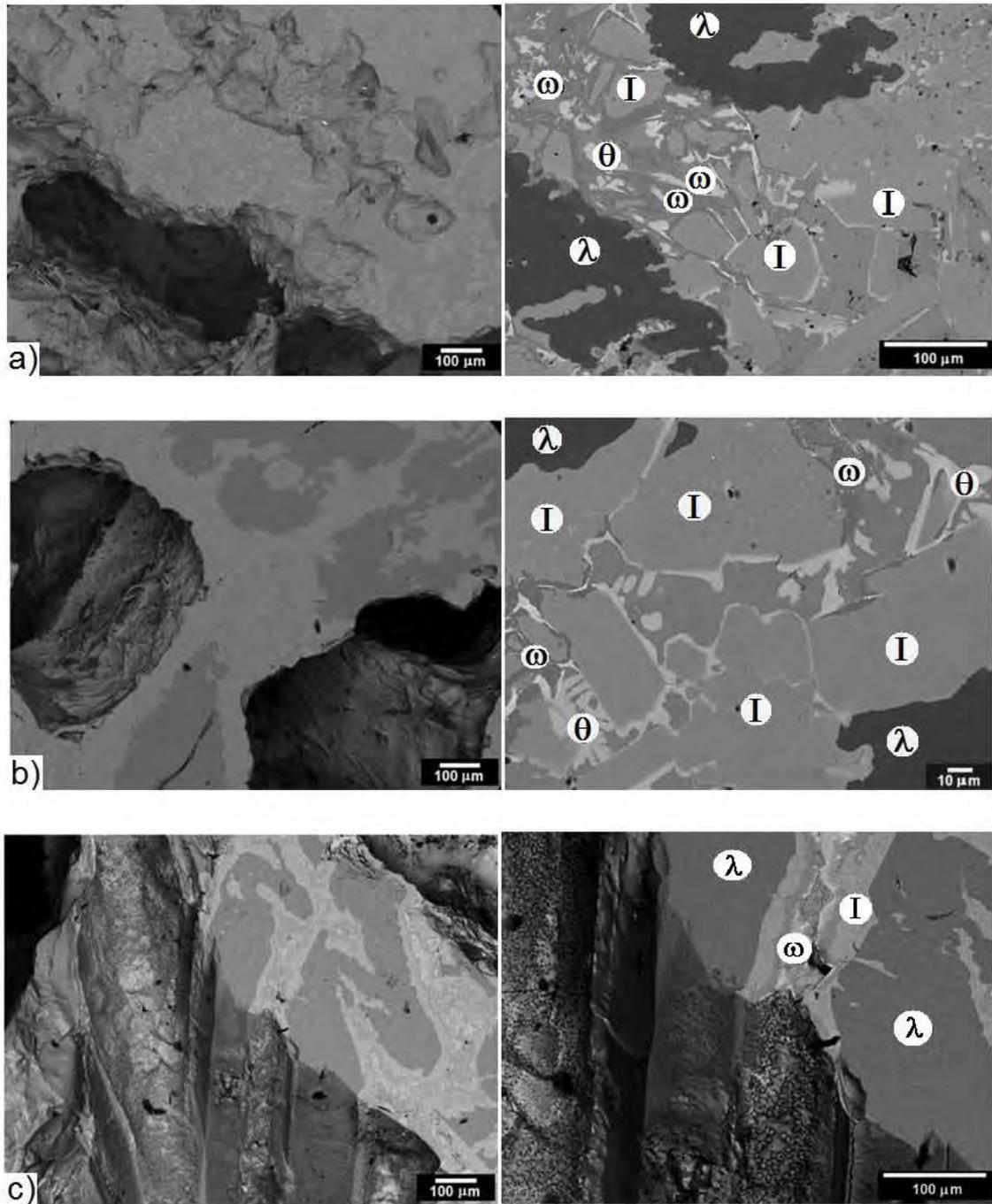


Fig. 32, Estructura metálica de la macro porosidad (lado izquierdo) y microestructura (lado derecho) de la aleación a: (a) tres horas a 750°C, (b) seis horas a 750°C y (c) seis horas a 900°C.

Después de los tratamientos térmicos se encontró que algunas fases desaparecen, principalmente las de alto contenido de cobre, que para este sistema son las que poseen puntos de fusión más bajos. La estructura metálica se forma principalmente por las fases λ -Al₁₃Fe₄, ω -Al₇Cu₂Fe, I-icosaedral y θ -Al₂Cu. Sin embargo aún se pudieron encontrar algunas trazas pertenecientes a otras fases.

Formación de la porosidad

Como resultado de los tratamientos térmicos se obtuvieron macro poros. La formación de estos así como su distribución en las muestras están ligadas principalmente a una reacción de tipo peritética. Existe una fase líquida que se conforma de todas las fases de bajo punto de fusión, esto se sabe a partir de la curva DTA. La fase líquida en contacto con la fase λ -Al₁₃Fe₄ promueve una difusión de átomos de cobre y hierro buscando formar la fase ω -Al₇Cu₂Fe. Durante la solidificación se dan ciertas contracciones en las zonas de reacción como resultado de la redistribución atómica y la pérdida de calor. De acuerdo al diagrama de reacciones citado anteriormente, esta reacción ocurre a 728°C. Por otra parte a mayor temperatura se da una reacción de naturaleza similar pero que promueve la fase I-icosaedral, esta reacción toma lugar a 860°C. La figura 36, muestra los cambios producidos e identificados después de los tratamientos térmicos a 750°C por tres horas (Figs.36a-b), seis horas (Figs.36c-d) y a 900°C por seis horas (Figs.36e-f)

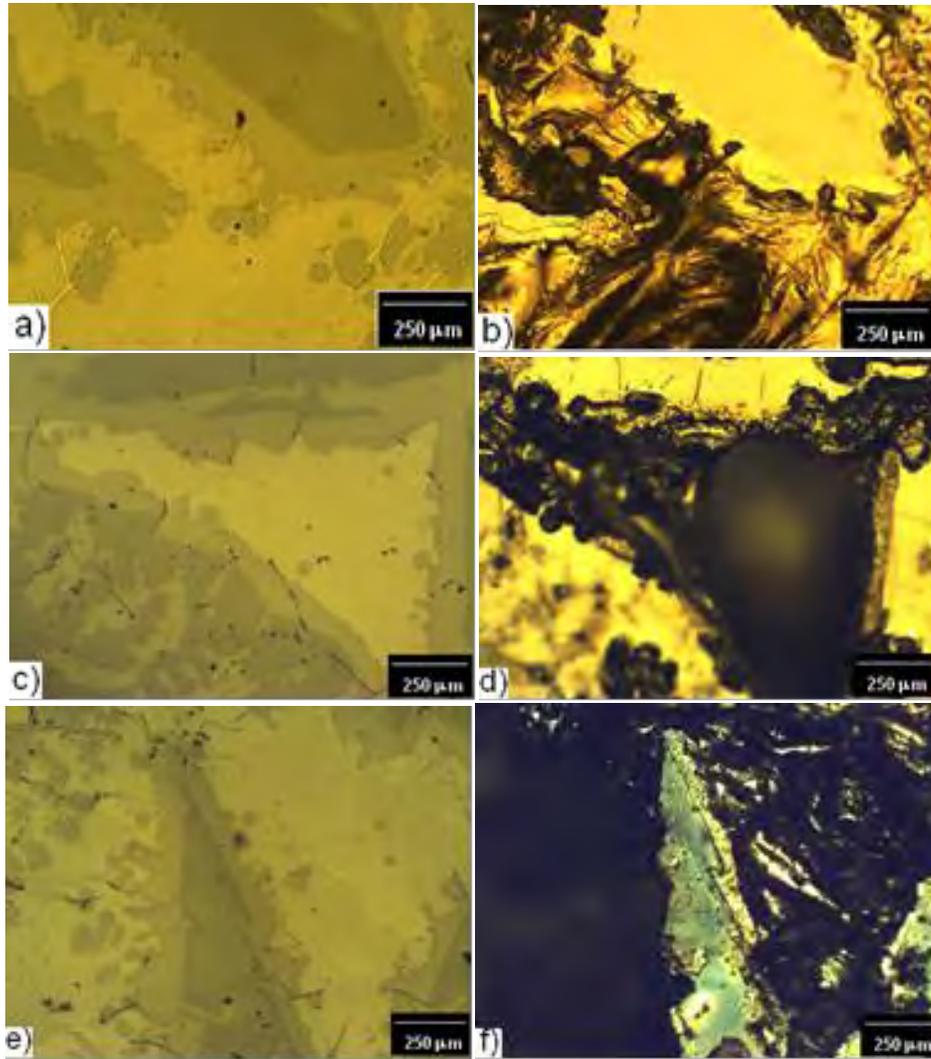


Fig. 33, Serie de imágenes tomadas con microscopio óptico de zonas antes y después de los tratamientos térmicos: (a) 750°C por tres horas, (b) 750°C por seis horas y (c) 900°C por seis horas.

Además de las imágenes obtenidas por microscopía óptica se aprovechó la capacidad del microscopio electrónico de barrido para realizar estas imágenes de electrones retro dispersados. La técnica de las micrografías de la figura 37 permite observar de una manera más detallada la topografía de la aleación, así como la profundidad y la posible interconexión de los poros.

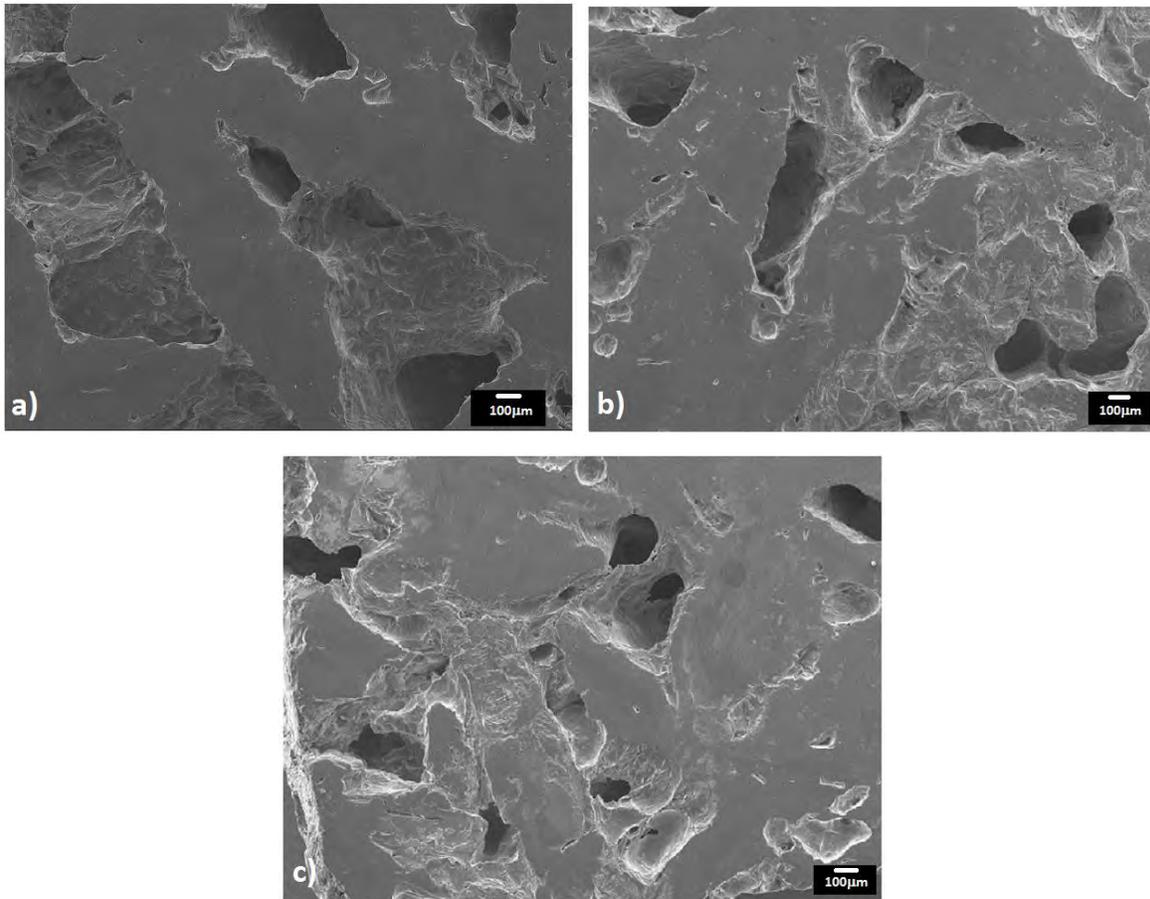


Fig. 34, Imágenes de electrones retro dispersados de los poros para (a) tres horas a 750°C, (b) seis horas a 750°C y (c) seis horas a 900°C.

Cuantificación de la porosidad

Para cuantificar la macro porosidad de las muestras obtenida después de los tratamientos térmicos se utilizó un software de análisis de imagen (Carnoy Win). Varias imágenes fueron realizadas a bajos aumentos para obtener así una mejor perspectiva de la porosidad (Fig.38).

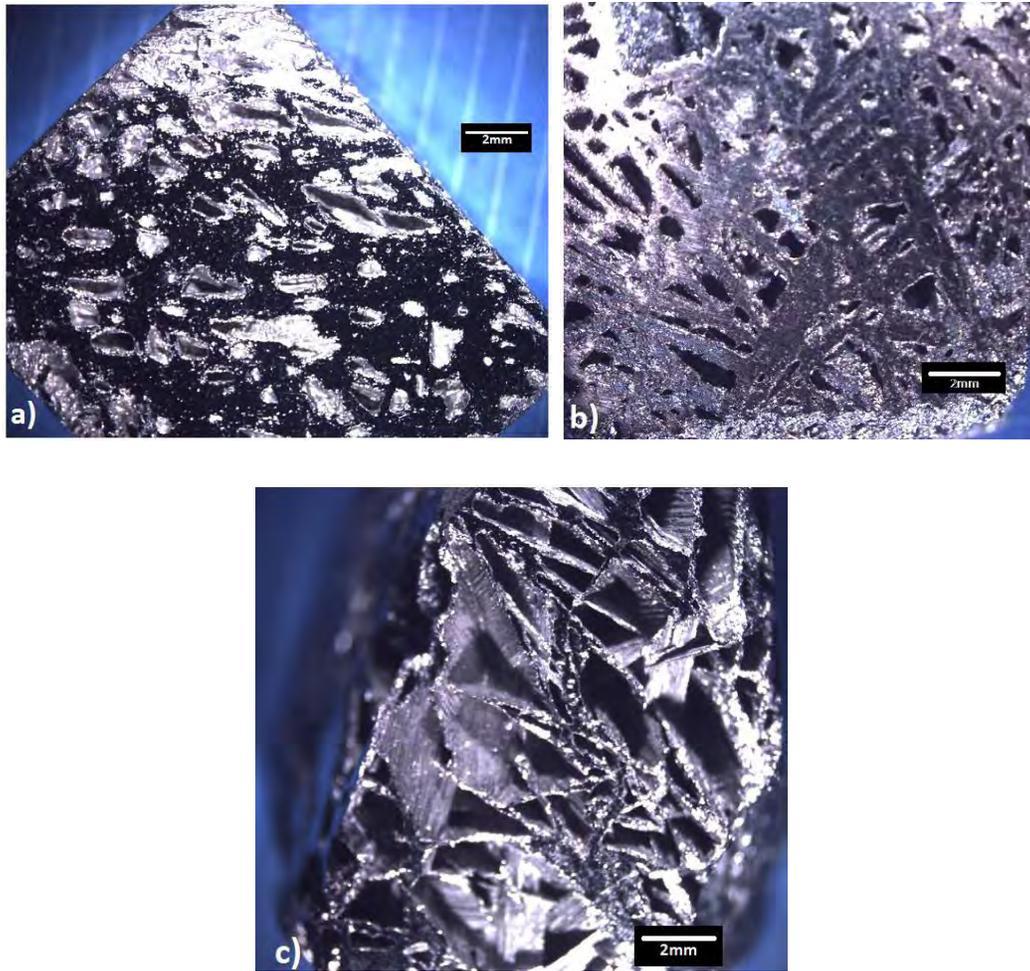


Fig. 35, Diferentes tamaños y formas de poros obtenidos después de los tratamientos térmicos. Primera condición, tres horas y 750°C (a). Segunda condición, seis horas 750°C (b). Finalmente, seis horas 900°C (c).

Después de tres horas de tratamiento térmico la muestra está formada por macro poros de morfología triangular o tetragonal (Fig.38a). Esta morfología se puede atribuir al arreglo resultante de las fases λ -Al₁₃Fe₄ e I-icosaedral que se formaron inicialmente.

La macro porosidad obtenida posteriormente al tratamiento térmico a 750°C y seis horas (Fig.38b) es similar en morfología a la obtenida para la condición anterior, sin embargo, estos macro poros presentan mayor profundidad y tamaños más grandes. Se logró cuantificar que el incremento promedio de poros fue del 15% comparado con la muestra anterior.

Cuando la temperatura se incrementó hasta 900°C durante seis horas de tratamiento térmico, la macro porosidad se incrementó considerablemente (Fig. 38c). La morfología de los macro porosidad se hizo más grande y profunda en comparación con las muestras de las figuras anteriores (a,b). La tabla 8 muestra las dimensiones promedio de los macro poros obtenidos en las muestras después de los tratamientos térmicos. Se puede observar que al incrementar tanto el tiempo como la temperatura, el tamaño de poro también se incrementa. La muestra tratada a 900°C por seis horas alcanzó un tamaño de poro de hasta 1.31 mm². Estos tamaños de macro porosidad pueden ser atribuidos al incremento de la temperatura que promueve la formación de la fase líquida así como al aumento en el tiempo de permanencia que permite que las transformaciones de fases tengan lugar por más tiempo.

La porosidad promedio reportada en otros trabajos para las aleaciones Al-Cu-Fe se encuentra alrededor de 30-300µm con un porcentaje total de porosidad cercano a al 25 y 30%. La porosidad generada en este trabajo sobrepasa toda la información reportada en la literatura [16, 17].

La porosidad obtenida se podría considerar como intrínseca, ya que esta no fue resultado de la reacción de una sustancia externa o de la sustitución de un material de sacrificio. De acuerdo a la clasificación reportada por Zdravkov y colaboradores [18], las muestras presentan poros cerrados, localizados en la parte más interna de los lingotes. Se identificaron poros abiertos visibles en la superficie de cada muestra y también poros abiertos con un solo fin a través de los poros.

De las mediciones experimentales de la densidad utilizando el método de Arquímedes fue posible determinar el porcentaje de porosidad de las espumas (Tabla 8). La densidad teórica y la densidad experimental (sin porosidad) fue aproximadamente de 4.3 g/cm³.

De acuerdo a los resultados obtenidos se encontró que la macro porosidad es dependiente de la relación tan fuerte que existe entre la microestructura de colada y las condiciones de tratamiento térmico. El incremento en los tiempos de

tratamiento térmico, así como en la temperatura de los mismos causó un descenso en la densidad y un incremento en la macro porosidad.

La densidad alcanzada para la muestra que fue sometida a las condiciones de 900°C y seis horas fue de 1.71g/cm³, con la cual se alcanzó un 65% de porosidad.

Tabla 8 Datos obtenidos experimentalmente de tamaño de poro, porosidad (%) y densidad.

Muestra	Tamaño de poro Área promedio (mm²)	Porosidad %	Densidad g/cm³
Colada	-----	-----	4.3
1) 3 hrs-750°C	0.6	40	2.57
2) 6 hrs-750°C	0.9	55	1.93
3) 6 hrs-900°C	1.3	65	1.5

CONCLUSIÓN

Los tratamientos térmicos promueven la formación de la porosidad, al incrementar la temperatura y el tiempo se lograron poros de mayor tamaño y en mayor distribución sobre las piezas. Se encontró como causante de la porosidad la reacción peritética que se da entre el líquido y la fase $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ para formar, según sea el rango de temperatura, la fase $\omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ o I-icosaedral.

El tipo de poro se clasificó como macro poro debido a que supera los tamaños reportados en trabajos relacionados con la caracterización de la porosidad en espumas metálicas. La morfología de los poros es de tipo triangular o tetragonal por su similitud a estas geometrías. Así mismo se observó que el tamaño aumentaba en relación con el tratamiento térmico más prolongado. Se superaron los parámetros reportados en la literatura dados para la clasificación de macro poros.

En relación con la densidad se encontró por las mediciones realizadas que disminuyó considerablemente con respecto a la muestra sin porosidades. Finalmente, se designa al fenómeno de formación de la porosidad como intrínseco de este sistema de aleación bajo estas condiciones de composición y de morfología de colada.

REFERENCIAS

- [1] John D. Currey, The structure and mechanics of bone, *Journal of Materials Science*, 47(2012)41–54, 47-48.
- [2] H. P. Degischer (ed), B. Kriszt (ed), *Handbook of Cellular Metals: Production, Processing, Applications*, WILEY-VCH, 2002.
- [3] J. A. Gutiérrez-Vázquez, J. Oñoro, Espumas de aluminio. Fabricación, propiedades y aplicaciones, *Revista de Metalurgia*, 44 (2008) 457-458.
- [4] M.F. Ashby, A.G. Evans, N.A. Fleck, L.J. Gibson, J.W. Hutchinson and H.N.G. Wadley, *Metal Foams: A Design Guide*, Butterworth-Heinemann, United States, (2000).
- [5] John Banhart, Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams, *Progress in Materials Science* 46 (2001)609-622.
- [6] Borislav D. Zdravkov, Jirí J. Cermárk, Martin Sefara, Josef Janku, Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective, *Central Europea Journal of Chemistry* (2007)385-387.
- [7] V. Raghavan, Al-Cu-Fe (Aluminum-Copper-Iron), , *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 26 (2005), 61-62.
- [8] Frank W. Gayle, Alexander J. Shapiro, Francis S. Biancaniello, William J. Boettinger, The Al-Cu-Fe Phase Diagram: 0 to 25 At. Pct Fe and 50 to 75 At. Pct Al Equilibria Involving the Icosahedral Phase, *Metallurgical Transactions*, 23(1992)2410-2416.
- [9] M. Gogebakana, B. Avara, M. Tarakcib, Microstructures and mechanical properties of conventionally solidified $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, (2010)1-4.
- [10] Dov Levine, Paul J. Steinhardt, Quasicrystals. I. Definition and structure, *Physical Review*, 34(1984)596-597.

- [11] Joshep I. Goldstein, Charles E. Lyman, Dale E. Newbury, Eric Lifshin, Patrick Echlin, Linda Sawyer, David C. Joy, Joseph R. Michael, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Kluwer Academic/Plenum Publishers, United States, 2003.
- [12] Joshep I. Goldstein, Charles E. Lyman, Dale E. Newbury, Eric Lifshin, Patrick Echlin, Linda Sawyer, David C. Joy, Joseph R. Michael, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Kluwer Academic/Plenum Publishers, United States, 2003.
- [13].B. Grushko, R. Wittenberg, D. Holland-Moritz, Journal of Materials Research, Solidification of Al-Cu-Fe alloys forming icosahedral phase, 11(1996)2177-2180.
- [14] M. Gogebakan, B. Avar, M. Tarakci, Microstructures and mechanical properties of conventionally solidified Al₆₃Cu₂₅Fe₁₂ alloy, Journal of Alloys and Compounds, (2010)1-4.
- [15] Frank W. Gayle, Alexander J. Shapiro, Francis S. Biancaniello, William J. Boettinger, The Al-Cu-Fe Phase Diagram: 0 to 25 At. Pct Fe and 50 to 75 At. Pct Al Equilibria Involving the Icosahedral Phase, Metallurgical Transactions, 23(1992)2416-2417.
- [16] G. S. Song, S. H. Kim, W. T. Kim, D. H. Kim, Fracture mode for self-fragmentation of carbon contaminated icosahedral Al-Cu-Fe quasicrystalline phase, Journal of Materials Science Letters, 20(2001)1281–1284.
- [17] M.A. Suárez, R. Esquivel, J. Alcántara, H. Dorantes, J.F. Chávez, Attainment of quasicrystalline phase in Al-Cu-Fe alloy via melting and mechanical alloying, Journal of Materials Research 62(2012)917-923.
- [18] Borislav D. Zdravkov, Jirí J. Cermárk, Martin Sefara, Josef Janku, Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective, Central Europea Journal of Chemistry (2007)385-395.