

Fabricación y caracterización de materiales compuestos de matriz metálica Al-Cu y Al-Mg reforzados con partículas de TiC

A. Contreras

*Instituto Mexicano del Petróleo, Programa de Investigación y Desarrollo de Ductos
Eje Central Lázaro Cárdenas # 152, San Bartolo Atepehuacan, 07730,
México D.F., Tel. 01(55)9175-6414, Fax: (55)9175-6429
e-mail: acontrer@imp.mx*

E. Bedolla

*Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, U.M.S.N.H.,
Apartado Postal 52B, Morelia, Mich., 58000, México*

Recibido el 5 de noviembre de 2003; aceptado el 23 de marzo de 2004

En este trabajo se llevaron a cabo la fabricación y la caracterización de materiales compuestos de matriz metálica de Al-Cu y Al-Mg reforzados con partículas de TiC. Se infiltraron preformados con 56 % de densificación por la técnica de infiltración por capilaridad sin presión externa. Las infiltraciones de las aleaciones de aluminio se realizaron en un analizador termogravimétrico (TGA) variando el contenido de Cu y Mg, comparado con la infiltración de aluminio puro. La velocidad de infiltración en las aleaciones AlMg_x se incrementa al incrementar el contenido de Mg. Por el contrario, la velocidad de infiltración de aleaciones AlCu_x fue mayor al decrecer el contenido de cobre. La velocidad de infiltración se incrementó con la temperatura para ambos sistemas. Comparando la velocidad de infiltración en ambos sistemas a 900°C, la velocidad de infiltración fue mayor para las aleaciones AlCu_x que para las aleaciones AlMg_x, siendo mayor la velocidad de infiltración para el Mg puro que para las aleaciones AlMg_x, pero nunca fue mayor que la velocidad de infiltración del Al puro. Estudios de difracción de rayos X en los compuestos AlCu_x/TiC revelan la formación de la fase CuAl₂, incrementándose la cantidad de esta fase a medida que el contenido de cobre se incrementa. Para los compuestos AlMg_x/TiC no se detectó la formación de nuevas fases.

Descriptores: Compositos; TiC; aleaciones Al-Mg; aleaciones Al-Cu; infiltración.

The pressureless melt infiltration of Al-Cu and Al-Mg 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 and were carried out in a thermogravimetric analyzer. 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. For both systems 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 pure Al. 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, no reaction phase was detected.

Keywords: Composites; TiC; Al-Mg alloys; Al-Cu alloys; infiltration.

PACS: 81.05.Mh; Ni; Pj; Qk

1. Introducción

Los compuestos de matriz metálica (MMC's) reforzados con partículas cerámicas ofrecen una alta resistencia y módulo 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 para 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 [1].

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 [2,3]. El aluminio y sus aleaciones han sido los metales más comu-

nes 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 [4,5]. En particular los compuestos AlCu_x/TiC proveen una combinación favorable de propiedades mecánicas y eléctricas [6]. Por otro lado, los compuestos AlMg_x/TiC resultan ser materiales muy ligeros, además el Mg no forma carburos estables, por lo tanto el TiC es estable en Mg puro.

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 usó la infiltración por capilaridad sin presión para la fabricación de materiales compuestos de matriz metálica 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 y algunas propiedades mecánicas.

2. Procedimiento experimental

2.1. Materiales

El material de refuerzo empleado en la fabricación de los materiales compuestos fue polvo de TiC (H.C. Starck, grade c.a.s.), el cual fue analizado a través de microscopia electrónica de barrido (MEB) para observar su morfología. A estos polvos se les evaluó el área superficial específica por medio de la técnica BET (Brunauer, Emmett y Teller)[8,9], así como el tamaño y distribución del tamaño de partícula usando un analizador centrífugo (HORIBA CAPA-300). El material usado como matriz fueron aleaciones binarias de Al-Cu (1, 4, 8, 20 y 33 wt. %) y Al-Mg (1, 4, 8 y 20 wt. %) tomando como referencia aluminio de pureza comercial para determinar el efecto de los elementos aleantes.

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 %).

2.2. Infiltración

Para llevar a cabo el estudio cinético de infiltración se partió de los polvos de TiC, típicamente 18.5 gr fueron prensados uni-axialmente con una presión aplicada de 8 Mpa, obteniendo preformados en verde con dimensiones aproximadas de $6.5 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$. Posteriormente 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 (ASTM 373).

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. El arreglo del sistema experimental empleado es el mostrado en la Fig. 1, y está integrado básicamente por una balanza, un horno de tubo, un sistema de vacío y una unidad de adquisición de datos. 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.

Secciones de los preformados sinterizados parcialmente, así como también de los preformados infiltrados, fueron observadas por MEB. Muestras de los materiales compuestos con diferentes contenidos de Cu y Mg fueron observadas por medio de difracción de rayos X. Además, se les evaluó la du-

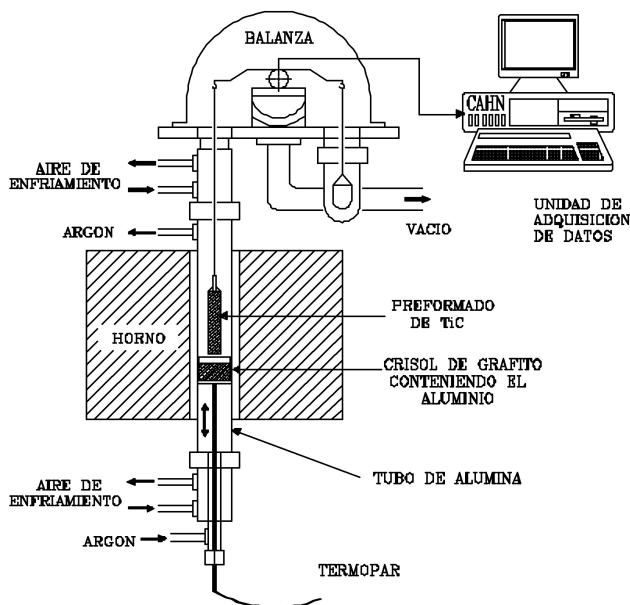


FIGURA 1. Sistema experimental empleado para realizar la infiltración.

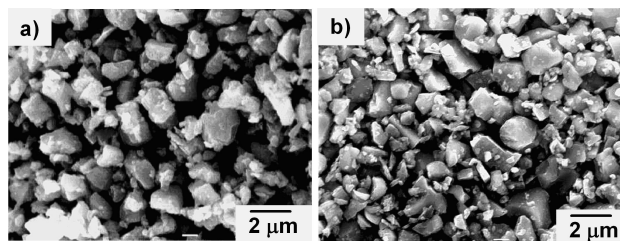


FIGURA 2. (a) Morfología de los polvos de TiC; (b) microestructura de los preformados sinterizados parcialmente a 1250°C .

reza a los materiales compuestos usando un indentador Vicker's aplicando una carga de 50 kg. El modulo de elasticidad de los materiales se midió por medio de un equipo de ensayos no destructivos (Grindosonic-Lemmens 5i).

3. Resultados y discusión

3.1. Análisis microestructural

La Fig. 2a muestra la morfología de los polvos cerámicos de TiC analizados por medio de MEB. 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 $1.2 \mu\text{m}$, con una distribución de tamaño de partícula variable. El área superficial específica de los polvos fue de $2.171 \text{ m}^2/\text{gr}$. La forma y distribución del tamaño de partícula de los polvos permitió compactar los preformados sin la adición de ligantes obteniendo densificaciones de $\sim 56 \%$.

La Fig. 2b muestra la morfología típica de los preformados sinterizados, donde se aprecia que solo las partículas más pequeñas han pasado a formar parte de las partículas mayores.

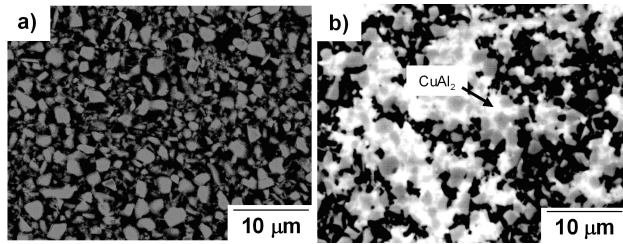


FIGURA 3. Microestructura de los materiales compuestos infiltrados a 900°C. (a) Al-20Mg/TiC y (b) Al-20Cu/TiC.

En la Fig. 3 se muestra la morfología de los materiales compuestos Al-20Mg/TiC y Al-20Cu/TiC, donde se aprecia

claramente que lo que antes eran las cadenas de poros interconectadas, ahora están ocupadas por el aluminio.

Se obtuvo infiltración total de los compuestos incluyendo Mg puro, sin embargo, no se observó reacción entre el TiC y el Mg debido a que el Mg no tiene carburos estables (Fig. 3a), por lo tanto el TiC es estable en Mg. La Fig. 3b muestra la microestructura típica de los compuestos Al-20Cu/TiC. La fase más oscura es la matriz de aluminio y la fase más blanca entre las partículas de TiC es la fase CuAl₂. La presencia de los precipitados CuAl₂ fue confirmada por difracción de rayos X (Fig. 4a). En los compuestos de matriz metálica de aleaciones Al-Mg no se detectó la presencia de fases de reacción por difracción de rayos X (Fig. 4b).

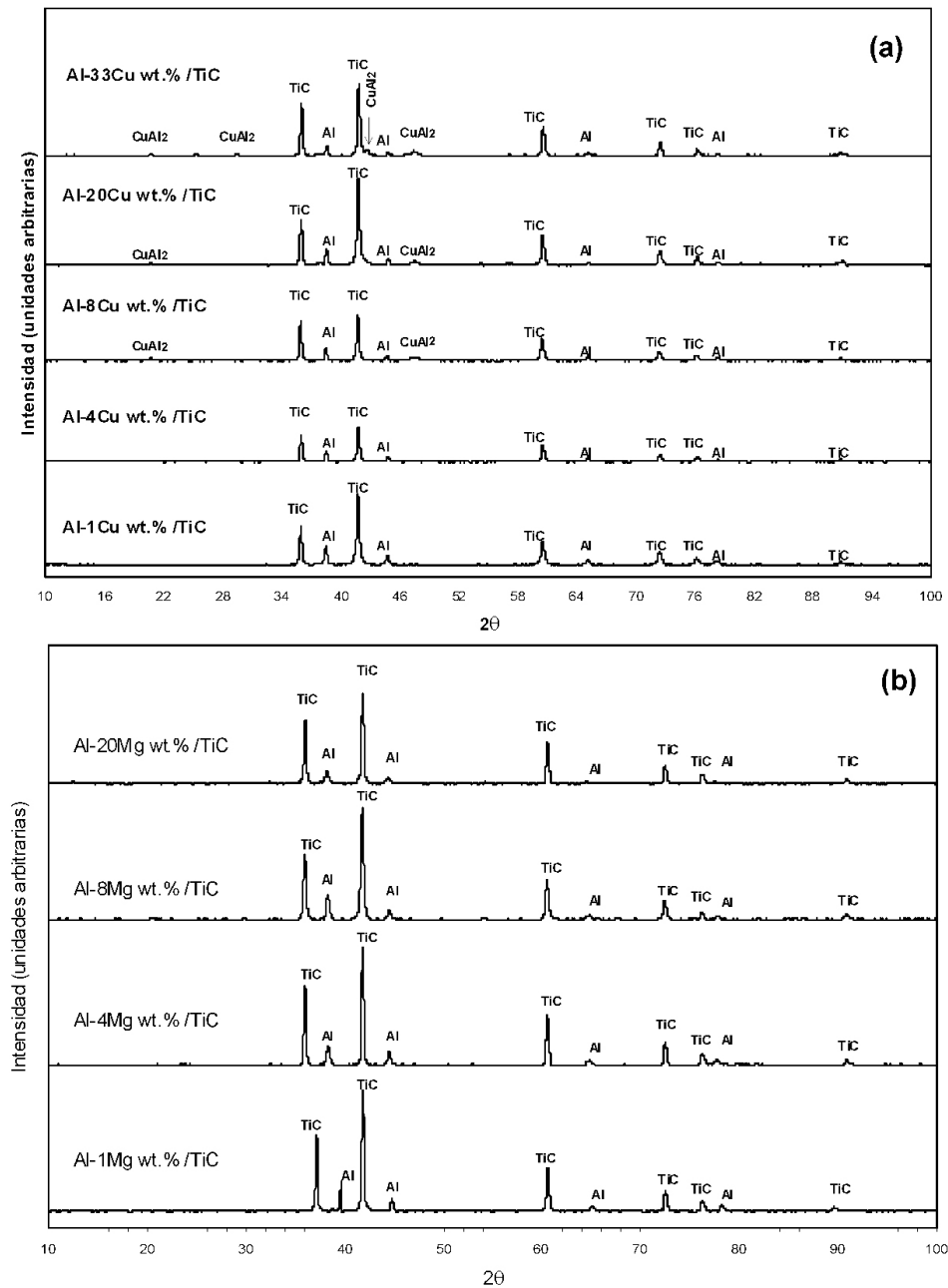


FIGURA 4. Espectros obtenidos por difracción de rayos X de los materiales compuestos. (a) AlCu_x/TiC y (b) AlMg_x/TiC.

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 Al-20Mg/TiC fue 95 %, mientras que para las mismas condiciones los compuestos Al-20Cu/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 incrementarse 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 %.

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 elevada temperatura puede ser usada para mejorar las propiedades mecánicas del material a través de un tratamiento térmico [10]. Esta fase rica en cobre se forma usualmente durante el enfriamiento en un rango de temperaturas de 520 a 500°C [11].

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 Tabla I. La dureza máxima obtenida fue con la composición eutéctica (Al-33Cu wt. %), obteniendo una dureza Vicker's de 392, mientras que los compuestos con aluminio puro alcanzaron una dureza de 225 Hv. Para los compuestos AlMg_x/TiC la dureza máxima obtenida fue de 340 la cual corresponde a los compuestos Al-20Mg/TiC . Los compuestos Mg/TiC presentaron la menor dureza con solamente 187 Hv. 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.

De forma similar en la Tabla I se muestra el efecto de los elementos aleantes en el módulo de elasticidad de los materiales compuestos. 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 [12]. Así 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 Al-20Cu/TiC para después decrecer ligeramente en la composición eutéctica.

También se llevó a cabo la estimación del módulo de elasticidad por medio de la ecuación de Halpin Tsai [13,14], la cual predice el módulo de elasticidad de manera aproximada para los compuestos reforzados con partículas. Los resultados de esta estimación se muestran en la Fig. 5.

Debido a que el módulo de elasticidad de los compuestos de matriz metálica es una propiedad que depende principalmente de la cantidad de refuerzo, la cual fue constante, por lo tanto el cambio de esta propiedad fue mínimo con la composición de la matriz.

3.2. Cinética de infiltración y aspectos termodinámicos

En la Fig. 6a 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. Por otro lado, la velocidad de infiltración de las aleaciones Al-Mg_x se incrementa al incrementar el contenido de Mg (Fig. 6b). 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 [15].

La reducción de la tensión superficial es muy notable al adicionar Mg hasta 1 %, (de 860 mN/m a 650 mN/m). Adiciones mayores al 1 % decrecen la tensión superficial en menor grado [16,17].

Para las aleaciones Al-Cu es reportado que la tensión superficial del aluminio se incrementa con las adiciones de Cu [18]. 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).

TABLA I. Dureza y módulo de elasticidad de los materiales compuestos en función del contenido de Cu y Mg en el aluminio.

Compuesto	Dureza (Vicker's)	Módulo de elasticidad (GPa)
Al-1Mg/TiC	262.2	170.5
Al-4Mg/TiC	285.3	164.3
Al-8Mg/TiC	315.1	160.0
Al-20Mg/TiC	340.0	150.5
Al-1Cu/TiC	257.0	172.1
Al-4Cu/TiC	263.5	174.3
Al-8Cu/TiC	291.6	187.0
Al-20Cu/TiC	354.5	194.5
Al-33Cu/TiC	392.5	179.8
Al/TiC	225	170
Mg/TiC	187	130

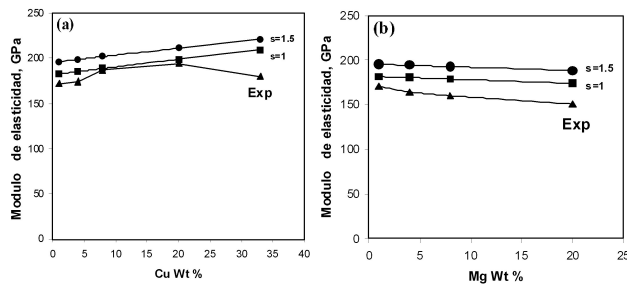


FIGURA 5. Modulo de elasticidad de los materiales compuestos, (a) en función del contenido de Cu y (b) en función del contenido de Mg.

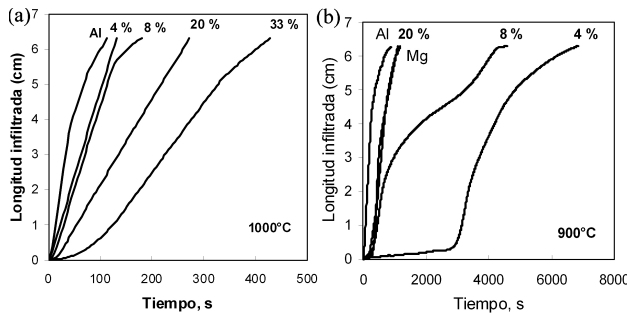
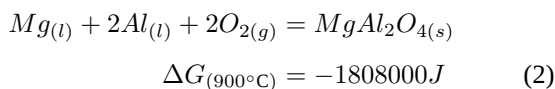
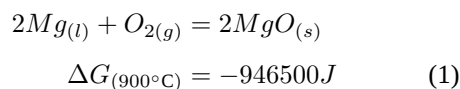


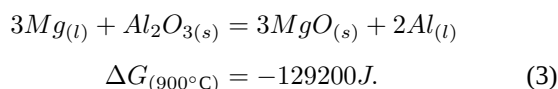
FIGURA 6. Curvas de infiltración de los materiales compuestos (a) Compuestos AlCu_x/TiC infiltrados a 1000°C , (b) Compuestos AlMg_x/TiC infiltrados a 900°C .

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 con adiciones de Mg. El óxido de aluminio (Al_2O_3) es termodinámicamente estable en contacto con aluminio puro, sin embargo, cuando el aluminio contiene adiciones de Mg puede formarse el óxido de magnesio (MgO) o la espínela MgAl_2O_4 :



Además, el MgO es termodinámicamente más estable que el Al_2O_3 . Por lo tanto, Mg puede reducir el óxido de aluminio de acuerdo a la siguiente reacción:



Si esta reacción se lleva a cabo el Mg forma una capa de óxido adicional al óxido de aluminio (Al_2O_3) inhibiendo un contacto real entre el Al y el TiC. De acuerdo a investigaciones realizadas por Lloyd [17], 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

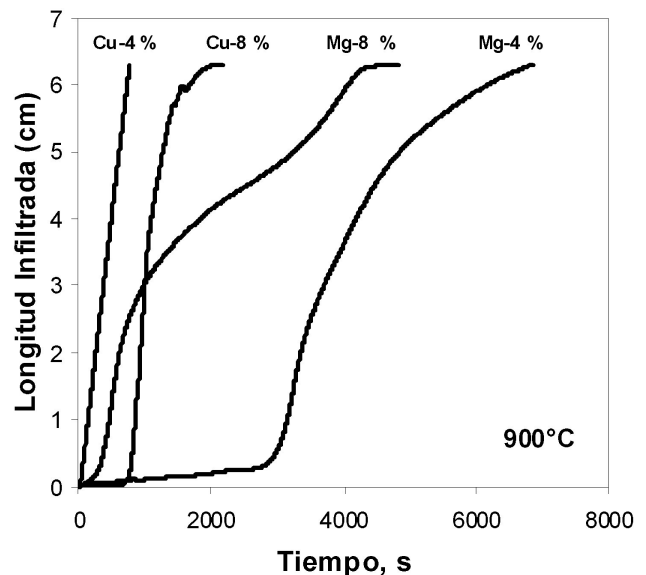


FIGURA 7. Comparación de la velocidad de infiltración de los materiales compuestos AlCu_x/TiC y AlMg_x/TiC a 900°C .

de Mg. Además, es posible que la evaporación del Mg pueda ayudar a romper la capa superficial del óxido de aluminio para permitir un real contacto entre el Al y el TiC. Este fenómeno 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 deposita una delgada capa de polvo, la cual fue analizada por difracción de rayos X, resultando la formación de óxido de magnesio.

Para las aleaciones Al-Cu la oxidación es menos factible termodinámicamente que las aleaciones Al-Mg, lo cual puede atribuirse a una menor velocidad de infiltración en aleaciones Al-Mg.

Si comparamos ambos sistemas a 900°C (Fig. 7), se puede observar que la velocidad de infiltración del TiC con aleaciones Al-Cu fue mayor que con aleaciones Al-Mg a pesar de que es bien sabido que la tensión superficial del aluminio decrece con el Mg. Donde se aprecia que a altos contenidos de Mg este efecto es más notable, en adición la temperatura de fusión de la aleación decrece al incrementar el contenido de Mg. Sin embargo, incrementando el contenido de Mg también se incrementan las posibilidades de formar MgO y la vaporización del magnesio. Un estudio de la evaporación del Mg y sus efectos en la formación de productos de reacción interfaciales se llevo a cabo en un estudio previo de mojabilidad del TiC con aleaciones Al-Mg [19].

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.

Un estudio cinético realizado de los periodos de incubación para sistemas que contienen Cu y Mg como principales elementos de aleación dieron energías de activación de 261 y 318 KJ/mol, lo cual indica que el proceso de infiltración es

gobernado por reacción química lo cual llega a ser determinante en el proceso de infiltración.

Está bien establecido que los procesos físicos como el flujo viscoso de los líquidos usualmente requieren de una energía de activación menor a 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.

4. Conclusiones

Se llevo a cabo la fabricación de materiales compuestos $AlCu_x/TiC$ y $AlMg_x/TiC$ por la técnica de infiltración por capilaridad. Se obtuvo una mayor velocidad de infiltración con aluminio puro que con las aleaciones binarias. De acuerdo a los cálculos termodinámicos es posible que la formación de un óxido de magnesio (MgO) adicional a la capa de óxido de aluminio en las aleaciones Al-Mg, sea el obstáculo para que la velocidad de infiltración sea menor en comparación con el aluminio puro y las aleaciones Al-Cu. La formación del MgO adicional al Al_2O_3 en el aluminio fundido se manifestó en los periodos de incubación más prolongados. Para las aleaciones Al-Cu, la velocidad de infiltración es afectada principalmente por la oxidación del aluminio, la cual esta presente como una capa superficial en el aluminio fundido, en adición, la viscosidad del aluminio se incrementa con las adiciones de

cobre.

La mayor dureza que se obtuvo fue para los compuestos $AlCu_x/TiC$ ($\sim 392H_v$) en la composición eutéctica. La dureza se incrementó en ambos sistemas al incrementarse el contenido de Cu o Mg. De manera similar, el modulo de elasticidad fue mayor para los compuestos con matriz Al-Cu, siendo aún mayor que el modulo de los compuestos con matriz de aluminio puro (170GPa). Los compuestos infiltrados con Mg puro presentaron la menor dureza y el modulo de elasticidad más bajo.

En los compuestos $AlCu_x/TiC$ se identificó la fase $CuAl_2$, la cual es responsable del grado de endurecimiento de estos materiales. En los materiales compuestos $AlMg_x/TiC$ no se detectó reacción entre ambas fases.

Agradecimientos

A. Contreras agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo recibido a través de la beca recibida para realizar los estudios de doctorado en la Facultad de Química de la UNAM. Así como también agradece el apoyo recibido de la dirección general de estudios de postgrado (DGEP) y de los proyectos de apoyo a estudios de postgrado (PAEP) clave 207306 de la U.N.A.M. Se agradece también el apoyo recibido a través de la CIC-UMSNH y las facilidades recibidas por parte del IIM-UMSNH.

1. A. Contreras, C.A. León, R.A.L. Drew y E. Bedolla, *Scripta Materialia* **48** (2003) 1625.
2. D. Muscat, K. Shanker y R.A.L. Drew, *Mat. Sci. & Tech.* **8** (1992) 971.
3. A. Contreras, V.H. López, C.A. León, R.A.L. Drew y E. Bedolla, *Advances in Technology of Materials and Materials Processing (ATM)* **3** (2001) 27.
4. A.R. Kennedy y S.M. Wyatt, *Composites Sci. & Tech.* **60** (2000) 307.
5. D. Muscat y R.A.L. Drew, *Metallurgical and Materials Transactions* **25A** (1994) 2357.
6. N. Froumin, N. Frage, M. Polak y M.P. Dariel, *Acta Mater.* **48** (2000) 1435.
7. A. Contreras, M. Salazar, C.A. León, R.A.L. Drew y E. Bedolla, *Mat. Manuf. Processes* **15** (2000) 163.
8. S. Brunauer, P.H. Emmett y E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 309.
9. http://depts.washington.edu/uwww/FIGs/groups/tio2/tio2_resources3.htm.
10. A. Albitzer, C.A. León, R.A.L. Drew y E. Bedolla, *Mat. Sci. & Eng.* **A289** (2000) 109.
11. A.M. Samuel, J. Gauthier y F.H. Samuel, *Metal. Mater. Trans.* **27A** (1996) 1785.
12. J.E. Hatch, *Aluminum: Properties and Physical Metallurgy*. Metals Park, OH, American Society for Metals, pp. 115-134 & 211-226, 1984.
13. J.C. Halpin, *Primer On Composite Materials Analysis*, Second Ed, 1992.
14. N.V. Ravi Kumar y E.S. Dwarakadasa, *Composites Part A*, **31** (2000) 1139.
15. J. Goicoechea, C. García-Cordovilla, E. Louis y A. Pamies, *J. Mat. Sci.* **27**(1992) 5247.
16. B.C. Pai, G. Ramani, R.M. Pillai y K.G. Satyanarayana, *J. Mat. Sci.* **30** (1995) 1903.
17. D.J. Lloyd, *Int. Mat. Reviews* **39** (1994) 1.
18. J.E. Shoutens, *J. Materials Science* (1989) **24** 2681.
19. A. Contreras, E. Bedolla y R. Pérez, *Acta Materialia* **52** (2004) 985.