



Universidad Autónoma de Zacatecas
“Francisco García Salinas”
Unidad Académica de Ingeniería I



TESIS

Estudio del efecto de la adición de SiC, WC y TiC en la aleación Ti-Zr sobre su microestructura, propiedades físicas y mecánicas.

Presenta

Ing. Diana Minerva Perea Santana

Asesor

Dr. Miguel Montoya Dávila

Co asesores

Dr. Francisco Alvarado Hernández

Dr. Víctor Hugo Baltazar Hernández

Diciembre 2017

Contenido

RESUMEN.....	7
ABSTRACT	7
INTRODUCCIÓN.....	8
OBJETIVO	9
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	9
JUSTIFICACIÓN.....	9
HIPOTESIS	10
CAPITULO I MARCO TEÓRICO.....	11
1.1 El titanio y sus aleaciones.....	11
1.1.2 Transformación α/β	12
1.1.3 Clasificación de las aleaciones de titanio.....	13
1.1.4 La microestructuras de las aleaciones de titanio.....	14
1.1.5 Los elementos aleantes del titanio.....	16
1.2 La aleación Ti-Zr.....	16
1.3 Aplicaciones del titanio y sus aleaciones.....	19
1.4 Aplicaciones relacionadas con la industria biomédica	20
1.5 Materiales compuestos.....	21
1.5.1 Clasificación de los materiales compuestos.....	23
1.5.2 La matriz.....	24
1.5.3 El refuerzo.....	25
1.5.4 Carburo de Silicio (SiC).....	26
1.5.5 Carburo de Titanio (TiC).....	29
1.5.6 Carburo de Tungsteno (WC).....	30
1.5.7 Propiedades de los materiales compuestos.....	31
1.6 Materiales compuestos de matriz metálica.....	31
1.5.1 Refuerzo con partículas.....	33
1.5.2 Interfase matriz-refuerzo.....	33
1.5.3 Propiedades mecánicas de los materiales compuestos de matriz metálica.....	35
1.5.4 Comportamiento tribológico de los materiales compuestos con matriz metálica reforzados con partículas.....	38

1.7	Métodos de procesamiento.....	39
1.8	Materiales obtenidos por aleado mecánico.....	56
CAPITULO II TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN		58
2.1	Difracción de rayos X (XRD).....	58
2.2	Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	60
2.3	Caracterización física.....	62
2.3.1	Densidad.....	62
3.3.2	Porosidad.....	63
2.4	Caracterización Mecánica.....	65
2.4.1	Microdureza Vickers.....	65
2.4.2	Dureza Rockwell.....	67
2.4.3	Determinación del módulo de elasticidad por ultrasonido.	67
CAPITULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL		72
3.1	Obtención de la aleación matriz TiZr por aleado mecánico.	72
3.2	Caracterización de polvos de la aleación TiZr por medio de difracción de rayos x.	73
3.3	Fabricación de los materiales compuestos	74
3.4	Compactación en frío.....	75
3.5	Sinterización.....	76
4.6	Densidad y porosidad.	76
3.6	Microdureza Vickers.....	77
3.7	Ultrasonido.....	78
3.8	Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	79
CAPITULO IV RESULTADOS Y DISCUSION.....		81
4.1	Caracterización de los polvos elementales Ti y Zr por DRX.	81
4.2	Caracterización de los polvos de la aleación TiZr por DRX.	82
4.3	Caracterización por DRX de los compositos sinterizados TiZr-SiC, TiZr-TiC y TiZr-WC	84
4.4	Densidad y porosidad.....	88
4.5	Ensayo de microdureza.....	90
4.6	Ultrasonido.....	92
4.7	Caracterización de los polvos de la aleación TiZr por SEM	93
4.8	Caracterización por SEM de los compositos sinterizados.	94

CAPITULO V CONCLUSIONES.....	104
REFERENCIAS	106

Lista de figuras

Figura 1. Estructura cristalina hcp de la fase α y bcc de la fase β	12
Figura 2. Elementos estabilizadores de fases en las aleaciones de titanio.....	13
Figura 3. Diagrama cualitativo de las aleaciones de titanio y sus propiedades.....	14
Figura 4. Enfriamiento de la aleación Ti-6Al-4V.....	15
Figura 5. Diagrama de equilibrio del sistema Ti-Zr.....	17
Figura 6. Red conceptual de los materiales compuestos. (6).....	22
Figura 7. Clasificación de los materiales compuestos según la naturaleza del refuerzo. (6)	24
Figura 8. Métodos de procesamiento de los materiales compuestos con matriz metálica. (16).....	40
Figura 9. Proceso de obtención de materiales compuestos por infiltración (squeeze casting.) (17).....	40
Figura 10. Representación esquemática de como sube un líquido en un canal capilar que está formado entre partículas en un cuerpo poroso. (18).....	42
Figura 11. Proceso de fabricación de materiales compuestos por reofusión. (17).....	43
Figura 12. Proceso de obtención de materiales compuestos por "spray forming". (17).....	44
Figura 13. Proceso de fabricación de materiales por metalurgia de polvos. (17).....	45
Figura 14. Operaciones esquemáticas para el compactado por troquel para formar piezas de polvo.....	46
Figura 15. Representación esquemática de un modelo de tres esferas de sinterización a) puntos originales de contacto, b) crecimiento de cuello, c) y d) redondeo de poro. (19) ...	48
Figura 16. Esquema de la adsorción del PCA durante el proceso de aleación mecánica. (20).....	51
Figura 17. Esquema de la soldadura y fractura del polvo por acción de las bolas colisionando durante el aleado mecánico. (20).....	52
Figura 18. Etapas del aleado mecánico en un material dúctil-frágil. 1) Materia prima. 2) Inicial. Deformación y fractura de las partículas. 3) Predominio de soldadura. 4) Estado final o afino de la estructura.....	55
Figura 19. Etapas del aleado mecánico en un material dúctil-dúctil. 1) Materia prima. 2) Inicial. Deformación de partículas. 3) Predominio de soldadura. 4) Formación de partículas equiaxiales. 5) Soldadura con orientación desordenada. 6) Final o afino de estructura. (19)	56
Figura 20. Interacciones destructivas a) y de refuerzo b) entre rayos x y la estructura cristalina de un material. El refuerzo ocurre en ángulos que satisfacen la ley de Bragg. (12).....	58

Figura 21. Representación esquemática del microscopio electrónico de barrido. (22)	61
Figura 22. Principio de Arquímedes, vinculado a la medición de la densidad de los materiales. (23).....	63
Figura 23. Penetrador Vickers.....	66
Figura 24. Contenedor utilizado en el molino planetario. A la derecha se observa el recipiente con polvo y bolas molidoras.....	73
Figura 25. Molino planetario RETSCH PM 400 utilizado en el aleado mecánico.	73
Figura 26. Prensa CARVER.	75
Figura 27. Balanza analítica. En su interior, kit de medición de la densidad.....	77
Figura 28. Equipo de medición de microdureza Wilson.....	78
Figura 29. Equipo de medición por ultrasonido EPOCH 4.	79
Figura 30. Difractograma del titanio en polvo.	81
Figura 31. Difractograma del zirconio en polvo.	82
Figura 32. Difractograma de la aleación TiZr.....	83
Figura 33. Difractogramas para las aleaciones $Ti_{70}Zr_{30}$ y $Ti_{50}Zr_{50}$. (24)	83
Figura 34. Difractograma obtenido del compuesto TiZr-SiC 3, 6 y 9% sinterizado.	84
Figura 37. Difractograma de TiZr-TiC 3,6 y 9% sinterizado. ¡Error! Marcador no definido.	
Figura 40. Difractograma de la muestra TiZr-WC 3,6 y 9%. ¡Error! Marcador no definido.	
Figura 43. Fotomicrografía obtenida por SEM de los polvos de la aleación TiZr fabricada por MA con una magnificación de a) 100x, b) 500x y c) 1000x.....	94
Figura 44. Fotomicrografía obtenida por SEM de la muestra sinterizada del compuesto TiZr/SiC3%, a) 100x, b) 500x c) 1000x y d) análisis EDS. ¡Error! Marcador no definido.	
Figura 45. Fotomicrografía obtenida por el SEM de la pastilla sinterizada de TiZr/SiC6%. a) 100x b) 500x y c) 1000x. d) muestra el análisis EDS general de la muestra.	96
Figura 46. Fotomicrografías obtenidas por SEM del compuesto TiZr/SiC9%.	97
Figura 47. Fotomicrografía obtenida por SEM del compuesto TiZr/TiC3%. a) 100x, b) 500x, c) 1000x, d) análisis EDS.....	98
Figura 48. Fotomicrografía obtenida por SEM del compuesto TiZr/TiC6% y análisis EDS.	99
Figura 49. Fotomicrografías del compuesto TiZr/TiC9%, a) 100x, b) 500x, c) 1000x y d) análisis EDS.	100
Figura 50. Fotomicrografía de la muestra TiZr/WC3% a) 100x, b) 500x, c) 100x y d) análisis EDS.	101
Figura 51. Fotomicrografía del compuesto TiZr/WC6% a) 100x, b) 500x y c) EDS.	102
Figura 52. Fotomicrografía del compuesto TiZr/WC9%, a) 500x, b) 1000x, y c) análisis EDS.	103

Lista de Graficas

Gráfica 1. <i>Rampa de calentamiento empleada para la sinterización de los materiales compuestos fabricados</i>	76
Gráfica 2. <i>Densidad de los diferentes materiales compuestos</i>	89
Gráfica 3. <i>Porosidad de los diferentes compositos</i>	90
Gráfica 4. <i>Resultados de la prueba de microdureza de los diferentes materiales</i>	91
Gráfica 5. <i>Módulo de elasticidad obtenido por medio de ultrasonido</i>	92

RESUMEN

La presente investigación tiene como objetivo estudiar el efecto que tiene la adición de SiC, TiC y WC en la aleación Ti-Zr sobre las propiedades físicas, mecánicas y su microestructura. Para ello se obtendrá la aleación Ti-Zr mediante aleado mecánico, la cual fungirá como matriz donde se realizará la adición de los tres reforzamientos por medio del proceso de aleado mecánico. Una vez fabricados los compositos, se realizarán pruebas de caracterización física, particularmente obtención de la densidad y porosidad de las muestras, pruebas de caracterización mecánica como la medición del módulo de Young por ultrasonido y test de dureza. Se realizarán pruebas de caracterización como difracción de rayos X (XRD) y microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

ABSTRACT

The present research aims to study the effect of the addition of SiC, TiC and WC in the Ti-Zr alloy on the physical and mechanical properties and their microstructure. For this, the alloy Ti-Zr will be obtained by mechanical alloying, which will act as a matrix where the addition of the three reinforcements will be carried out by mechanical alloying process. Once the composites are manufactured, physical characterization tests will be carried out, particularly the obtaining of the density and porosity of the samples, mechanical characterization tests such as the measurement of Young's modulus by ultrasound and hardness. Characterization tests such as X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) will be performed.

INTRODUCCIÓN

El titanio y sus aleaciones han emergido como un material clave en muchos campos de aplicación, tales como la aeronáutica, industria química, medicina, industria automotriz e industria del deporte, esto debido a sus atractivas propiedades tales como resistencia a la corrosión, memoria de forma, excelente biocompatibilidad, resistencia al desgaste y alta resistencia específica.

Por otro lado, presenta una serie de inconvenientes para su procesado, principalmente su alta reactividad y su facilidad de oxidación. La reactividad del titanio, que le permite formar compuestos con la mayoría de los elementos de la tabla periódica aumenta al incrementar la temperatura de procesado, por lo tanto, es muy difícil encontrar un material que no reaccione con el titanio cuando este se encuentra en estado líquido, es decir, durante la fundición.

Una alternativa para la fabricación de componentes de titanio son las técnicas pulvimetalúrgicas, que son una forma de obtención de piezas a partir de materiales en forma de polvo. El aleado mecánico representa por ello, frente a otros métodos de fabricación, la característica fundamental de realizarse en estado sólido, eliminando de esta forma las limitaciones asociadas a la reactividad y a los puntos altos de fusión. Así pues, permite la obtención de nuevas aleaciones partiendo de una mezcla inicial de elementos de alta y baja temperatura de fusión, la síntesis de aleaciones o materiales compuestos con componentes altamente dispersados, muy lejos de su estado de equilibrio térmico.

Como es bien sabido, las propiedades del titanio y sus aleaciones son muy sensibles a sus fases y estructura cristalina, y ciertas fases pueden estabilizarse con la adición de ciertos elementos aleantes. Un buen candidato para ser aleado con el titanio es el zirconio, el cual es un elemento neutro en dicha aleación, pues tiene buena solubilidad en $Ti \alpha$ y $Ti \beta$.

El titanio y el zirconio pertenecen al mismo grupo en la tabla periódica, son elementos que tienen propiedades químicas y estructurales similares. Debido a

estas similitudes, ambos metales forman una serie continua de soluciones solidas resultando un amplio rango de composiciones de la aleación Ti-Zr.

En la actualidad, aleaciones de Ti-Zr han sido desarrolladas para aplicaciones biomédicas por su resistencia a la corrosión y su biocompatibilidad, así como aplicaciones diversas por sus buenas propiedades físicas y mecánicas.

OBJETIVO

Estudiar el efecto que tiene la adición de SiC, TiC y WC en la aleación matriz Ti-Zr sobre su microestructura, las propiedades físicas y mecánicas.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Fabricar la aleación Ti-Zr mediante aleado mecánico.
- Analizar la aleación Ti-Zr por DRX
- Fabricar los compuestos Ti-Zr/SiC, Ti-Zr/TiC, Ti-Zr/WC mediante aleado mecánico.
- Analizar la microestructura por MEB de los compuestos obtenidos.
- Determinar la densidad y porosidad de los compuestos.
- Estudiar el efecto de las adiciones de los reforzamientos sobre el modulo elástico y la dureza.

JUSTIFICACIÓN

En el esfuerzo por mejorar las propiedades de las aleaciones de titanio se han generado múltiples investigaciones respecto a su procesamiento y

comportamiento mecánico. Sin embargo, el estudio de la variación de refuerzos, particularmente de SiC, TiC y WC no ha sido estudiado en una misma investigación, haciendo dicho estudio un análisis ideal para la consecuente investigación de materiales compuestos biocompatibles.

HIPOTESIS

- La presencia de materiales reforzante tales como SiC, TiC, y WC en la aleación Ti-Zr mejorará las características mecánicas y físicas.

CAPITULO I MARCO TEÓRICO.

1.1 El titanio y sus aleaciones.

El titanio y sus aleaciones destacan principalmente por su alta resistencia específica y excelente resistencia a la corrosión, con solo la mitad del peso de los aceros y las superaleaciones basadas en níquel. Esto explica su éxito en las industrias aeroespacial y química así como en otros sectores como la arquitectura, la medicina, la generación de energía, el deporte y el transporte.

El titanio es un metal de transición de color gris plata y es el noveno elemento más común en la corteza terrestre (después del oxígeno, silicio, aluminio, hierro, magnesio, calcio, sodio y potasio) lo que constituye el 0.63% y el cuarto metal estructural más abundante después del aluminio, hierro y magnesio. Sin embargo, nunca es encontrado en la naturaleza en estado puro. Se extrae del rutilo (TiO_2) y la ilmenita (FeTiO_3), abundante en arenas costeras, en la escoria de ciertos minerales de hierro, y en las cenizas de animales y plantas. Para ello, el óxido debe someterse antes a un proceso de refinado utilizando el proceso de Kroll, para que este se convierta en tetracloruro de titanio (TiCl_4) y reaccione con sustancias tales como el nitrógeno, el oxígeno y el hidrógeno. Después es reducido a titanio por medio de sodio o magnesio, para que este se esponje y se consolide.

El titanio puro, así como la mayoría de sus aleaciones, cristaliza a bajas temperaturas en una estructura hexagonal compacta (hcp), esta es conocida como la fase α (alfa) a temperaturas inferiores a 882°C . Es una estructura que no permite la maleabilidad y la ductilidad, es frágil. A altas temperaturas, la estructura cubica centrada en el cuerpo (bcc) es estable y es conocida como la fase β (beta). La temperatura de transición- β del titanio puro es $882^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$. La estructura cristalina hexagonal compacta del titanio α y la estructura cúbica centrada en el cuerpo del titanio β se representan esquemáticamente en la figura 1

con sus planos de empaquetamiento más densos, direcciones y parámetros de red.

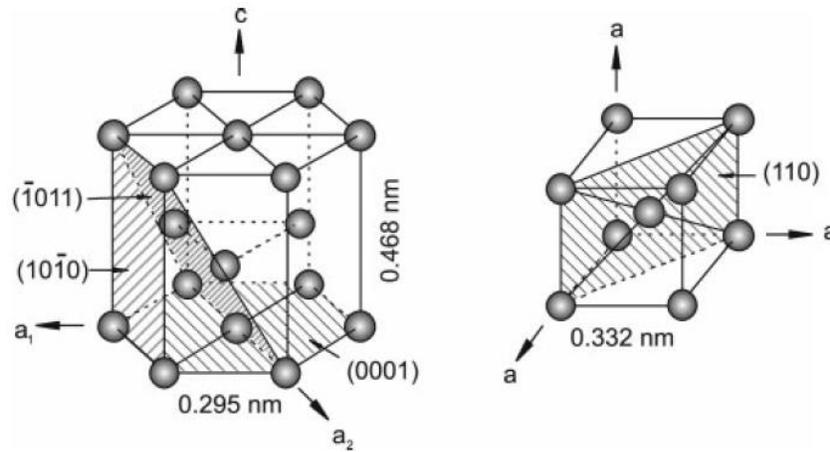


Figura 1. Estructura cristalina hcp de la fase α y bcc de la fase β .

La existencia de dos diferentes estructuras cristalinas y de la correspondiente temperatura de transformación alotrópica es de gran importancia, pues es la base de la enorme variedad de propiedades atribuidas a las aleaciones de titanio.

La deformación plástica y la difusión están estrechamente conectadas con la estructura cristalina. La red cristalina hexagonal compacta produce una distintiva anisotropía del comportamiento mecánico del titanio α . El módulo de elasticidad del titanio puro varía entre 145 GPa para una carga vertical al plano basal y solo 100 GPa si la carga es paralela a este plano. (1)

1.1.2 Transformación α/β .

Al enfriar desde la región de la fase β del titanio, los planos más densamente compactados en la estructura bcc $\{110\}$ se transforman en los planos $\{0001\}$ de la estructura hexagonal compacta. Por lo tanto, la transformación α/β causa una ligera distorsión atómica y un cambio de volumen se puede observar microscópicamente durante el enfriamiento hasta la temperatura de transición α/β .

Por debajo de la temperatura de transformación α/β , los procesos de difusión dependientes del tiempo y la temperatura son más lentos. Por lo tanto, un enfriamiento rápido produce una estructura laminar muy fina, mientras que al enfriar lentamente se obtiene una estructura laminar gruesa. A velocidades de enfriamiento altas a partir de la temperatura de inicio de la martensita, la estructura bcc se transforma completamente en la estructura hcp mediante un proceso de transformación sin difusión, dejando atrás una microestructura martensítica acicular. (1)

1.1.3 Clasificación de las aleaciones de titanio.

Dependiendo de su influencia en la temperatura de transición- β , los elementos aleantes del titanio se clasifican como neutral, α -estabilizadores y β -estabilizadores como se muestra en la figura 2.

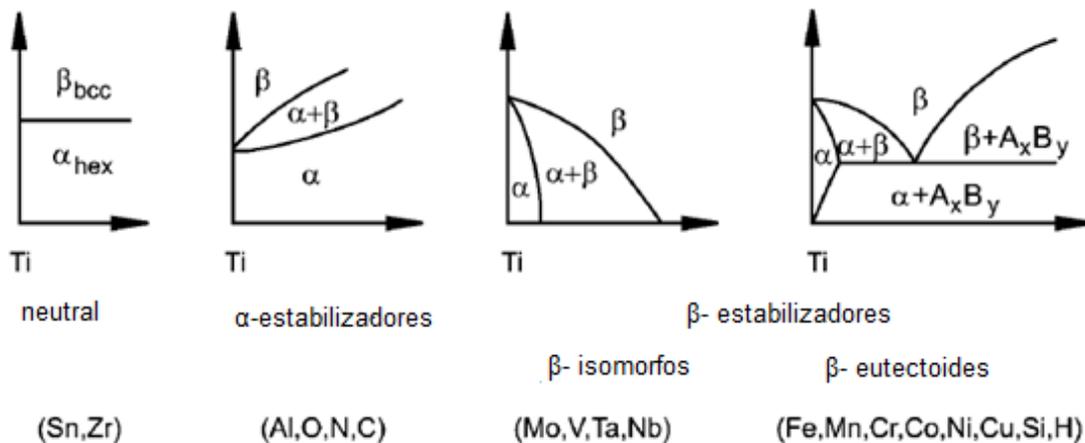


Figura 2. Elementos estabilizadores de fases en las aleaciones de titanio.

Los elementos α -estabilizadores extienden la región de fase α a temperaturas elevadas, mientras que los β -estabilizadores modifican la región de la fase β a bajas temperaturas. Los elementos neutrales solo tienen una influencia menor sobre la temperatura de transición- β .

laminar. Si el enfriamiento es lo bastante rápido, las placas de fase α crecen en el borde de los granos de fase β . La microestructura equiaxial es resultado de un proceso de recrystalización. La microestructura laminar se obtiene a partir de un enfriamiento simple desde temperaturas por encima de la de la temperatura de transición β . Una vez que la temperatura se encuentra por debajo de la temperatura de transición α los límites de grano comienzan a nuclear y a crecer en forma de lamela en los granos β . Un ejemplo de esta microestructura es presentada por la aleación Ti-6Al-4V, mostrada en la siguiente figura.

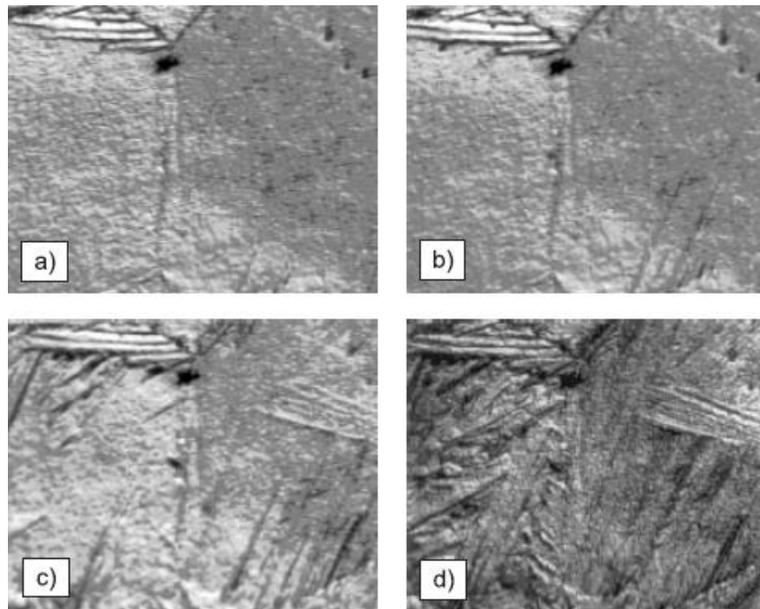


Figura 4. *Enfriamiento de la aleación Ti-6Al-4V.*

La microestructura tiene una fuerte influencia en el comportamiento mecánico de las aleaciones de titanio. Las microestructuras finas incrementan la resistencia así como la ductilidad. Por otro lado, las microestructuras gruesas tienen una mayor resistencia al creep y a la fatiga. Las microestructuras equiaxiales comúnmente presentan una mayor ductilidad así como resistencia a la fatiga y superplasticidad, mientras que la estructura laminar exhibe alta tenacidad y una resistencia superior al creep. (1)

1.1.5 Los elementos aleantes del titanio.

Las propiedades de las aleaciones de titanio están determinadas por dos factores: la composición química y la microestructura. La composición química de las aleaciones de titanio básicamente determina las propiedades y la fracción volumétrica de las fases α y β . Debido a la limitada capacidad de deformación de la estructura cristalina hexagonal compacta, α es menos dúctil comparada con la estructura cubica centrada en el cuerpo de β . Así mismo, el coeficiente de difusión de α es menor que el β . Por lo tanto, la resistencia al creep y a la oxidación incrementa conforme el contenido de aluminio es mayor en una aleación de titanio, mientras que simultáneamente la ductilidad y la capacidad de deformación se deterioran. Es por ello que se tiene que tener cuidado en el desarrollo de nuevas aleaciones para no exceder el 9 %wt de los llamados equivalentes de aluminio.

$$\text{Al eq.} = \text{wt. \%Al.} + 1/3 \text{ wt. \% Sn} + 1/6 \text{ wt. \%Zr} + 10 \text{ wt. \%O} < 9\% \text{ wt.}$$

El silicio, estaño, zirconio y el oxígeno intersticial brindan resistencia a α . Los átomos de Si tienen a segregarse hacia las dislocaciones, lo que mejora considerablemente la resistencia al creep. El zirconio tiende a homogeneizar los silicatos precipitados. El molibdeno, vanadio y niobio son moderadores en solución sólida que aumentan la resistencia de β . (1)

1.2 La aleación Ti-Zr.

Hoy en día, el titanio y sus aleaciones, debido a la combinación única de propiedades químicas, físicas y biológicas, se utilizan para la fabricación de alambres de ortodoncia, implantes dentales y en aplicaciones médicas. Su popularidad se debe principalmente a sus buenas propiedades mecánicas, buena soldabilidad, alta resistencia a la corrosión, y una excelente biocompatibilidad. Así también, las aleaciones de zirconio son muy utilizadas en diferentes aplicaciones, principalmente en la industria, como por ejemplo en la industria aeronáutica y espacial, química y nuclear. Las aleaciones de zirconio presentan una alta

resistencia mecánica, alta resistencia a la fractura y buena resistencia a la corrosión. En los últimos años, las aleaciones Ti-Zr han demostrado poseer propiedades mecánicas superiores a las del titanio comercialmente puro, excelente resistencia a los fluidos biológicos y buena biocompatibilidad. Por lo tanto, estas aleaciones son de gran interés en biomedicina debido a la combinación adecuada de sus propiedades.

Se conoce que el titanio y el zirconio tienen propiedades químicas y estructuras similares. En condiciones estándar ambos metales cristalizan en una estructura hexagonal compacta (hcp) (fase α) como puede observarse en el diagrama de fases de este sistema.

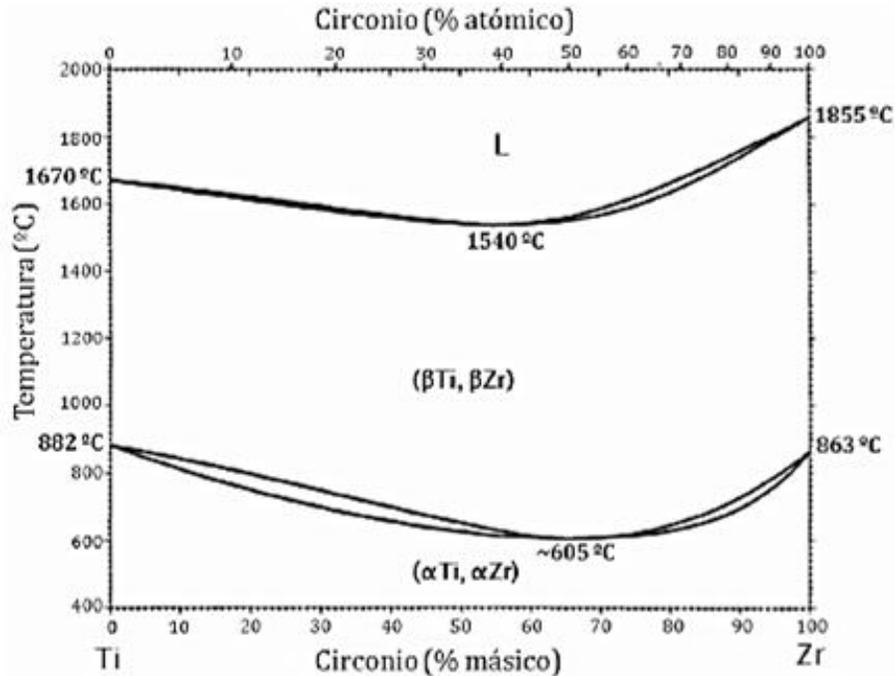


Figura 5. Diagrama de equilibrio del sistema Ti-Zr.

A elevadas temperaturas 863 y 882°C, ambos metales sufren una transición de fase de la estructura hexagonal compacta a una estructura cúbica centrada en el cuerpo bcc (fase β). Los puntos de fusión del Zr y Ti son 1852°C y 1660°C respectivamente. Debido a sus similitudes, los metales Zr y Ti forman una serie continua de soluciones solidas entre la fase α de baja temperatura (hcp) y la fase

β (bcc) de alta temperatura, para un amplio rango de composiciones de aleación Ti-Zr.

En trabajos recientes, se estudiaron las propiedades mecánicas de una serie de aleaciones binarias Ti-Zr, con contenido de hasta 40% en peso de zirconio. Los resultados mostraron que cuando la concentración de zirconio en las aleaciones aumenta, la recuperación elástica, la dureza y la resistencia incrementan. Por otra parte, se investigó la estructura y las propiedades mecánicas del zirconio puro y una serie de aleaciones binarias Ti-Zr (10-40% en peso) como posibles materiales para implantes dentales. Las aleaciones Ti-Zr exhibieron bajo módulo de elasticidad, ductilidad y elevada resistencia. (2)

En estos estudios, la aleación Ti-Zr fue fabricada por fusión, sin embargo, las altas temperaturas de fusión tanto del Zr como del Ti y la elevada reactividad con el oxígeno e impurezas de ambos metales a temperatura elevada, dificulta el proceso de fundición. Además, el empleo de altas temperaturas condiciona la microestructura del material resultante y por ende sus propiedades. Es por esto que el aleado mecánico (MA) emerge como uno de los métodos más adecuados para la sinterización de partículas finas o nano aleaciones, con composición controlada y con una reducida reactividad con el oxígeno a temperatura ambiente.

El primer intento para preparar materiales nano-cristalinos de Ti-Zr fue realizado por Aoki (3) donde se llevó a cabo aleado mecánico en una atmosfera de nitrógeno a temperatura ambiente para producir polvos de ZrTiN. En un trabajo posterior, los autores utilizaron diferentes atmosferas (N_2 , O_2 y H_2) para la molienda y demostraron que la amortización de metales puros, que exhiben solubilidad solida completa tales como Ti y Zr es difícil y el producto final contiene los componentes de la atmosfera. Así mismo en un trabajo posterior se sintetizaron nano-compuestos denominados $Ti_{50}Zr_{50}$ por molienda con rodillos vibrantes y utilizando ácido esteárico como agente controlador. Sin embargo, parte de los elementos metálicos Ti y Zr permanecieron sin reaccionar y el material compuesto sigue siendo el $Ti_{50}Zr_{50}$ hexagonal. (4)

1.3 Aplicaciones del titanio y sus aleaciones

La industria aeronáutica, y en particular la militar, ha sido siempre uno de los sectores que más ha empleado el titanio por sus excelentes propiedades. Tanto en aviones militares como comerciales, el titanio se utiliza en motores de turbinas de gas, para la fabricación de los alabes de los compresores, ya que se precisa una relación resistencia-densidad elevada, una buena ductilidad y resistencia a la corrosión. El empleo del titanio para la fabricación de aviones garantiza una reducción del peso total de aproximadamente el 17%.

En el sector químico y petroquímico el titanio y sus aleaciones, especialmente las que contiene paladio, se emplean para la fabricación de tuberías, contenedores de reacción, intercambiadores de calor, filtros y válvulas gracias a su excelente resistencia a la corrosión.

Además, el titanio se emplea en la fabricación de utensilios para la industria alimenticia, como mezcladoras y contenedores debido a su resistencia frente a diferentes ácidos orgánicos. Así mismo, el titanio ha aportado mejoras en la industria del papel y la celulosa, la industria textil y la industria de la perforación petrolera.

En el sector biomédico, el titanio se utiliza para obtener prótesis artificiales para diferentes articulaciones, implantes dentales, pequeñas mallas cardiovasculares, válvulas cardíacas, gafas y sillas de ruedas.

Las aplicaciones en el sector náutico incluyen la fabricación de cascos para embarcaciones y submarinos, hélices y sistemas para el suministro de agua.

Además, el titanio es utilizado en la industria del deporte en la fabricación de palos de golf, bicicletas, esquís, cilindros para almacenar gases para inmersiones entre otros objetos.

El titanio ha sido utilizado limitadamente en la arquitectura en la construcción de fachadas, y en el sector automotriz en la fabricación de componentes del motor, debido a su costo elevado.

Finalmente, el titanio es utilizado también como elemento de aleación para otros metales, como en los aceros inoxidable, ya que minimiza la corrosión intergranular de los mismos.

1.4 Aplicaciones relacionadas con la industria biomédica

Las aleaciones de titanio resultan ser muy atractivas para aplicaciones como implantes biomédicos, tanto dentales como ortopédicos, gracias a la combinación de propiedades que proporcionan, como resistencia a la corrosión, propiedades mecánicas (resistencia a la fatiga), bajo módulo elástico que tiene que ser lo más parecido posible al módulo elástico del hueso (variable entre 10-30 Gpa), baja densidad, biocompatibilidad y buena osteointegración, es decir, buena capacidad de unirse a los huesos y tejidos humanos.

Existen tres grupos de aleaciones de titanio utilizadas a nivel industrial: titanio elemental, aleaciones $\alpha+\beta$ y aleaciones β . El titanio elemental y la aleación Ti-6Al-4V fueron los primeros materiales en ser utilizados y lo siguen siendo pero debido a supuestos efectos citotoxicológicos del vanadio a largo plazo se han desarrollado nuevas aleaciones tal como la Ti-6Al-7Nb. Una mejora de la biocompatibilidad y una disminución del módulo de elasticidad se ha alcanzado con algunas aleaciones tales como Ti-12Mo-6Zr-2Fe, Ti-15Mo-5Zr-3Al, Ti-15Mo-3Nb-3O, Ti-15Zr-4Nb-2Ta-0.2Pd y la aleación “completamente biocompatible” Ti-13Nb-13Zr.

Las técnicas pulvimetalúrgicas pueden ser empleadas en el ámbito biomédico para producir componentes con superficies caracterizadas por una estructura porosa con el fin de favorecer la estabilización e integración de los implantes en el

cuerpo. Para favorecer la formación de un nuevo hueso alrededor del implante se precisa una porosidad con un tamaño variable entre 50 y 400 μm , así como un porcentaje relativo de porosidad del 30-40%.

En los últimos años, las aleaciones Ti-Zr han mostrado poseer propiedades mecánicas superiores a las del titanio puro, excelente resistencia a los fluidos biológicos y buena biocompatibilidad. Por lo tanto, las aleaciones Ti-Zr también presentan un alto interés en biomedicina debido a la combinación de propiedades.

Por ejemplo, Wen desarrolló un recubrimiento de óxido de titanio e hidroxiapatita (TiO_2/HA), a través de un proceso sol-gel, sobre una aleación de titanio-zirconio para aplicaciones biomédicas. Tanto la aleación TiZr como el recubrimiento de TiO_2/HA mostraron excelente bioactividad cuando fueron sumergidos durante un período, en un fluido corporal simulado.

1.5 Materiales compuestos

La mayoría de las tecnologías modernas requiere materiales con una combinación inusual de propiedades, imposible de conseguir con los metales, las cerámicas y los polímeros convencionales.

Las combinaciones de propiedades de los materiales y la gama de sus valores se han ampliado, y se siguen ampliando, mediante el desarrollo de materiales compuestos (*composites*). En términos generales, se considera que un material compuesto es un material multifase que conserva una proporción significativa de las propiedades de las fases constituyentes de manera que presente la mejor combinación posible. De acuerdo con este principio de acción combinada, las mejores propiedades se obtienen por la combinación razonada de dos o más materiales diferentes. (6)

El siguiente esquema muestra simplificada qué son los materiales compuestos, cómo se fabrican y un ejemplo de aplicación de estos materiales.

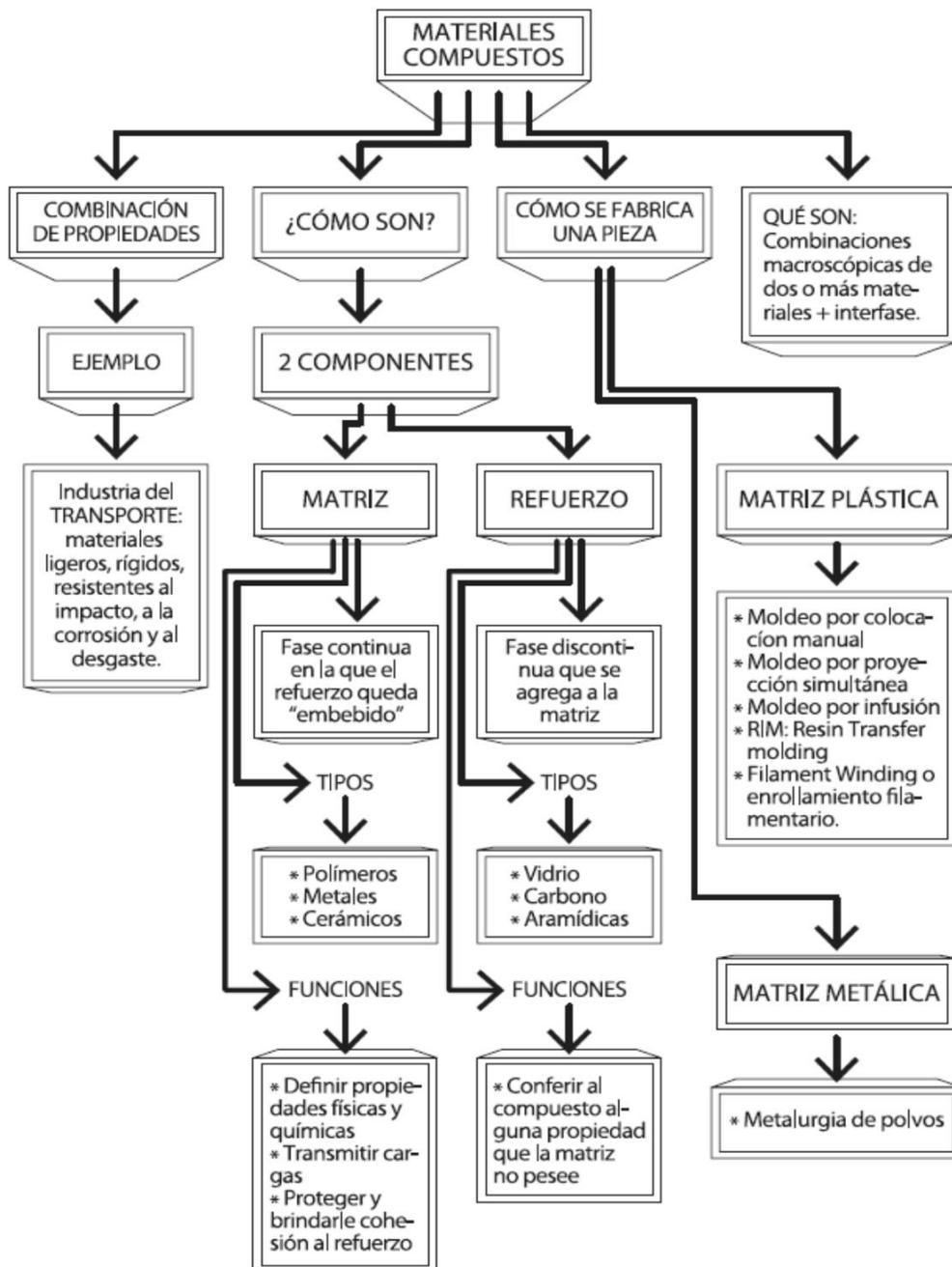


Figura 6. Red conceptual de los materiales compuestos. (6)

A pesar de haberse obtenido materiales con unas propiedades excepcionales, utilizar estos materiales en aplicaciones prácticas no siempre es factible dado que se trata, en general, de materiales caros, de difícil fabricación.

Una característica de todos los materiales compuestos es que, en cada uno de ellos, se pueden distinguir dos componentes bien diferenciados: la *matriz o fase continua* y el *refuerzo o fase discontinua*. (7)

1.5.1 Clasificación de los materiales compuestos.

Existen varias clasificaciones de materiales compuestos, la primera está en función de la naturaleza de la matriz:

- *Compuestos de matriz polimérica:*

Son los más comunes. También se los conoce como polímeros (o plásticos) reforzados con fibras. La matriz es un polímero y una variedad de fibras, tales como las de vidrio, las de carbono o las aramídicas, se utilizan como refuerzo.

- *Compuestos de matriz metálica:*

Se utilizan cada vez más en la industria automotriz. Estos materiales están formados por metales “livianos” como el aluminio como matriz y fibras de refuerzo como las de carburo de silicio.

- *Compuestos de matriz cerámica:*

Se utilizan en aplicaciones de alta temperatura. Estos materiales están formados por una matriz cerámica y un refuerzo de fibras cortas, o whiskers de carburo de silicio o nitruro de boro. (7)

Los materiales compuestos también pueden clasificarse por la naturaleza de su refuerzo, en la figura siguiente se muestra un cuadro en el cual se presenta la clasificación de los materiales:



Figura 7. Clasificación de los materiales compuestos según la naturaleza del refuerzo. (6)

1.5.2 La matriz.

La matriz es la fase continua en la que el refuerzo queda “embebido”. Tanto materiales metálicos, cerámicos o resinas orgánicas pueden cumplir con este papel. A excepción de los cerámicos, el material que se elige como matriz no es, en general, tan rígido ni tan resistente como el material de refuerzo. Las funciones principales de la matriz son:

- Definir las propiedades físicas y químicas
- Transmitir las cargas al refuerzo,
- Protegerlo y darle cohesión

Así como también permitirá determinar algunas características del material compuesto como la conformabilidad y el acabado superficial, es decir, de las propiedades de la matriz dependerá la capacidad que posea el material compuesto para ser conformado con geometrías complejas en procesos que, generalmente, no involucrarán posteriores etapas de acabado. (8)

Al someter al material compuesto a diferentes tipos de cargas mecánicas la matriz juega diferentes roles:

- Bajo cargas compresivas: es la matriz la que soporta el esfuerzo, ya que se trata de la fase continua.
- En tracción: la matriz transfiere la carga aplicada sobre la pieza a cada una de las fibras o partículas, de manera que éstas sean las que soporten el esfuerzo. Para ello es necesaria una excelente adhesión entre la matriz y el refuerzo. Además, muchas veces es la matriz la que determina la resistencia al impacto y la encargada de detener la propagación de fisuras.

(6)

Un material estructural importante, que puede ser utilizado como matriz metálica en materiales compuestos, es el titanio. Es más denso que el aluminio y es el metal con mejor relación de resistencia /densidad de entre todos los llamados ligeros (Al, Be, Mg) y que de un acero de tipo medio. Por su elevado punto de fusión, mantiene su resistencia a elevadas temperaturas. Además la resistencia a la corrosión y la oxidación es buena y es el material ideal para la fabricación de motores a propulsión en la industria aeroespacial.

El problema de los materiales compuestos de titanio y su producción está relacionado con la extrema reactividad de la matriz. Durante el proceso a altas temperaturas, las reacciones entre la matriz y el refuerzo son difíciles de evitar. Por otro lado, su elevado precio hace que se busquen nuevos métodos de obtención de dichos materiales. Por ello, el aleado mecánico es una alternativa de producción innovadora y de gran interés comercial.

Para esta investigación en particular, la matriz utilizada para la fabricación de los materiales compuestos es la aleación TiZr.

1.5.3 El refuerzo.

Es la fase discontinua (o dispersa) que se agrega a la matriz para conferir al compuesto alguna propiedad que la matriz no posee. En general, el refuerzo se utiliza para incrementar la resistencia y rigidez mecánicas pero, también, se

emplean refuerzos para mejorar el comportamiento a altas temperaturas o la resistencia a la abrasión. (7)

El refuerzo puede ser en forma de partículas o de fibras. Como regla general, es más efectivo cuanto menor tamaño tienen las partículas y más homogéneamente distribuidas están en la matriz o cuando se incrementa la relación longitud/diámetro de la fibra.

A continuación, se describirán los refuerzos que serán utilizados en esta investigación.

1.5.4 Carburo de Silicio (SiC).

Entre las cerámicas basadas en el silicio, una de las más importantes en la actualidad es el carburo de silicio. Desde finales de los 70 se han desarrollado múltiples aplicaciones para este material; sus excelentes propiedades mecánicas y una mayor facilidad en la preparación de piezas han llevado al SiC a sustituir al carburo de tungsteno en aplicaciones que requieren gran resistencia al desgaste. Por otro lado, el SiC resulta más barato de obtener en comparación del WC, ya que los materiales de partida son mucho más económicos y los procesos de fabricación requieren de menor energía. Es por ello, que el SiC es un material de gran interés por su alta resistencia al desgaste, capaz de resistir elevadas temperaturas y medios altamente corrosivos.

El carburo de silicio se puede encontrar cristalizado en distintos tipos de estructuras. Una de ellas es la estructura cubica y es la correspondiente al llamado β -SiC. El resto de las estructuras del SiC son hexagonales, romboédricas o alguna variación de estas. El SiC cristalizado en cualquiera de estas estructuras que no son cubicas se denomina α -SiC. La obtención de una u otra de estas estructuras depende del proceso de producción del SiC. Los métodos de obtención basados en la conversión química de precursores poliméricos suelen ser del tipo β , mientras que la reducción carbotérmica de la sílice suele producir el tipo α . La forma α del SiC suele ser más estable a altas temperaturas, por lo que el

β -SiC suele acabar por transformarse en α -SiC cuando se somete a altas temperaturas.

Las propiedades mecánicas del carburo de silicio se describen a continuación.

Dureza

La dureza que presenta el SiC es muy elevada, varía según el método de producción, la porosidad de las piezas y el tamaño de grano de su microestructura su dureza vickers esta normalmente se encuentra entre 24 a 30 GPa y la mantiene hasta altas temperaturas.

Resistencia a la flexion.

El SiC presenta una gran variedad de valores de resistencia a la flexión, como es de suponerse por el método de obtención y las características microestructurales del mismo, pero en general los valores oscilan entre 350 y 550 MPa.

Módulo de elasticidad.

Los valores más comunes para el SiC están entre 380 y 440 GPa.

Densidad.

El SiC presenta una densidad alrededor de 3.2 g/cm^3 , bajo en comparación a algunas superaleaciones ($8-9 \text{ g/cm}^3$) y la mayoría de los materiales estructurales ($6-18 \text{ g/cm}^3$).

Resistencia a la corrosión

Se han realizado estudios respecto a la resistencia a la corrosión del SiC en distintos medios corrosivos (ácidos y bases, sales fundidas, gases de combustión) en ellos se muestra una elevada resistencia a la permanencia en estos medios.

Coefficiente de expansión térmica.

El SiC exhibe un coeficiente de expansión térmica relativamente bajo, alrededor de $4.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Este bajo coeficiente es uno de los motivos de su elevada relación

K/α, lo que hace que sea un material con una elevada resistencia al choque térmico.

Propiedades tribológicas.

El carburo de silicio resulta ser un material altamente resistente a la fricción y al desgaste. Sin embargo, las propiedades de una pieza de este material dependen del proceso de fabricación, pues el tamaño de grano, la presencia del silicio y su distribución, así como la porosidad son factores que influyen de forma notable en estas propiedades.

Resistencia a la oxidación.

El SiC es una de las cerámicas con mayor resistencia a la oxidación a altas temperaturas. El factor clave para esta resistencia es la formación de una delgada capa de SiO₂ en la superficie expuesta de la pieza.

El principal método industrial de obtención de SiC es la carborreducción de la sílice. Para ello se calienta en el horno eléctrico a alta temperatura una mezcla de arena de gran pureza (97-99.5%) SiO₂) y carbón, produciéndose la reacción:



Suele añadirse sal común, la cual ayuda a la eliminación de impurezas; la arena suele contener impurezas de hierro y aluminio que al reaccionar con el NaCl se convierten en cloruros volátiles que se eliminan junto con los otros gases producidos en el proceso.

Un punto importante a tener en cuenta es la formación del SiO. Este compuesto aparece al reaccionar la sílice con el SiC ya formado:



La temperatura a la cual se lleva a cabo el proceso es 2300 °C – 2600°C. a estas temperaturas tan elevadas se obtiene un producto α-SiC. Aunque no suele ser habitual, se podría llevar a cabo este proceso a temperaturas inferiores, del orden de los 1500°C – 1600°C obteniéndose en este caso β-SiC. (9)

1.5.5 Carburo de Titanio (TiC).

El carburo de titanio se produce por la carburización de los minerales rutilo (TiO_2) o ilmenita (FeTiO_3). Hasta el momento no se ha podido establecer exactamente como se enlazan los átomos de titanio y carbono para formar el TiC.

Estos elementos se relacionan en virtud de sus posiciones en la tabla periódica, el carbono ocupa el grupo principal y el titanio la misma posición en las series de transición.

Las características estructurales y las propiedades del TiC reflejan un cambio obvio en los enlaces atómicos a diferencia del metal puro. Algunas de estas diferencias son:

- Los carburos son duros y frágiles; mientras que el titanio es maleable y muy dúctil.
- El TiC tiene una alta energía de enlace, superior a la del titanio.
- El punto de fusión del TiC es más alto que el del titanio.

Los átomos de carbono dentro del TiC se consideran como átomos aislados que se incrustan dentro de la red cristalina del Ti, sin que exista esencialmente enlaces carbono- carbono, ya que la distancia entre ellos es muy grande como para que exista una interacción atómica significativa. (10)

El TiC es un material de gran importancia para la industria debido a sus propiedades físicas y químicas, tales como su alta dureza, alto punto de fusión, relativa alta conductividad eléctrica y térmica, resistencia al desgaste por abrasión y resistencia a la corrosión. Esto conlleva a que este material sea utilizado en aplicaciones tecnológicas en muchos campos tales como medicina, metalurgia, óptica, aeronáutica y electrónica. (11)

La mayoría de los carburos, como el TiC, no resisten bien la oxidación, y sus aplicaciones a altas temperaturas son más adecuadas en condiciones de reducción. (12)

1.5.6 Carburo de Tungsteno (WC).

El carburo de tungsteno fue el primer carburo en desarrollarse y es el material más importante y ampliamente usado del grupo de los carburos. El WC se produce típicamente por carbonización de los polvos de tungsteno que han sido extraídos directamente de los minerales como la *wolframita* (FeMnWO_4) y la *sheelita* (CaWO_4). Fue fabricado por primera vez a finales del siglo XIX por el francés Henri Moissan. El tungsteno cobro importancia tecnológica con la fabricación de filamentos para lámparas incandescentes. Para dichos filamentos, se requería un estirado en forma de alambre, en el cual las herramientas típicas de acero eran inadecuadas para el proceso debido a su excesivo desgaste. Hubo necesidad entonces de materiales más duros. Fue entonces cuando la dureza del WC fue aprovechada al fabricar dados de carburo duro estirado, sinterizando las partes a partir de polvos de carburo de tungsteno o carburo de molibdeno. Esto fue la primera producción comercial de carburos sinterizados. (13)

El carburo de tungsteno es considerado uno de los más eficientes materiales cerámicos en combinación con alguna matriz metálica gracias a su combinación única de propiedades como alto módulo de elasticidad (550 GPa), alto punto de fusión (2870°C), alta dureza, alta densidad (15.63 g/cm³) y una excelente resistencia al desgaste y la corrosión. En estudios recientes se ha observado que existe una estrecha relación entre las propiedades de las partes manufacturadas y el tamaño de las partículas de WC. Cuando las partículas son más finas, la dureza y la tenacidad aumentan, alargando la vida útil y el desempeño de los componentes fabricados con este carburo.

El proceso tradicional de obtención de polvos de WC es muy complejo y envuelve varios pasos críticos. El polvo de tungsteno es producido en múltiples pasos mediante la reducción del óxido de tungsteno en un atmosfera de hidrogeno. L polvo de tungsteno se mezcla adicionalmente con carbono y se calienta a temperaturas superiores a 1600°C para la carburización y la formación del carburo

de tungsteno. Finalmente, durante la síntesis, se pueden encontrar principalmente dos carburos individuales, W_2C y WC . (14)

1.5.7 Propiedades de los materiales compuestos.

El control de las propiedades mecánicas reside en el concepto de la combinación de materiales metálicos tradicionales con el refuerzo. Bajo condiciones ideales, el compuesto exhibe un límite superior de propiedades mecánicas y físicas definidas por la regla de las mezclas:

$$P_c = P_m F_m + P_r F_r \quad (3)$$

Donde P_c , P_r y P_m son los valores de una propiedad determinada en el material compuesto, el refuerzo y la matriz, respectivamente, y F es la fracción volumétrica en cada caso. Combinando matrices y refuerzos que exhiban propiedades apropiadas, se pueden obtener cambios importantes en la resistencia, módulo de elasticidad, tenacidad a la fractura, densidad, entre otras. La clave del control de propiedades en estos materiales depende en parte del éxito en la selección del refuerzo. (15)

1.6 Materiales compuestos de matriz metálica.

En esta categoría de materiales compuestos, se incluyen dos grupos: aquellos que están destinados para aplicaciones de corte y desbaste (carburos cementados, aceros reforzados con carburos) y aquellos materiales de alta rigidez, resistencia y módulo de elasticidad, normalmente destinados para aplicaciones estructurales en la industria automotriz o aeronáutica. El primer grupo se basa en metales en transición usados como matriz, como el cobalto, hierro y níquel. El segundo grupo es el perteneciente a las aleaciones ligeras, como las aleaciones de aluminio, titanio o magnesio, siendo este grupo el más comúnmente utilizado para la fabricación de la matriz en los materiales compuestos de matriz metálica (MMCs).

Las funciones que tiene la matriz metálica en los materiales compuestos son las siguientes:

- Proteger las fibras o partículas del ambiente exterior (humedad, aire,...).
- Propiciar la unión solidaria de los elementos que constituyen el refuerzo, unir las fibras entre ellas pero separarlas para evitar la propagación de grietas a través del compuesto, sobre todo en el caso de refuerzo con fibras continuas.
- Repartir y transmitir las cargas de los elementos de refuerzos. En general, para que la transmisión sea óptima, la matriz debe deformarse plásticamente para tensiones inferiores a las que está sometido el compuesto y que su deformación sea inferior a la correspondiente a la fractura. La matriz no deberá tener un módulo de elasticidad demasiado elevado.
- Por último, las condiciones de servicio del material compuesto pueden exigir propiedades como la resistencia a la corrosión, a la oxidación o buena resistencia mecánica.

Por el contrario, las funciones que tiene un material de refuerzo en los MMCs son las siguientes:

- Soportar las tensiones que se ejercen sobre el compuesto.
- Aumentar las propiedades mecánicas de la matriz, su dureza y resistencia al desgaste (sobre todo en el caso del refuerzo con partículas).
- Mitigar las fallas de estas propiedades con el aumento de la temperatura.
- Detener la propagación de fracturas.

El refuerzo se pueden clasificar en tres categorías; fibras continuas, whiskers y partículas. (15)

1.5.1 Refuerzo con partículas.

Es refuerzo de menor costo económico es el de partículas y es el que permite una mayor isotropía en las propiedades. El control de tamaño y la pureza son los principales requisitos para su empleo en materiales compuestos. Los refuerzos típicos son óxidos (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , MgO_2), carburos (TiC o B_4C) y nitruros (Si_3N_4). Los materiales más empleados son el grafito, la alúmina (Al_2O_3) y el carburo de silicio (SiC). (15)

1.5.2 Interfase matriz-refuerzo.

La interfase matriz- refuerzo condiciona las propiedades mecánicas finales de los compuestos. La propagación y reparto de cargas aplicadas al material compuesto se efectúa por la unión existente entre matriz y refuerzo. Si la unión no es la adecuada, la matriz soportará la mayor parte de las tensiones y la función de los refuerzos será nula. La interfase es pues una región de composición química variable, que constituye la unión entre la matriz y el refuerzo y que asegura la transferencia de las cargas aplicadas a ambos.

Los principales parámetros necesarios para obtener una interfase ideal son:

- La mojabilidad, (entendiendo como mojabilidad la aptitud de un líquido a extenderse sobre un sólido, propiedad de alto interés cuando el conformado pasa por la infiltración de una preforma-refuerzo por un fundido- matriz) entre la matriz y el refuerzo debe ser buena. Aquí interviene la naturaleza termodinámica de los diferentes elementos y sus energías superficiales.
- Deben de existir fuerzas de unión suficientes para transmitir los esfuerzos de la matriz al refuerzo.
- Las uniones deben de ser estables en el tiempo y sobre todo en el rango de temperaturas de servicio del compuesto.

- Las zonas de reacción entre la matriz y el refuerzo deben ser reducidas y no afectar a los elementos del refuerzo.
- Los coeficientes de dilatación térmica de la matriz y el refuerzo deben de ser similares para limitar los efectos de tensiones internas a través de la interfase, sobre todo al utilizar el compuesto a elevadas temperaturas.

Es difícil clasificar el tipo de unión entre matriz y refuerzo, sin embargo se puede realizar una clasificación según el tipo de reacción química que se desarrolla entre ambos:

- La matriz y los materiales de refuerzo no son reactivos e insolubles.
- La matriz y los materiales de refuerzo son no reactivos, pero solubles.
- La matriz y los materiales de refuerzo reaccionan para formar un tercer componente en la interfase.

En primer lugar, se deben considerar las uniones de tipo mecánico, en las que no tiene lugar ningún tipo de reacción química. Este tipo de unión puede existir en el caso de refuerzos que tienen una superficie rugosa. La ausencia de una unión química conduce a un material compuesto con propiedades mecánicas bajas.

La unión por mojabilidad y con disoluciones tiene lugar en los materiales compuestos reforzados por casi cualquier elemento, excepto los óxidos. La matriz moja y/o disuelve parcialmente los elementos del refuerzo, sin que se forme ningún compuesto entre ambos, existiendo interacciones electrónicas a corta distancia (distancias atómicas).

En las uniones donde ocurren reacciones químicas, estas pueden ser simples, que hacen intervenir las transferencias de átomos de uno o ambos compuestos, formándose un nuevo compuesto químico en la interfase o bien reacciones más complejas, que se pueden representar en una secuencia de reacciones.

Existen factores que pueden afectar a la estabilidad de la interfase como son las inestabilidades debido a la disolución, cuyo inconveniente principal es la pérdida parcial de refuerzo, produciéndose cavidades debido al efecto Kinkerdall,

principalmente en el caso de refuerzos metálicos; inestabilidades debido a la descomposición de la interfase, que se producen básicamente en compuestos sujetos a ciclos térmicos. (15)

1.5.3 Propiedades mecánicas de los materiales compuestos de matriz metálica.

Módulo de elasticidad.

Los refuerzos cerámicos discontinuos de alto modulo, añadidos a matrices metálicas, producen un aumento en la rigidez del compuesto. Del mismo modo, la orientación preferente del *whisker* y fibras cortas en el compuesto provocan también un aumento de la rigidez en la dirección de alineamiento.

El módulo de elasticidad no aumenta de forma lineal con la fracción de volumen de refuerzo, como en el caso de alineamiento uniaxial de refuerzos continuos. Su incremento estará condicionado con el grado de alineamiento y la orientación de las fibras en la dirección del ensayo.

Limite elástico.

La adición de refuerzos discontinuos en valores del 5% o más, produce un aumento del límite elástico en una gran variedad de aleaciones de aluminio. En algunos casos, se pueden obtener pequeños aumentos en el límite elástico por la combinación del tipo de refuerzo y la elección adecuada de la matriz. En este caso, el tamaño de las partículas tiene un papel muy importante en el límite elástico, pues en general, refuerzos de pequeños tamaños propician altos valores en esta propiedad. Por ejemplo, las adiciones de partículas de 3 μm pueden aumentar el límite elástico en 60-70 MPa cuando se comparan con refuerzos de 25 μm .

Los principales factores que contribuyen a la mejora del límite elástico son:

- Tensiones térmicas residuales: se originan debido a la diferente contracción térmica de la matriz y el refuerzo. Bajo la aplicación de una carga exterior se producen tensiones localizadas que disminuyen el límite elástico efectivo del material. Se pueden utilizar distintos procesos para disminuir este efecto en la matriz, por ejemplo la relajación y la formación de precipitados que producen cambios en el volumen y de esta forma compensan las tensiones internas residuales.
- Mecanismos de refuerzo de la matriz: este efecto se refiere a las variaciones microestructurales relacionadas con el tamaño de grano y aumento de la densidad de dislocaciones que se producen en el material. El control de estas variables depende de la vía de fabricación y del tamaño y la fracción de volumen de las partículas de refuerzo.

Endurecimiento.

El comportamiento mecánico de los MMC's viene caracterizado por los valores elevados de la velocidad de endurecimiento tras el límite elástico. Esto se aplica microestructuralmente en términos de transferencia de carga entre la matriz y el refuerzo. Se ha observado que esta velocidad aumenta con la relación longitud-diámetro de las partículas de refuerzo, lo que parece indicar la existencia de una transferencia de carga más efectiva para esta morfología.

Resistencia a la tracción.

La resistencia a la tracción de materiales compuestos de matriz metálica reforzados con partículas depende de la relación entre dimensiones, fracción de volumen y distribución de refuerzo, de la aleación base, los tratamientos térmicos y de la unión refuerzo-matriz.

Se puede alcanzar un mayor aumento en la resistencia mediante la reducción del tamaño de las partículas, llegando a un incremento de un 10%, cuando comparamos partículas de 3 a 23 μm de tamaño. Por otro lado, con el aumento de la resistencia, habrá una reducción de la ductilidad, principalmente cuando

superamos el 10% de cantidad de refuerzo. Un tamaño pequeño del refuerzo favorece la ductilidad.

Fractura.

La menor ductilidad se obtiene para aleaciones de gran resistencia reforzadas con elevadas fracciones en volumen de partículas de gran relación longitud/diámetro y alta fuerza de unión interfacial refuerzo-matriz.

La utilización de matrices de menor resistencia y la reducción de la fuerza de unión refuerzo-matriz, resulta en un aumento de la ductilidad. La utilización de *whiskers* mejora la tenacidad a la fractura en comparación con el uso de fibras cortas.

Para el refuerzo con partículas, el control de los factores de fractura es más complejo. La tenacidad a la fractura decrece con el aumento con el aumento de la fracción de volumen de partículas, a lo que ocurre de igual manera con los *whiskers*.

Propiedades mecánicas a altas temperaturas.

Los MMC's experimentan un aumento en el módulo elástico y resistencia a altas temperaturas respecto a las aleaciones no reforzadas. La exposición a tiempos mayores y ciclos térmicos produce la aparición de inestabilidades dimensionales.

Fatiga.

En general, la mejora en la resistencia a la fatiga es una de las características que hacen atractivos los MMC's. En este tipo de ensayos, las grietas se inician generalmente en la interfase matriz/refuerzo, especialmente en agrupaciones de partículas de refuerzo. Uno de los aspectos más determinantes de la respuesta a la fatiga de los materiales compuestos con matriz metálica es el tamaño de la particular del refuerzo, aunque su efecto depende del tipo de ensayo en particular.

(15)

1.5.4 Comportamiento tribológico de los materiales compuestos con matriz metálica reforzados con partículas.

El comportamiento tribológico de un material compuesto depende de las propiedades microestructurales del material y de a condición de carga y contacto (tribosistema). Bajo situaciones abrasivas y de deslizamiento, los materiales que contengan una elevada fracción de volumen de refuerzos duros exhiben una elevada resistencia al desgaste.

Fricción y deslizamiento.

El comportamiento de fricción de desgaste de materiales compuestos depende de la naturaleza de las partículas de refuerzo y tiene relación con el contenido en la matriz. Las partículas cerámicas típicas, usadas como refuerzo son el carbono y el SiC.

Fricción y desgaste abrasivo.

La resistencia a la abrasión normalmente se determina por dos ensayos diferentes:

- a) ensayo de bajas tensiones, con una rueda de goma y
- b) ensayo con altas tensiones, como son *pin on disk* y *pin on drum*.

Las partículas son generalmente redondas o trituradas en varios tamaños y formas. El tamaño y la forma de las partículas abrasivas, así como la dureza son parámetros importantes para determinar la resistencia al desgaste. Cuando el tamaño de las partículas abrasivas es inferior a 1 μm , el mecanismo de desgaste que predomina es el abrasivo.

En materiales compuestos con matriz metálica, el desgaste abrasivo da paso a la formación de canales o surcos, deformación plástica por penetración de las partículas duras.

Mecanismos de desgaste abrasivo en materiales compuestos que contienen partículas duras.

El desgaste abrasivo puede clasificarse tomando como base la naturaleza de la interacción en desgaste con dos o tres cuerpos. En desgaste abrasivo con dos cuerpos, este es fuertemente dependiente de la tenacidad a la fractura y no meramente de la resistencia del compuesto, debido a que la propagación de grietas es el factor de control. En el desgaste abrasivo con tres cuerpos, las partículas abrasivas (como arena sílice) tienden a penetrar en aleaciones matriz relativamente blandas. Sin embargo, las partículas duras en los materiales compuestos resisten esta penetración debido a su elevada dureza bajo pequeñas cargas.

Mecanismos de desgaste abrasivo en materiales compuestos que contienen partículas blandas.

Un compuesto típico de este grupo es MMC/grafito. La formación de una película lubricante en la tribosuperficie se considera como responsable del bajo coeficiente de fricción y desgaste de estos compuestos. El área recubierta por la película, que está relacionada con la fracción de volumen de partículas blandas, es el factor de control. (15)

1.7 Métodos de procesamiento.

Los materiales compuestos de matriz metálica (MMCs) reforzados con partículas necesitan dos etapas para obtener una pieza con forma y propiedades finales. En una primera fase de procesado, se obtiene una preforma a partir de las primas y se pasa a una etapa de consolidación final, donde el material adquiere todas sus propiedades. A continuación, se describirán los principales métodos de procesamiento y consolidación de este tipo de materiales, que se muestran en la siguiente figura.

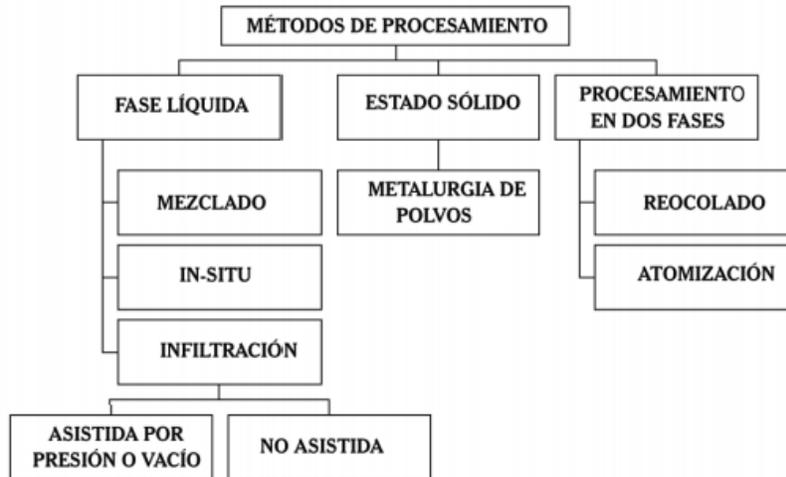


Figura 8. *Métodos de procesamiento de los materiales compuestos con matriz metálica.* (16)

Infiltración

En este método de fabricación de los materiales compuestos de matriz metálica, los refuerzos más utilizados comúnmente son los *whiskers* de SiC y en general fibras cortas. Inicialmente se fabrica una preforma del material cerámico usado, normalmente, un aleante. Esta preforma se coloca en una matriz. A continuación se adiciona el metal líquido y seguidamente, por aplicación de presión, este se infiltra en la preforma. La figura 11 ilustra simplifícadamente este proceso.

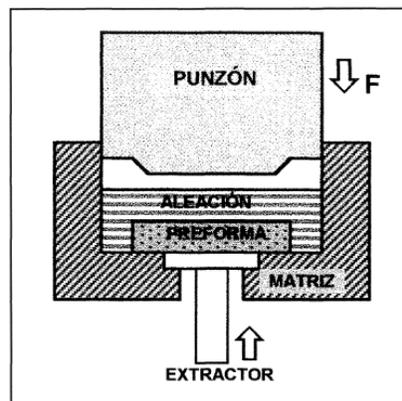


Figura 9. *Proceso de obtención de materiales compuestos por infiltración (squeeze casting.)* (17)

Para obtener un producto de buena calidad es necesario un control cuidadoso de la temperatura de la preforma, el ciclo de presión, la temperatura del metal líquido y las condiciones de solidificación. La temperatura de la preforma y del metal líquido influyen en la presión requerida para la infiltración del metal. Además, la aplicación de presión también produce una compresión de la preforma y puede provocar la fractura de la misma y consecuentemente del material.

Se deben controlar las condiciones de solidificación para evitar el encuentro de los frentes de solidificación para evitar la aparición de los frentes de solidificación y la aparición de la porosidad.

Por medio de este proceso se pueden infiltrar también, una preforma en una pieza, en la que se desea reforzar una determinada zona. Este procedimiento se utiliza para producir piezas como pistones de motores de combustión interna, donde se desea reforzar solamente las regiones solicitadas. (17)

Infiltración no asistida.

En general, la infiltración de un cuerpo poroso por un líquido se lleva a cabo por la aplicación de vacío o de una fuerza para promover la penetración del líquido dentro de los poros. Sin embargo, bajo condiciones especiales puede obtenerse la infiltración satisfactoriamente sin la ayuda de fuerzas externas. Esto normalmente se conoce como “infiltración sin presión” o “infiltración espontánea”. El término infiltración espontánea puede ser confundido con que la infiltración ocurre instantáneamente, pero en realidad, este término no se refiere a la cinética del proceso, sino a que las condiciones a que las condiciones termodinámicas del proceso son tales que la infiltración es autopromovida.

La infiltración de un cuerpo poroso es más convenientemente modelada aproximando el cuerpo poroso como una multitud de capilares cilíndricos a través de los cuales sale el líquido, como se ilustra en la siguiente imagen. En dicha figura, R es el radio del capilar y θ es el ángulo de contacto entre las partículas sólidas y el líquido.

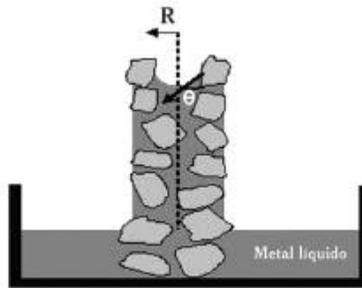


Figura 10. *Representación esquemática de como sube un líquido en un canal capilar que está formado entre partículas en un cuerpo poroso. (18)*

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

La mojabilidad entre los metales y cerámicos es un fenómeno muy importante para una gran gama de aplicaciones industriales relacionadas con la fabricación de materiales compuestos metal-cerámico y uniones metal-cerámico. La mojabilidad es un término comúnmente utilizado para describir la distribución de un líquido sobre un sólido. Una buena mojabilidad es una condición esencial para la generación de la unión adecuada entre una fase cerámica y la matriz metálica líquida, además de ser necesaria para producir una resistencia lo suficientemente elevada en la interfase metal-cerámica para la transferencia y distribución de la carga de la matriz al reforzamiento sin provocar la falla. (18)

Reofusion o reocolada

Consiste en el conformado de un material en estado parcialmente solidificado, es decir, donde las cantidades de fase líquida y sólida están delimitadas por la línea liquidus y solidus del diagrama de fases. Este proceso presenta dificultades relacionadas con carácter dendrítico de la solidificación que provoca la imposibilidad de verter fácilmente la aleación en un molde cuando la fracción

solidificada sea entre 20-30%, aproximadamente. En este caso el material no es capaz de llenar el molde sin que aparezcan grietas ni se segreguen fases líquidas.

La introducción de un elevado esfuerzo de cizalla (tipo agitación mecánica) en el metal líquido, durante la solidificación, impide la formación de esta estructura dendrítica, provocando la aparición de una estructura esferoidal. El mayor problema en la fabricación de materiales compuestos de matriz metálica por medio de reofusión es conseguir un mojado suficiente entre el baño metálico y el refuerzo. Debido a que el tiempo de contacto entre la partícula de refuerzo y el metal líquido puede ser muy largo, la posible reacción entre las dos fases es de gran importancia. El refuerzo elegido debe ser estable en contacto con el metal líquido o, en caso contrario, debe ser tratado para proporcionar una capa protectora. La distribución de las partículas depende fundamentalmente del método de mezcla y de la velocidad de solidificación.

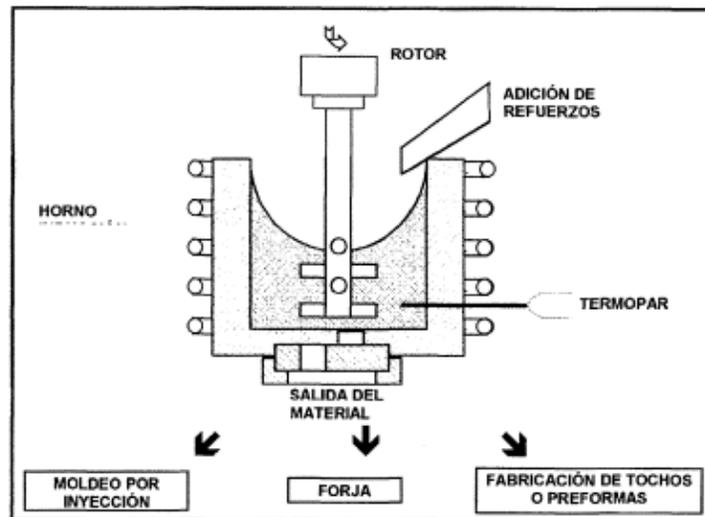


Figura 11. *Proceso de fabricación de materiales compuestos por reofusión.* (17)

Deposición por spray (spray forming)

Este proceso está basado en la técnica de producción de polvos vía atomización por gas, que consiste en la atomización de un chorro de metal líquido por la acción de un haz de gas inerte. En este caso, sin embargo, las partículas de metal líquido

producidas por atomización, chocan con un sustrato intermedio, constituyendo una preforma. Este sustrato, es una matriz con la forma deseada. La siguiente figura muestra el proceso del spray forming para materiales compuestos de matriz metálica.

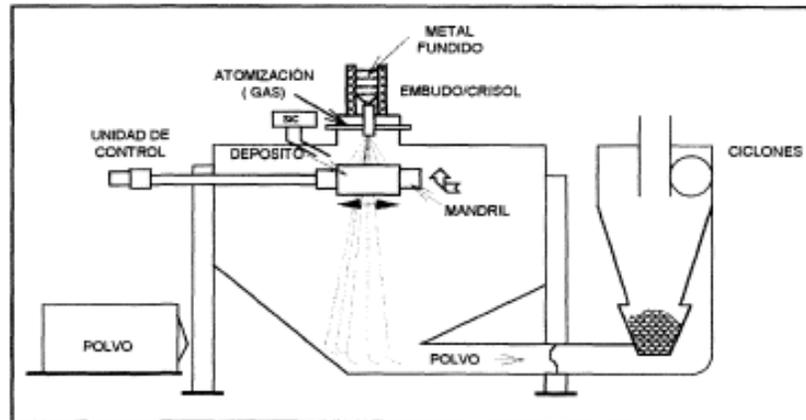


Figura 12. *Proceso de obtención de materiales compuestos por "spray forming".*
(17)

La fabricación de MMC's por este método se realiza mediante la introducción de partículas de refuerzo dentro del chorro de atomización para ser incorporadas a la aleación solidificada. El tiempo de contacto entre el metal líquido y las partículas del refuerzo es corto. Normalmente el flujo del metal es de 5kg/min y la preforma obtenida presenta una densidad aproximada del 95%. A continuación tiene lugar una etapa secundaria del procesado, como extrusión, laminado o forja para propiciar la densidad total del material.

Este método de producción de compuestos confiere a las piezas una microestructura muy fina, con una distribución homogénea de los refuerzos y mantiene una mayor cantidad de elementos de aleación en solución. (17)

Metalurgia de polvos

El proceso de obtención de MMC's vía pulvimetalurgia (P/M) consiste básicamente en la mezcla de polvos metálicos y refuerzos en estado sólido, seguida de compactación y consolidación. Este proceso presenta la ventaja de

requerir menores temperaturas durante la preparación de los compuestos en comparación con la preparación de compuestos en estado líquido. La siguiente figura presenta las principales etapas del procesado por vía pulvimetalúrgica.

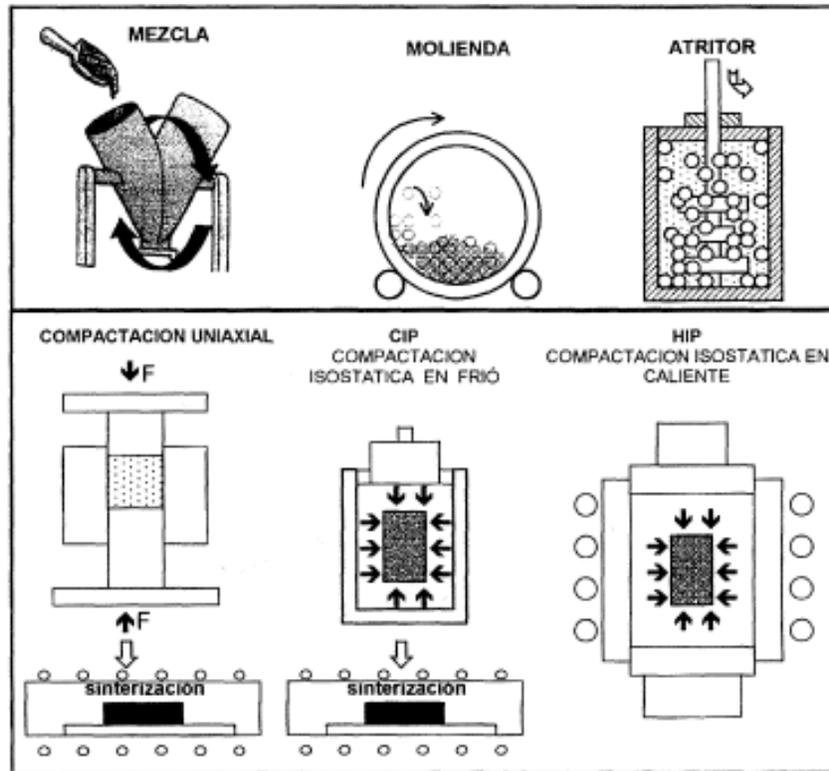


Figura 13. *Proceso de fabricación de materiales por metalurgia de polvos.* (17)

Las principales operaciones del proceso de metalurgia de polvos son la compactación y el sinterizado.

- *Compactación.*

El compactado consiste en someter la mezcla de polvo adecuadamente preparada a temperatura normal o elevada, a una presión considerable. El comprimido en polvo resultante se conoce como “aglomerado” y se dice que está en “verde”, puede manipularse, pero es relativamente frágil. La mayor parte del compactado se realiza en frío, aunque hay algunas aplicaciones en las cuales los comprimidos se presionan en caliente. El propósito del compactado es consolidar el polvo en la

forma deseada y cerca de las dimensiones finales, teniendo en cuenta cualquier cambio dimensional que resulte después del sinterizado. El compactado también se ha diseñado para impartir el nivel y tipo de porosidad deseado.

Las técnicas de compactación pueden clasificarse de la siguiente manera:

- Técnicas de presión, como troquel, isostática, formado de alta energía-rapidez, forjado, extrusión, vibratoria y continua.
- Técnicas sin presión, como suspensión, gravedad y continua.

La técnica más común es el compactado por troquel, que consiste en llenar la cavidad de troquel con un volumen definido de polvo; la aplicación de la presión requerida mediante el movimiento de punzones superior e inferior uno hacia el otro; y la expulsión del comprimido verde por el accionar del punzón inferior, como se muestra en la figura.

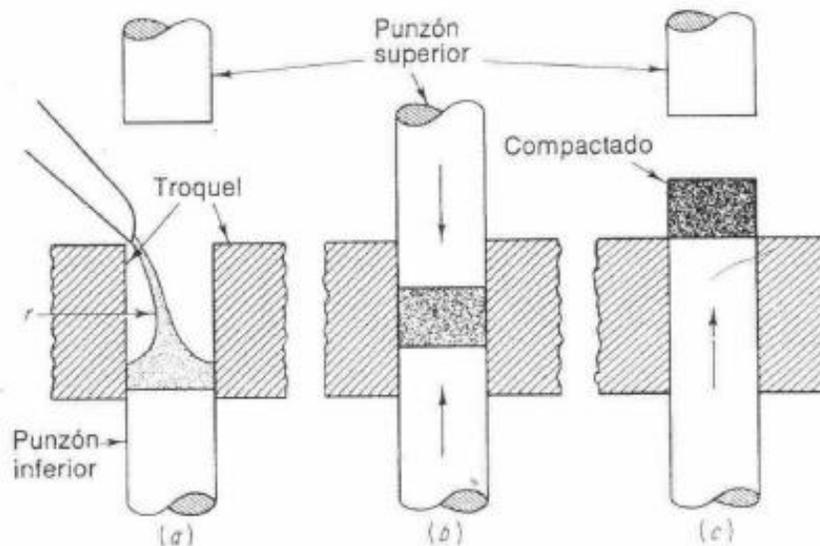


Figura 14. Operaciones esquemáticas para el compactado por troquel para formar piezas de polvo.

Las presiones utilizadas varían comúnmente entre 19 a 50 ton/pulg². La presión puede obtenerse de prensas mecánicas o hidráulicas. Los troqueles se fabrican generalmente de aceros para herramienta endurecidos, esmerilados y pulidos.

Cuando el polvo a compactar consiste en partículas duras y abrasivas, el troquel se construye en dos piezas. Los punzones se fabrican de aceros para troquel tratado térmicamente y deben de estar perfectamente alineados.

- *Sinterizado*

El sinterizado es una operación donde los aglomerados verdes son sometidos a calor, generalmente en una atmosfera inerte, a una temperatura inferior al punto de fusión del metal. Los hornos de sinterizado pueden ser del tipo de resistencia eléctrica, o del tipo de encendido con gas.

El proceso de sinterizado empieza con el enlace entre partículas conforme el material se calienta. El enlace incluye la difusión de átomos donde hay contacto entre partículas adyacentes que dan lugar al desarrollo de fronteras de grano. Esta etapa origina un incremento en la resistencia y la dureza del material. Durante la siguiente etapa, las áreas de enlace recientemente formadas, llamadas “cuellos”, crecen en tamaño, seguidas por un redondeo de los poros. Esto se muestra en la figura 17, en términos de un modelo de tres esferas. La última etapa es encogimiento y la eventual eliminación el poro. Esta etapa rara vez se completa, ya que la temperatura y el tiempo necesarios son demasiado imprácticos. (19)

Los fenómenos que intervienen durante la sinterización son de transferencia de masa, por adherencia o por evaporación y condensación, o transferencia de masa debido a la difusión de átomos a vacancias en las redes.

A temperaturas de entorno al 30% de la de fusión empiezan a aparecer los mecanismos de difusión superficial. Se produce el movimiento de los átomos desde las zonas convexas a las zonas cóncavas de las partículas de polvo conectadas aumentando los puentes de enlace entre partículas sin aumentar el acercamiento entre sus centros y sin producir cambios dimensionales.

Al llegar a temperaturas entorno al 50% de la de fusión, actúan los mecanismos de difusión de la red a partir de las imperfecciones como vacantes y dislocaciones. Se sigue aumentando el puente de enlace entre partículas y se redondean los poros.

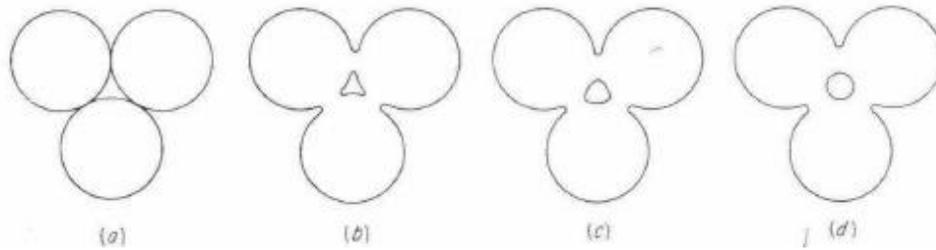


Figura 15. Representación esquemática de un modelo de tres esferas de sinterización a) puntos originales de contacto, b) crecimiento de cuello, c) y d) redondeo de poro. (19)

Las propiedades de los materiales compuestos de matriz metálica fabricados por vía pulvimetalúrgica pueden ser mejoradas a través de sinterización con fase líquida. Con o sin presión adicional, y también por procesos de fabricación secundarios, tales como extrusión, forja o laminación. (17)

Aleado Mecánico (MA)

Si bien el principal método comercial de fabricación de polvos metálicos aleados es la atomización, en los últimos años, y coincidiendo con el desarrollo de los materiales compuestos de matriz metálica, están surgiendo procesos basados en la molienda como un método eficaz para conseguir tanto aleaciones de difícil obtención por otros métodos, como polvos de material compuesto. De todos ellos, uno de los más efectivos y de mayor interés es el aleado mecánico.

La técnica de aleación mecánica fue estudiada y desarrollada por primera vez en el año de 1966, por John S. Benjamin, en el laboratorio de investigación INCO (Laboratory of the International Nickel Company) en un esfuerzo por encontrar el modo de combinar el endurecimiento por dispersión de óxidos con el endurecimiento por precipitación con la fase γ' en superaleaciones base níquel para aplicaciones en turbinas de gas. Desde entonces, el aleado mecánico ha diversificado su campo de aplicación desde las aleaciones base hierro a las aleaciones base aluminio y sistemas cerámicos.

Definido como un proceso de molienda en seco, la ventaja fundamental del aleado mecánico es precisamente la posibilidad de obtener composiciones inalcanzables por el método de atomización, elevando el contenido en solutos muy por encima de las composiciones de equilibrio y aumentando el porcentaje en refuerzos, eliminando los problemas de segregación y formación de aglomerados generalmente asociados a las mezclas pulvimetalúrgicas convencionales. (20)

Proceso de aleación mecánica.

El aleado mecánico es una técnica de procesamiento de polvos que permite la producción de materiales homogéneos partiendo de una mezcla de polvos elementales. La mezcla de polvos, introducida en un molino planetario de alta energía, es sometida a colisiones por medio de bolas de acero o zirconia. La interacción entre las bolas de molienda y las partículas de polvo puede caracterizarse por procesos como la soldadura en frío o la deformación plástica y la posterior fragmentación de las partículas, hasta que se produce un polvo en el que cada partícula está constituida por la composición porcentual de la mezcla de polvo inicial. Así, las continuas soldaduras y fracturas son los más importantes fenómenos implicados en la aleación mecánica que conducen a la transformación de la estructura cristalina por reacciones en el estado sólido. A continuación se describen las principales variables del proceso.

a) Materias primas

Es evidente que van a ser las características del polvo inicial las que determinen la evolución específica del proceso. Habitualmente se parte de materiales en forma de polvos elementales o compuestos como polvos prealeados, carburos, óxidos o intermetálicos. Pero es, quizá, la respuesta específica del polvo a la hora de absorber la energía suministrada por las bolas lo que determinará el predominio de la soldadura o la fractura en el proceso, por lo que las mezclas pueden clasificarse según la ductilidad de la materia prima como:

- Dúctil – dúctil: en este caso, hay un predominio de la soldadura frente a la fractura. se forma una estructura laminar en las partículas aglomeradas y

las láminas va desapareciendo con el tiempo de molienda, permitiendo obtener un material homogéneo. Se produce en el caso de la mezcla de dos materiales metálicos para obtener una aleación o intermetálico.

- Dúctil – frágil: en este caso se produce un proceso rápido de dispersión y posterior difusión, donde las partículas frágiles, según van fracturándose, van introduciéndose dentro del material dúctil. Esta difusión se ve favorecida por el calentamiento inherente a la técnica. Al finalizar, la homogeneización del producto puede ser parcial o total, dependiendo de la dispersión, y en su caso, de la solubilidad del elemento frágil en la matriz del elemento dúctil.
- Frágil – Frágil: en esta combinación se produce un claro dominio de la fractura. No obstante, el proceso de aleación da lugar a la formación de capas ultrafinas que pueden inducir a la formación de aleaciones.

b) Agente controlado del proceso.

A pesar de esta clasificación genérica, el proceso de aleación mecánica suele incluir por lo menos un componente dúctil que actúa como soporte o matriz de todos los demás componentes. Es la tendencia específica de este a la soldadura la que exige la adición del agente controlador del proceso (*PCA, process control agent*). Las partículas de polvo, sometidas a colisiones dentro del molino de alta energía, evolucionan a través de continuas soldaduras y fracturas. Solo un adecuado equilibrio entre ambos fenómenos permite el avance del proceso de forma adecuada. Para evitar la tendencia excesiva a la soldadura que presenta ciertos materiales como el aluminio, es necesaria la adición del PCA. De otra forma, desemboca en la soldadura en frío de las partículas en las paredes del molino y en las bolas, imposibilitando el proceso. Los PCA generalmente empleados se encuentran en forma de polvo, siendo absorbidos por las superficies de las partículas, con lo que se disminuye la tensión superficial y se evita la formación de aglomerados, permitiendo el avance del proceso. Un aspecto importante asociado a la adición del PCA, lo constituye la contaminación derivada de su descomposición durante el proceso, en particular en materiales de elevada

pureza. Dado que la mayoría de los PCA son compuestos orgánicos, cuya composición es, por tanto, carbono, oxígeno e hidrogeno, la contaminación en estos elementos resulta inevitable. No obstante, no en todos los casos esta contaminación actúa en detrimento de las propiedades de los materiales. Existen materiales, como el aluminio, sus aleaciones y materiales compuestos donde la incorporación del PCA da como resultado la dispersión de finas partículas de Al_4C_3 . El esquema de la adsorción del PCA durante el proceso de aleado mecánico se muestra en la siguiente figura.

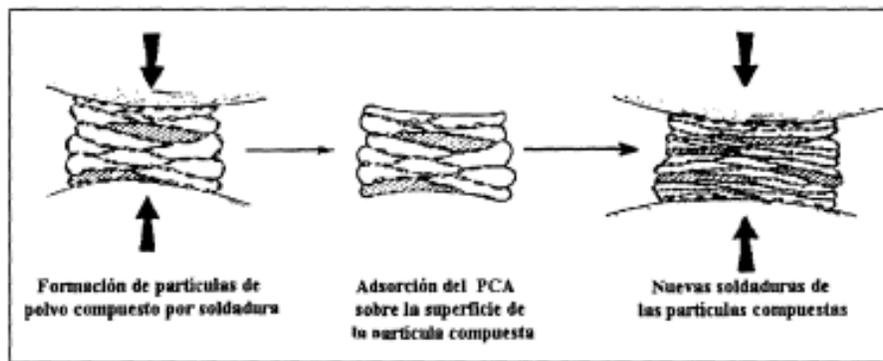


Figura 16. *Esquema de la adsorción del PCA durante el proceso de aleación mecánica.* (20)

c) *Relación bolas/carga.*

La relación bolas/carga, indicada siempre en masa, es uno de los parámetros más importantes del aleado mecánico. Su importancia radica en que el número de colisiones por unidad de tiempo crece a medida que lo hace el número de bolas. De esta forma, a medida que se incrementa el número de colisiones se favorecen los fenómenos de soldadura en frío y fractura de las partículas de polvo atrapadas entre las bolas, fenómenos inherentes al proceso, al mismo tiempo que aumenta localmente la temperatura de molienda, lo que provoca finalmente una aceleración en el proceso de difusión. La selección óptima de la relación bolas/carga, que oscila generalmente entre 10:1 y 20:1 para un molino de alta energía, depende, además, de otros parámetros y condiciones del proceso, como la velocidad, pero es principalmente el tipo de molino y su capacidad específica de suministrar

energía al sistema lo que condiciona su elección. Existen estudios que confirman que, a medida que aumenta la relación bolas/carga se produce un aumento en la dureza del polvo, al incrementarse la deformación plástica de las partículas, sin embargo dicha relación no suele superar los rangos anteriormente indicados. La figura 19 muestra un esquema de la soldadura y la fractura del polvo por la acción de las bolas. (20)

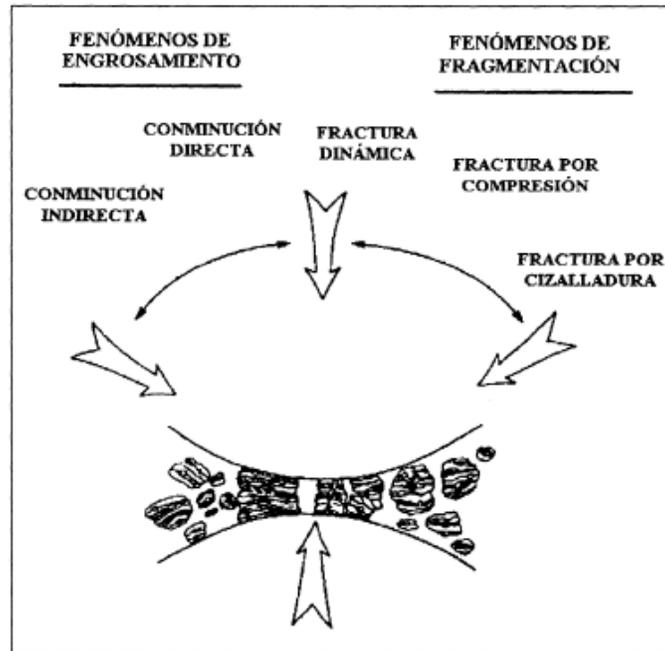


Figura 17. Esquema de la soldadura y fractura del polvo por acción de las bolas colisionando durante el aleado mecánico. (20)

d) *Intensidad de la molienda.*

La intensidad de la molienda constituye un parámetro crítico en la medida de la energía de molienda la cual es directamente proporcional a las características del polvo y a las propiedades del mismo generadas durante el proceso. Es evidente que, cuando dicha intensidad se ve incrementada, ya sea por la cantidad de bolas o por la densidad del material de las mismas, o el incremento de la velocidad de colisión, la energía transferida a las partículas es mucho mayor por cada colisión y por tanto, mayor es la energía a disipar en forma de calor y deformación.

e) Equipo de molienda.

Se considera equipo de molienda al sistema formado por la vasija, contenedor o molino y los cuerpos moledores. Son numerosos los tipos de molinos disponibles actualmente para la realización del proceso: molinos horizontales convencionales, molinos controlados por fuerzas magnéticas, molinos de impacto, destacando los molinos planetarios y molinos de alta energía o de atrición. Las diferencias de funcionamiento entre todos ellos, así como las velocidades disponibles están directamente relacionadas con su eficacia relativa, así como con la energía de molienda suministrada por cada uno de ellos.

f) Atmosfera controlada.

La atmosfera en la cual se lleva a cabo la molienda ejerce una gran influencia sobre la contaminación del polvo. Para prevenir la oxidación y contaminación durante el aleado mecánico, el proceso generalmente se lleva a cabo en un molino que previamente ha sido desgasificado, y que está bajo presión y/o flujo de gas inerte. En la mayoría de los casos, la atmosfera empleada es argón, aunque algunos autores emplean otros gases, como helio o nitrógeno. Estos sin embargo, no suelen ser comunes, en particular el nitrógeno dada su reactividad y su tendencia a formar compuestos con el material base. Además, no todos los equipos permiten llevar a cabo moliendas con flujo de atmosferas controladas.

(21)

Evolución del proceso y etapas principales.

Son numerosos los fenómenos que intervienen en el proceso de aleado mecánico, siendo igualmente complejo aislar las etapas a través de las cuales evoluciona el polvo hasta la consecución de la aleación. Por ello, las etapas han sido descritas de forma cualitativa. Describir dicha evolución, en función del tiempo y condiciones del proceso, depende directamente de las características iniciales del polvo que condicionan de forma determinante su evolución. La evolución está dividida en las siguientes etapas:

a) Inicial: se produce en los primeros instantes de molienda y se caracteriza por la deformación del polvo que, atrapado entre las bolas, comienza a adquirir una morfología aplastada o en forma de láminas. Las partículas de polvo dúctiles son fácilmente deformables ante la fuerza de compresión de las bolas que chocan entre sí, mientras que las partículas más duras ofrecen mayor resistencia a la deformación, fracturándose en algunos casos.

b) Predominio de soldadura.

Esta etapa se caracteriza por la formación de partículas con estructura sándwich o multicapa, donde las láminas se van soldando paralelas entre si por acción de los cuerpos moledores, incrementando de esta forma el espesor de las partículas. A pesar de ello, la morfología de las partículas es bastante aplastada, por lo que presentan un volumen mayor.

c) Formación de partículas equiaxiales

El proceso evoluciona a través de la formación de partículas equiaxiales, probablemente debido a la pérdida de ductilidad del material, que endureciéndose a lo largo de las diferentes etapas presenta una mayor tendencia a la conminución.

d) Soldadura con orientación desordenada.

En esta etapa se produce un fuerte incremento en la fracción de partículas que, soldándose sin ningún tipo de preferencia en la orientación, adquieren una morfología equiaxial. Esta evolución va asociada con un progresivo aumento de propiedades del polvo manifestadas principalmente a través de la dureza.

e) Final o afino de la estructura.

El proceso avanza finalmente a través del crecimiento en la homogeneidad interna del polvo y el afino de su microestructura. No parecen ya estructuras en forma de capas, ya que están llegando a ser tan finas ($< 0.5 \mu\text{m}$) que dejan de ser visibles alcanzándose de esta forma en cada partícula de polvo la composición

deseada. Se constituye un polvo prealeado equivalente a la composición porcentual de la mezcla de polvo inicial. La evolución de la estructura en los materiales constituidos por mezclas dúctil-frágil, como son los materiales compuestos de matriz metálica, es un poco diferente. En estos, el metal o la aleación que compone la matriz van constituyéndose a partir de los polvos elementales al mismo tiempo que actúa como soporte del refuerzo, que mucho más duro, se fractura y distribuye homogéneamente en la matriz hasta quedar completamente embebido en ella. Las figuras 20 y 21 muestran las etapas del aleado mecánico en un material dúctil – frágil, y dúctil – dúctil respectivamente.

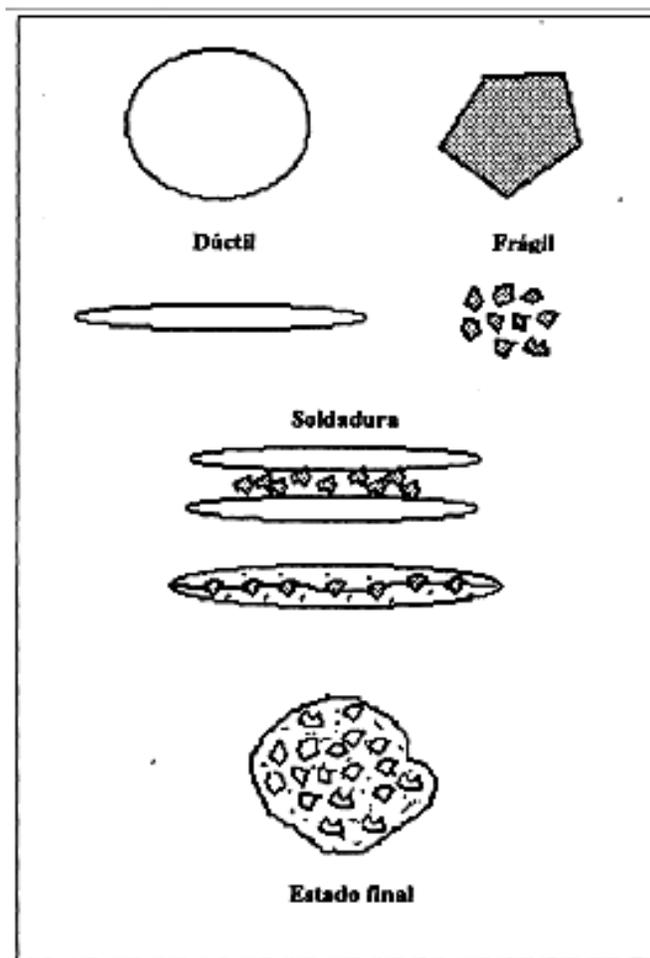


Figura 18. *Etapas del aleado mecánico en un material dúctil-frágil. 1) Materia prima. 2) Inicial. Deformación y fractura de las partículas. 3) Predominio de soldadura. 4) Estado final o afino de la estructura.*

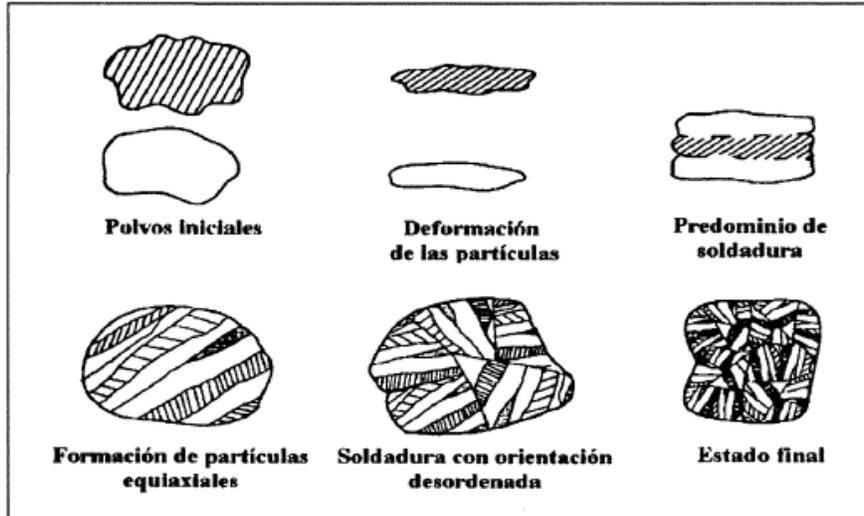


Figura 19. *Etapas del aleado mecánico en un material dúctil-dúctil.* 1) *Materia prima.* 2) *Inicial. Deformación de partículas.* 3) *Predominio de soldadura.* 4) *Formación de partículas equiaxiales.* 5) *Soldadura con orientación desordenada.* 6) *Final o afino de estructura.* (19)

1.8 Materiales obtenidos por aleado mecánico.

Desde la introducción del proceso y la obtención industrial por aleado mecánico de aleaciones base níquel endurecidas por dispersión de óxidos en los años 60, se ha desarrollado un gran número de aplicaciones del proceso a la obtención de otros materiales. En particular, son numerosas las aleaciones, intermetálicos, materiales amorfos y materiales compuestos desarrollados bajo esta técnica. El desarrollo de este proceso ha llegado a la obtención de materiales convencionales tales como las aleaciones base hierro o los aceros ferríticos endurecidos por dispersión, con buenas propiedades y resistencia a la oxidación en temperaturas elevadas, superiores a las obtenidas por metalurgia tradicional.

La posibilidad de extensión de los límites de solubilidad, restringida en otros métodos de obtención de polvo, incluso en la rápida solidificación, ha hecho posible el desarrollo, no solo de las aleaciones de titanio con elevados contenidos

de otros elementos, como el zirconio, sino también la obtención de fases amorfas e intermetálicos base titanio, como TiAl.

El proceso de aleado mecánico también está facilitando la obtención de materiales compuestos con matriz metálica, siendo la gran ventaja la gama de posibilidades de obtener propiedades superiores a las alcanzadas por otros métodos, pues se elimina la posibilidad de la formación de segregaciones y aglomerados. La posibilidad de obtener un material compuesto constituido desde el principio, por polvos de matriz metálica, reforzados con partículas cerámicas, finamente dispersas en su interior, permite alcanzar finalmente un material de propiedades por encima de las esperadas en este tipo de materiales. (19)

CAPITULO II TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.1 Difracción de rayos X (XRD)

La estructura de un material cristalino se puede analizar usando la técnica de difracción de rayos X (XRD). Cuando un haz de rayos X de una longitud de onda específica del mismo orden de magnitud de las distancias interatómicas del material llega a este, los rayos x se dispersan en todas direcciones. La mayor parte de la radiación dispersada por un átomo anula la radiación dispersada por otros átomos. Sin embargo, los rayos x que llegan a ciertos planos cristalográficos formando ángulos específicos con ellos se refuerzan. A este fenómeno se le llama difracción. Los rayos x se difractan, o el haz se refuerza, cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg:

$$\text{sen}\theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \quad (4)$$

Donde el ángulo θ es la mitad del ángulo que forma el haz difractado y el haz original, λ es la longitud de onda de los rayos x y $2d_{hkl}$ es la distancia interplanar que produce refuerzo constructivo del haz.

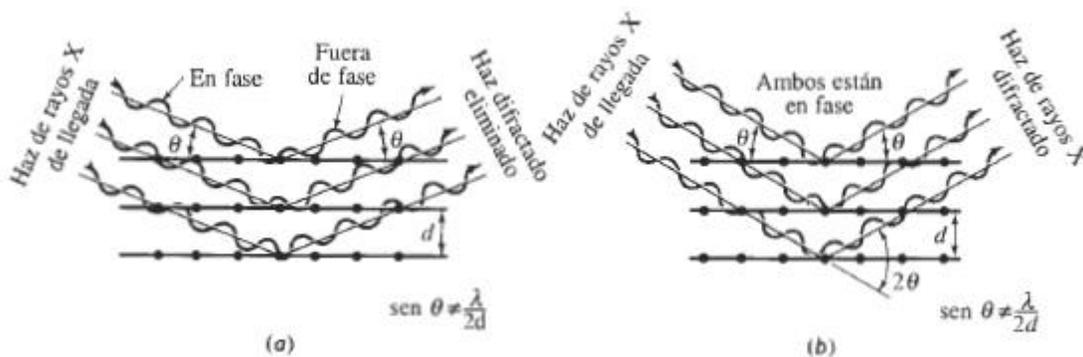


Figura 20. Interacciones destructivas a) y de refuerzo b) entre rayos x y la estructura cristalina de un material. El refuerzo ocurre en ángulos que satisfacen la ley de Bragg. (12)

Cuando el material se prepara en forma de polvo fino, siempre abra algunas partículas de polvo cuyos planos hkl queden orientados en el ángulo θ adecuado para satisfacer la ley de Bragg. Por tanto, se producirá un haz difractado, a un ángulo de 2θ en relación con el haz incidente. En un difractómetro, un detector móvil registra los ángulos 2θ en los cuales se difracta el haz, dando un patrón característico de difracción. Si se conoce la longitud de onda de los rayos X, se pueden determinar los espaciamentos interplanares y finalmente, la identidad de los planos que causan dicha difracción.

Para identificar la estructura cristalina de un material cúbico, se anota el patrón de las líneas de difracción, típicamente, mediante la creación de una tabla de valores del $\text{sen}^2\theta$. Entonces, la distancia interplanar se obtiene con la siguiente ecuación:

$$\text{sen}^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a_0^2}(h^2 + k + l^2) \quad (5)$$

En los metales cúbicos simples, todos los planos posibles producirán difracciones, dando un patrón $h^2 + k + l^2$ de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8.... En metales cúbicos centrados en el cuerpo, la difracción proviene únicamente de aquellos planos que tengan una suma entera par $h^2 + k + l^2$ de 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16.... Por lo que se refiere a los metales cúbicos centrados en las caras existe más interferencia destructora y los planos que se difractaran son los que tengan una suma de $h^2 + k + l^2$ de 3, 4, 8, 11, 12, 16.... Calculando los valores de $\text{sen}^2\theta$ y a continuación el patrón adecuado, se puede determinar la estructura cristalina de los metales que tengan una de estas estructuras simples. (12)

2.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM).

La microscopia electrónica de barrido o SEM (*scanning electron microscope*) se basa en el principio de la microscopia óptica en la que se sustituye el haz de luz por un haz de electrones. Con esto, se consiguen hasta 100 Å. Su funcionamiento consiste en hacer incidir un haz de electrones sobre la muestra. La muestra, salvo que ya sea conductora, está generalmente cubierta con una capa muy fina de oro, lo que le confiere propiedades conductoras. La técnica de preparación de las muestras se denomina *sputtering* o pulverización catódica. Al alcanzar el haz la superficie de la muestra se generan principalmente electrones retrodispersados y electrones secundarios, además de radiación electromagnética (rayos x).

El microscopio está equipado con detectores que recogen la energía y la transforma en:

- Detector de electrones secundarios: (SEI, Secondary Electron Image) con los que se obtienen imágenes de alta resolución.
- Detector de electrones retrodispersados: (BEI, Backscattered Electron Image) con menor resolución de imagen, pero mayor contraste para obtener la topografía de la superficie.
- Detector de energía dispersiva: (EDS, Energy Dispersive Spectrometer) detecta los rayos X generados y permite realizar un análisis espectrográfico de la composición de la muestra.

Los electrones se generan mediante un cañón de electrones que consiste en un filamento caliente de tungsteno, que tiene normalmente un diámetro de 0.1 mm y esta doblado en forma de horquilla con un extremo en forma de V. El filamento catódico se mantiene a un potencial de 1 a 50 kV respecto al ánodo colocado en el cañón. Rodeando el filamento hay una cápsula, o cilindro de Wehnelt, que está cargada negativamente respecto al filamento. El efecto del campo eléctrico en el cañón es el de provocar que los electrones emitidos converjan sobre un punto minúsculo llamado la zona de paso.

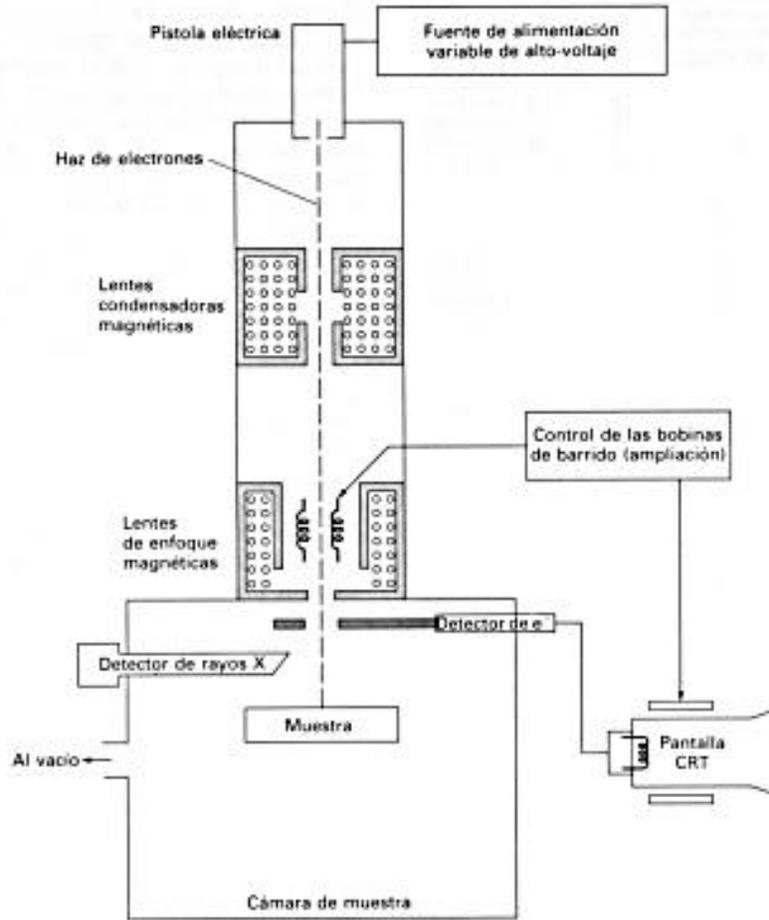


Figura 21. Representación esquemática del microscopio electrónico de barrido.
(22)

Los sistemas de lentes magnéticas, condensadoras y de enfoque sirven para reducir la imagen en la zona de paso (diámetro = 10 – 50 μm) a un tamaño final sobre la muestra de 5 a 200 nm. El sistema de lentes condensador, que puede constar de una o más lentes, es el responsable de que el haz de electrones llegue a las lentes de enfoque y éstas son las responsables del tamaño del haz de electrones que incide en la superficie de la muestra.

Con un SEM el barrido se lleva a cabo mediante los dos pares de bobinas localizadas entre las lentes del objetivo uno de los pares desvía el haz en la dirección X hacia la muestra y el otro lo desvía en la dirección Y. El barrido se

controla mediante aplicación de una señal eléctrica a uno de los pares de las bobinas de barrido, de manera que el haz de electrones alcanza la muestra al lado del eje central del sistema de lentes. Variando en función del tiempo la señal eléctrica de este par de bobinas, el haz de electrones se mueve en una línea recta a lo largo de la muestra y entonces vuelve a su posición inicial. Después de realizar este barrido lineal, se utiliza el otro par de bobinas (bobinas Y) para desviar el haz ligeramente y de nuevo se repite el movimiento del haz utilizando las bobinas X.

El tipo más común de detector de electrones utilizado en los microscopios de barrido de electrones es el detector de centelleo. Este detector consiste en un vidrio dopado o una placa de plástico que emite una cascada de fotones visibles cuando es alcanzado por un electrón. Los fotones son conducidos por un tubo de luz a un fotomultiplicador que está situado fuera de la región de alto vacío del instrumento. (22)

2.3 Caracterización física.

Las propiedades físicas de la materia son aquellas características propias del material que al ser observados o medidos no producen nuevas especies químicas, por ejemplo densidad y porosidad.

2.3.1 Densidad

La densidad es una propiedad intensiva de la materia, es decir, no depende de la cantidad de sustancia, no obstante, si depende de la temperatura. La densidad se define como el cociente de la masa por cada unidad de volumen, según la expresión:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (6)$$

Donde ρ es la densidad, m es la masa y V es el volumen.

Principio de Arquímedes

El principio de Arquímedes indica que todo cuerpo sumergido dentro de un fluido experimenta una fuerza ascendente llamada empuje, equivalente al peso del fluido desalojado por el cuerpo.

Precisamente al sumergir un cuerpo de un vaso de agua, el agua ejercerá un empuje sobre el cuerpo. Al recordar la tercera ley de Newton se puede determinar entonces que el cuerpo reaccionará sobre el agua con distinta fuerza y sentido contrario. Si se coloca el vaso sobre una balanza se puede medir el exceso de masa registrado cuando se introduce el cuerpo en el agua, lo que se conoce como el método de Arquímedes, y está vinculado al cálculo de la densidad en los materiales. (23)

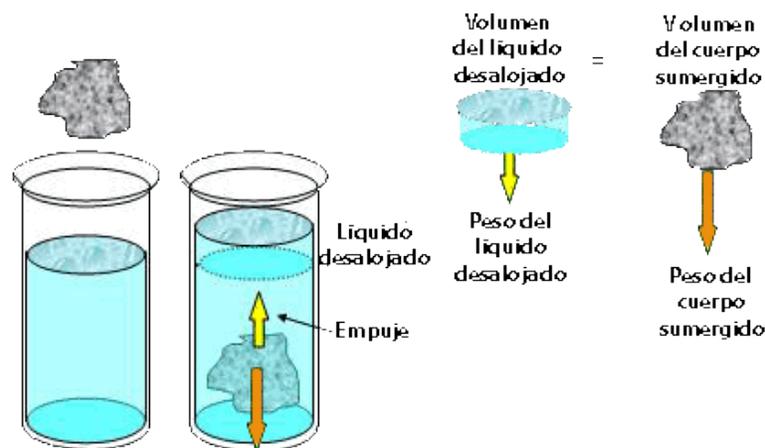


Figura 22. *Principio de Arquímedes, vinculado a la medición de la densidad de los materiales.* (23)

3.3.2 Porosidad

La porosidad o fracción de huecos es una medida de espacios vacíos en un material, y es una fracción de volumen de huecos sobre un volumen total, comúnmente expresado en porcentaje.

Los poros representan el defecto de mayor importancia presente en los materiales. La presencia de poros suele ser perjudicial para las propiedades mecánicas, en vista de que dichos poros son una localización preexistente a partir de la cual puede crecer una grieta.

Por otra parte, la presencia de poros puede resultar de utilidad para incrementar la resistencia al choque térmico. En ciertas aplicaciones, como filtros para metales y aleaciones calientes o para líquidos o gases, es deseable la presencia de poros interconectados.

En algunos materiales, los poros pueden estar interconectados o cerrados. La *porosidad aparente* mide los poros interconectados y determina la permeabilidad, es decir, la facilidad con que los gases y los fluidos pasan a través del material. La porosidad aparente se determina pesando el material seco (W_d) y volviendo a pesarlo tanto después de haber estado suspendido en el agua (W_s) como después de haber sido retirado de la misma (W_w). Utilizando unidades de gramos y cm^3 :

$$\text{porosidad aparente} = \frac{W_w - W_d}{W_w - W_s} \times 100 \quad (7)$$

La porosidad total incluye tanto los poros interconectados como los no interconectados o cerrados. (23)

La porosidad total P (en %) se obtiene, teniendo en cuenta la densidad, según la relación:

$$\%P = \left(1 - \frac{\rho_{\text{Medida}}}{\rho_{\text{Teórica}}}\right) * 100 \quad (8)$$

Donde $\rho_{\text{Teórica}}$ se determina mediante la regla de las mezclas.

2.4 Caracterización Mecánica

Las propiedades mecánicas de los materiales dependen de su composición y microestructura.

2.4.1 Microdureza Vickers

La dureza es una condición de la superficie del material, no representa ninguna propiedad de la materia y está relacionada con las propiedades elásticas y plásticas del material. Si bien, es un término que nos da idea de solidez o firmeza, no existe una definición única acerca la dureza y se la suele definir arbitrariamente en relación al método particular que se utiliza para la determinación de su valor. De esta manera algunas definiciones son:

- Resistencia a la indentación permanente bajo cargas estáticas o dinámicas.
- Absorción de energía bajo cargas de impacto o dinámicas.
- Resistencia a la abrasión.
- Resistencia al rayado.

Independientemente de las definiciones enumeradas, en general, se entiende por dureza la propiedad que tienen los materiales de resistir la penetración de un indentador bajo carga. En este sentido definiremos dureza como *la resistencia de un material a la deformación plástica localizada*.

Existen diferentes métodos utilizados para obtener los valores de dureza, siendo el método Vickers el más común para realizar ensayos de microdureza.

La determinación de la dureza Vickers es similar a la dureza Brinell ya que se obtiene del cociente de la carga aplicada por la superficie de la impronta. Sin embargo, en este caso se utiliza una carga pequeña y el penetrador es un diamante en forma de pirámide, como se muestra en la siguiente figura.

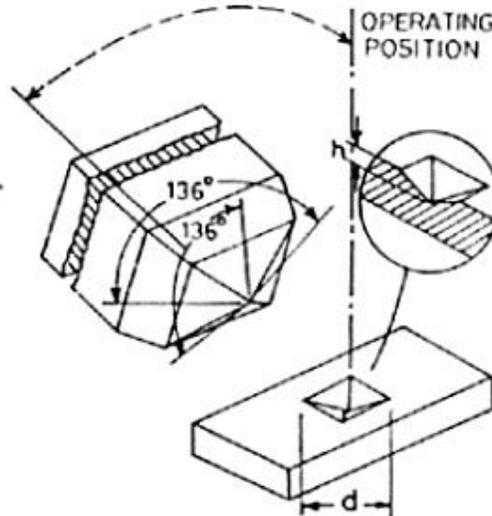


Figura 23. *Penetrador Vickers.*

De esta manera, el valor de dureza vickers viene dado por la siguiente ecuación:

$$HV = \frac{1,854 P}{d^2} \quad (9)$$

También es posible expresar el número Vickers en función a la profundidad de la penetración h de la siguiente manera.

$$HV = \frac{P}{4 h^2 \tan\left(\frac{136}{2}\right) \sqrt{1 + \tan^2\left(\frac{136}{2}\right)}} \quad (10)$$

Ya sea en la determinación de d o h se requiere una exactitud de 0,001 mm y el valor de d resultará del promedio de ambas diagonales.

En los ensayos de microdureza, la penetración es del orden de los micrones, por lo que pueden ensayarse láminas delgadas, o superficies tratadas en las que el espesor del tratamiento es muy delgado como es el caso de las superficies carburadas o nitruradas, así como también los recubrimientos por electrodeposición. En los ensayos de microdureza se utilizan aparatos que aplican cargas que pueden variar de 0,01 kg a 2 kg.

2.4.2 Dureza Rockwell

Al igual que en el ensayo Brinell la dureza se determina en función del grado de penetración de la pieza a ensayar a causa de la acción del penetrador bajo una carga estática dada. Difiere del ensayo Brinell en que las cargas son menores y los penetradores más pequeños por lo que la impronta será menor y menos profunda. Además el ensayo Rockwell no requiere la utilización de fórmula alguna para la determinación de la dureza. Esta se obtiene directamente del indicador de la máquina ya que la misma está dada por el incremento de profundidad de penetración debido a la acción del penetrador, el cual puede ser una bola de acero para materiales blandos y un cono o indentador de diamante para materiales duros.

La máquina de ensayo mide automáticamente la profundidad de la penetración, la cual se convierte en un número de dureza Rockwell (HR). Para los aceros duros se utiliza el ensayo Rockwell C (HRC) mientras que para el aluminio se podría utilizar el Rockwell F (HRF). (11)

2.4.3 Determinación del módulo de elasticidad por ultrasonido.

El módulo de Young (elasticidad longitudinal) se define como la relación entre el estrés (fuerza ejercida por área de unidad) y la tensión correspondiente (deformación) en un material bajo los efectos de tracción o compresión. El módulo de cizalladura (elasticidad transversal) es similar al coeficiente de estrés a tensión en un material sujeto a la tensión de cizalladura.

El coeficiente de Poisson es la relación entre la tensión transversal y la tensión axial correspondiente a lo largo de un solo eje en el material bajo tensión.

Estas propiedades básicas del material que son de gran interés en varias aplicaciones a nivel industrial y de investigación pueden ser determinadas mediante cálculos basados en velocidades de propagación acústica y densidad de

materiales. La velocidad del sonido o de propagación acústica puede ser medida fácilmente por medio de las técnicas de pulso-eco (pulse-echo) del ultrasonido que se encuentran integradas en equipos apropiados. El procedimiento que se describe a continuación es válido para cualquier material homogéneo, isotrópico y no dispersivo (la velocidad no es influenciada por la frecuencia). Entre ellos destacan los metales más comunes, las cerámicas industriales y los vidrios, siempre y cuando las dimensiones de corte transversal no sean cercanas a la frecuencia ni a la longitud de onda usadas para el ensayo. También es posible medir plásticos rígidos como el poliestireno y el acrílico a pesar de ser más complejos debido a su atenuación acústica más alta.

Por otra parte, el caucho no puede ser caracterizado por los ultrasonidos debido a su alta dispersión y a su propiedad elástica no lineal. Los plásticos dúctiles presentan igualmente una atenuación muy elevada en el modo de cizalladura y normalmente, en la práctica, no pueden ser medidos. En el caso de los materiales anisotrópicos, la propiedad elástica varía según la dirección, de la misma manera que lo hace la velocidad acústica de la onda transversal o longitudinal. La generación de una matriz completa mediante los módulos de elasticidad en especímenes anisotrópicos requiere generalmente entre 6 diferentes grupos de mediciones por ultrasonidos. La porosidad o granularidad gruesa en un material puede afectar la precisión de las medidas provenientes de los módulos por ultrasonidos, debido a que estas condiciones pueden causar variaciones en la velocidad acústica, la cual se basa en el tamaño del grano, la orientación o el tamaño y distribución de la porosidad, independientemente de la elasticidad del material.

Equipo.

Las mediciones de la velocidad para el cálculo de los módulos comúnmente se llevan a cabo mediante medidores de espesor precisos o mediante el detector de defectos que permite medir la velocidad, como los equipos de la serie EPOCH. Los emisores y receptores, también pueden ser utilizados con un osciloscopio para medir la duración del recorrido del sonido. Para este tipo de ensayo también

se requieren dos sondas apropiadas conforme al material de inspección, las cuales permitirán medir la velocidad acústica con la técnica pulso-eco mediante los modos longitudinal y transversal. Las sondas más usadas son la M112 o la V112 de onda longitudinal con banda ancha (10 MHz), y la sonda V156 de incidencia normal por onda transversal (5 MHz). Estas sondas ofrecen un buen rendimiento con varias muestras comunes de metal y cerámica cocida. Será necesario prever diferentes sondas para muestras muy gruesas, muy delgadas o de muy alta atenuación. En algunos casos, también es necesario usar las técnicas de transmisión directa con un par de sondas que deben ser ubicadas en lados opuestos sobre la pieza.

La muestra de ensayo debe presentar una geometría que permita ejecutar mediciones pulso-eco claras para determinar la duración del recorrido del sonido a través de una sección de espesor grueso. En el mejor de los casos, la muestra debe ser de al menos 12,5 mm (0,5 pulg.) de espesor con superficies paralelas homogéneas y un ancho o diámetro mayor que el diámetro de la sonda utilizada. Se recomienda prestar atención cuando se efectúan ensayos en muestras reducidas debido a los posibles efectos que pueden afectar la duración medida del recorrido del impulso. La resolución deberá ser limitada al emplear muestras muy delgadas debido a los pequeños cambios que se producen en la duración del recorrido a lo largo de las cortas trayectorias de sonido. Por tales razones, se recomienda que las muestras cuenten al menos 5 mm de espesor (0,2 pulgadas) o, preferiblemente, que sean más gruesas. En cualquiera de los casos mencionados, es necesario conocer el espesor preciso de la muestra de ensayo.

Procedimiento

Medir la velocidad acústica de la onda longitudinal y transversal de la pieza bajo ensayo con la configuración apropiada de las sondas y el equipo. La medición de la onda transversal requerirá el uso de un acoplante especializado de alta viscosidad. Si se utiliza un medidor de espesores, este puede brindar una lectura directa de la velocidad del material basada en el espesor de toda la muestra; por otra parte, si se utiliza un detector de defectos de la serie EPOCH, es posible

medir la velocidad a partir de un procedimiento de calibración. En ambos casos, se debe seguir el procedimiento recomendado para medir la velocidad acústica tal como se describe en el manual de usuario destinado al equipo utilizado. Si se utiliza una técnica de emisión/recepción, se debe de registrar simplemente el tiempo de ida y vuelta desplegado a través de un área de espesor conocido con las sondas de onda longitudinal y transversal; después, se utiliza la siguiente ecuación:

$$velocidad = \frac{espesor}{tiempo\ de\ transito / 2} \quad (11)$$

El tiempo generalmente es medido en microsegundos, por lo tanto, se multiplican las in/us o los cm/us por 10^6 para obtener las in/s o los cm/s. Las velocidades obtenidas deben ser introducidas en las siguientes ecuaciones:

$$relacion\ de\ poisson(v) = \frac{1-2(V_T-V_L)^2}{2-2(V_T-V_L)^2} \quad (12)$$

V_T = velocidad transversal

V_L = velocidad longitudinal

$$Modulo\ de\ Young\ (E) = \frac{V_L^2 \rho (1+v)(1-2v)}{1-v} \quad (13)$$

Donde V_L = velocidad longitudinal

ρ = densidad

v = relación de Poisson.

$$modulo\ de\ cizalladura = V_T^2 \rho \quad (14)$$

Donde V_T = velocidad transversal

$\rho = \text{densidad}$

(24)

CAPITULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Obtención de la aleación matriz TiZr por aleado mecánico.

En el proceso experimental para obtener la aleación TiZr se realizó la molienda de 10.14 gramos de Ti y 8.24 gramos de Zr. Para obtener estos datos se realizó el cálculo de la masa molar. La tabla 1 muestra los resultados obtenidos.

Tabla 1. *Cálculo de la masa molar para la aleación TiZr.*

Material	Cantidad	Peso molecular	Moles	Porcentaje Molar	Cantidad real
Ti	17.07 g	47.867 g/mol	0.356	70%	10.14 g
Zr	13.86 g	91.22 g/mol	0.152	30%	8.24 g
Total					18.38 g

La molienda fue realizada en un molino planetario RETSCH PM 400, dentro de un contenedor vial fabricado con acero O1, tratado térmicamente, cuya dureza es de 60 HRC. La relación *mbolas/mpolvo* utilizada fue de 10:1, 183.38 gramos de bolas de acero cuya dureza es de 61 HRC para la molienda efectiva de 18.38g de polvo, de los cuales 10.14 gramos corresponden al peso del titanio, y 8.24 gramos al zirconio. La velocidad de molienda fue de 200 rpm y el tiempo del proceso fue de 8 horas, con pausas de 20 minutos cada dos horas. Para lograr una atmosfera inerte, el contenedor fue sellado previo a la molienda, utilizando una cámara de vacío, alcanzado 15 MPa de presión. La molienda fue desarrollada a temperatura ambiente. Las figuras siguientes muestran el vial utilizado para este proceso, así como el molino planetario empleado.



Figura 24. *Contenedor utilizado en el molino planetario. A la derecha se observa el recipiente con polvo y bolas molidoras.*



Figura 25. *Molino planetario RETSCH PM 400 utilizado en el aleado mecánico.*

3.2 Caracterización de polvos de la aleación TiZr por medio de difracción de rayos x.

Para confirmar la obtención de la aleación TiZr por aleado mecánico, se utilizó la técnica de difracción de rayos X sobre los polvos obtenidos de la molienda mecánica. El equipo utilizado es de la marca BRUKER Ultima 4, que emplea

radiación monocromática K α de cobre con una velocidad de barrido de 0.02°/s; el intervalo del ángulo de barrido 2 θ fue de 20 a 100°.

3.3 Fabricación de los materiales compuestos

Una vez obtenida la aleación matriz TiZr y utilizando nuevamente la técnica de aleado mecánico, se fabricaron 9 materiales compuestos:

- TiZr/SiC 3,6 y 9% molar.
- TiZr/TiC 3,6 y 9% molar.
- TiZr/WC 3,6 y 9% molar.

Las siguientes tablas muestran las cantidades de polvos que se emplearon para la obtención de estos compuestos.

Tabla 2. *Calculo de la masa molar para el material compuesto TiZr/SiC al 3, 6 y 9%.*

TiZr	SiC 3%	SiC 6%	SiC 9%
7.144 g	0.144 g	0.297 g	0.461 g

Tabla 3. *Calculo de la masa molar para el material compuesto TiZr/TiC al 3,6 y 9%.*

TiZr	TiC 3%	TiC 6%	TiC 9%
7 g	0.215 g	0.444 g	0.688 g

Tabla 4. *Calculo de la masa molar para el material compuesto TiZr/WC al 3,6 y 9%.*

TiZr	TiC 3%	TiC 6%	TiC 9%
7 g	0.215 g	0.444 g	0.688 g

Para mezclar los polvos se utilizó el molino planetario de bolas RETSCH PM 400, respetando la relación m bolas/m polvos 10:1, para 7.144 g de material en polvo se agregaron 12 bolas. La velocidad del mezclado fueron 200 rpm en un tiempo de 4 horas.

3.4 Compactación en frío.

Luego de la obtención de los materiales compuestos, TiZr/SiC, TiZr/TiC y TiZr/WC en sus diferentes porcentajes molares, se elaboraron pastillas de estos materiales compactando los polvos. Se compactaron 36 pastillas de 1.2 gramos cada una, 4 pastillas para cada composición. La prensa utilizada para esta operación fue una CARVER de una capacidad 11 toneladas métricas que se encuentra dentro de las instalaciones del laboratorio de materiales cerámicos avanzados del Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV) Unidad Saltillo. Fue utilizado un dado de acero, una presión de 4 toneladas métricas por un tiempo de 5 min en cada pastilla, que finalmente obtuvieron un diámetro de 1 cm y un espesor de 0.5 mm.



Figura 26. Prensa CARVER.

3.5 Sinterización.

La sinterización se llevó a cabo en el laboratorio de materiales cerámicos avanzados del CINVESTAV Unidad Saltillo. El proceso se realizó dentro de un horno tipo tubular de la marca THERMOLYNE modelo 59300, cuyo tubo es de alúmina. La atmósfera fue inerte, con un flujo de argón de 15 ml. El ciclo térmico empleado se muestra a continuación.



Gráfica 1. *Rampa de calentamiento empleada para la sinterización de los materiales compuestos fabricados.*

Debido a que el titanio y el zirconio sufren un cambio alotrópico a los 882°C y a 863°C respectivamente, se programó una permanencia a los 800°C por 30 min para dar paso a esta transición α - β .

Las pastillas fueron colocadas sobre una cama de SiC dentro de un platillo de alúmina para evitar reacciones entre los materiales.

4.6 Densidad y porosidad.

Dentro de las instalaciones del CINVESTAV Unidad Saltillo, se realizaron las pruebas para determinar la densidad y porosidad para todos los compositos

mediante el Método de Arquímedes. Se midió la masa en seco, luego se colocó en el plato de la balanza un vaso de precipitado con agua destilada, donde se sumergió la muestra sin producir derramamiento de agua y se registró el valor obtenido. La temperatura de la prueba fue de 23.5 °C a presión atmosférica.

El equipo empleado fue un kit para medición de densidad de la MARCA METTLER TOLEDO, así como una balanza analítica Explorer Pro marca OHAUS.



Figura 27. Balanza analítica. En su interior, kit de medición de la densidad.

La porosidad fue obtenida en porcentaje, tomando en cuenta los valores de densidad registrados para cada una de las muestras y el valor de densidad teórica calculado con la Regla de las mezclas.

3.6 Microdureza Vickers

Las pruebas de microdureza se realizaron bajo la norma ASTM E384. Los compositos se encapsularon en resina epóxica y se desbastaron con diferentes lijas (320, 500, 600, 800, 1000, 1200) y se pulieron con alúmina de 1 μm en un paño de nylon, siendo el pulido final en paño chemomet con silica coloidal.

La carga utilizada fue de 500 gramos, realizando 5 penetraciones a cada muestra. El equipo utilizado fue un probador de microdureza WILSON, usando un tiempo de aplicación de carga de 15 segundos, en las instalaciones del CINVESTAV Unidad Saltillo.



Figura 28. *Equipo de medición de microdureza Wilson.*

3.7 Ultrasonido

Para la preparación de las muestras se realizó un desbaste preliminar con las lijas 320, 500, 600, 1000 y 1200, y un pulido con alúmina de 1 μm en un paño de nylon.

Se realizaron mediciones con el equipo detector de flujo ultrasónico modelo EPOCH4, de la marca PANAMETRICS, sobre las muestras de materiales compuestos. Inicialmente se calibró el equipo utilizando un acoplador ultrasónico marca SONOTECH tomando como base el patrón de acero.



Figura 29. *Equipo de medición por ultrasonido EPOCH 4.*

Se midió el espesor de las muestras utilizando este equipo, comprobando la medición con una regla metálica. Una vez realizado esto, se obtuvo la velocidad de propagación de cada una de las muestras.

Este equipo se encuentra dentro del laboratorio de materiales compuestos avanzados del CINVESTAV Unidad Saltillo.

3.8 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Para lograr una caracterización microestructural exitosa, las muestras fueron montadas en resina epóxica, desbastadas en platos de 6 pulgadas de diámetro con lijas de 320, 500, 600, 800, 1000, 1200, 1400, 2200, utilizando una desbastadora - pulidora manual marca BUEHLER, modelo Ecomet 6. El pulido se realizó a mano, en un paño de nylon de 6 pulgadas empleando como abrasivo alúmina de 3 μm y 1 μm , y finalmente se pulieron manualmente con gel de sílice sobre paños chemomet.

Para la caracterización se emplearon dos microscopios electrónicos de barrido, pertenecientes al CINVESTAV Unidad Saltillo, cuyas marcas son JEOL modelo

JSM6300, y PHILLIPS modelo XL30 ESEM. En ambos, se utilizaron las técnicas de electrones retrodispersados y electrones secundarios a alto vacío, con una distancia de trabajo de 10 mm y un voltaje de aceleración de 20 kV.

CAPITULO IV RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Caracterización de los polvos elementales Ti y Zr por DRX.

A continuación se muestran los difractogramas obtenidos de los polvos de titanio y zirconio previos a la molienda mecánica. En la figura 30, el difractograma muestra los picos característicos del titanio, mientras que el difractograma de la figura 31 reveló picos característicos para zirconio y algunos picos de titanio cerca de los 40°. Estos picos pueden ser atribuidos a una posible contaminación durante la molienda del polvo, luego de que el vial fuera utilizado con anterioridad para la molienda del titanio.

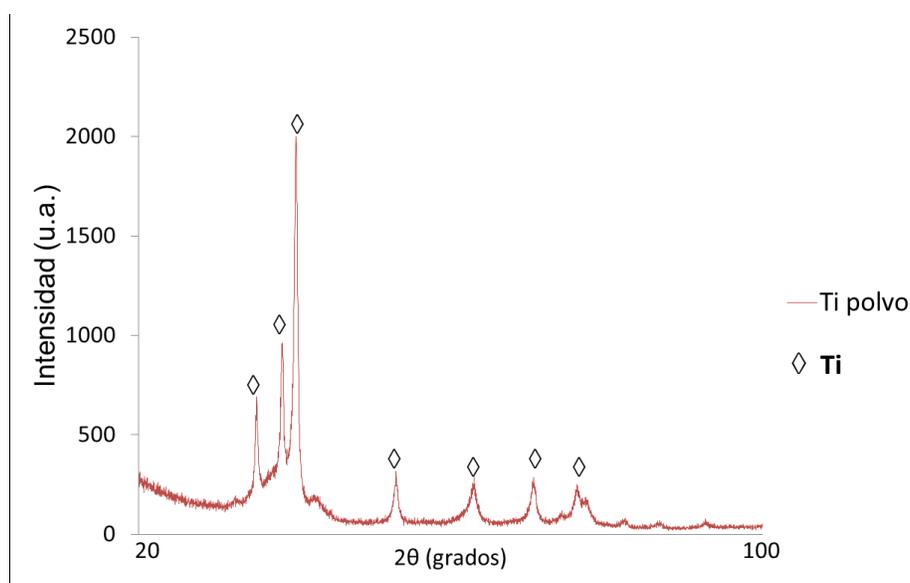


Figura 30. Difractograma del titanio en polvo.

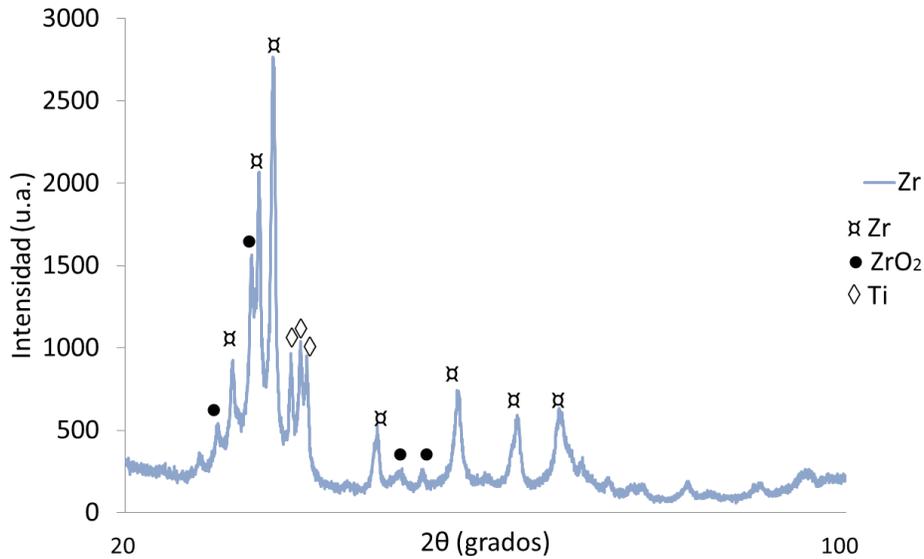


Figura 31. Difractograma del zirconio en polvo.

4.2 Caracterización de los polvos de la aleación TiZr por DRX.

Para caracterizar los polvos de la aleación TiZr se llevó a cabo el análisis por difracción de rayos. Los resultados revelan que la aleación TiZr se formó durante el proceso de molienda. Se detectó la presencia de ZrO_2 , así como de Ti y Zr en su forma elemental. El ZrO_2 aparece como resultado de una oxidación del Zr durante la molienda inicial del polvo elemental. Por otro lado, el Ti y Zr en este difractograma revelan que el tiempo de molienda no fue suficiente para alear mecánicamente de manera completa dichos elementos.

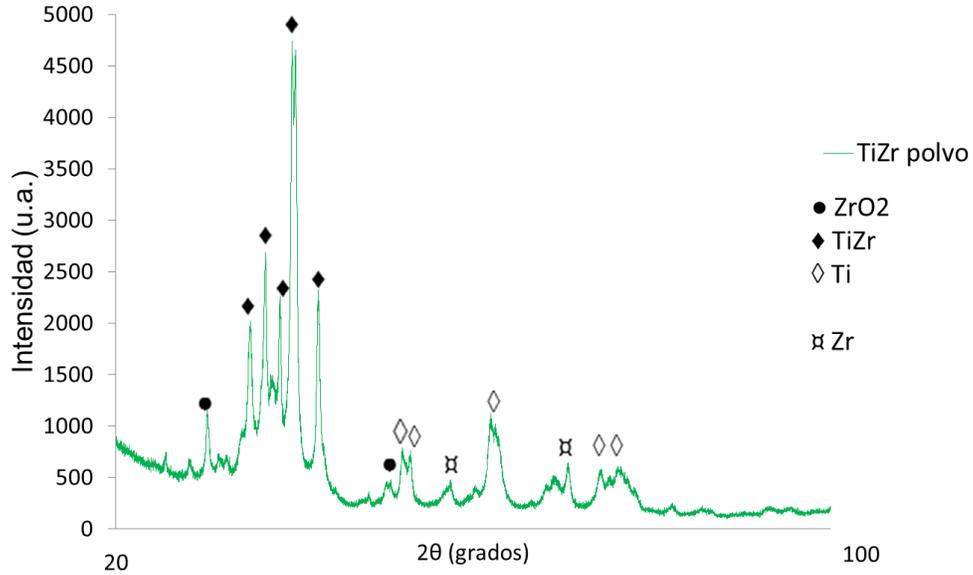


Figura 32. Difractograma de la aleación TiZr.

La figura 33 muestra dos difractogramas de aleaciones TiZr donde se puede observar en el espectro superior los picos reportados para la aleación Ti₇₀Zr₃₀. Esto es un indicativo de que los resultados de DRX de la figura 32 son similares con dichos difractogramas.

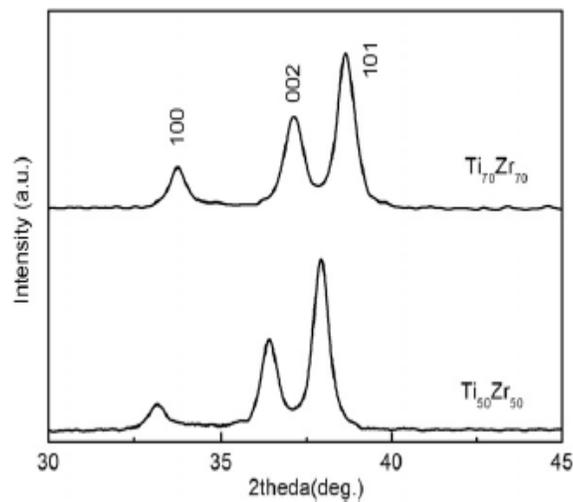


Figura 33. Difractogramas para las aleaciones Ti₇₀Zr₃₀ y Ti₅₀Zr₅₀. (24)

4.3 Caracterización por DRX de los composites sinterizados TiZr-SiC, TiZr-TiC y TiZr-WC.

Los difractogramas mostrados en la siguiente figura pertenecen a los composites TiZr-SiC3%, TiZr-SiC6% y TiZr-SiC9% respectivamente. El espectro mostrado por el composite TiZr-SiC3% muestra la presencia de picos cortos de ZrO_2 , así como de Ti y Zr de forma elemental y como aleación TiZr. Sin embargo, no se detectó SiC en él, posiblemente por ser el 3% una cantidad menor para ser representada en el difractograma.

Los espectros mostrados para TiZr-SiC6% y TiZr-SiC9% son muy parecidos entre sí, en los cuales disminuye la intensidad de los picos mostrados para ZrO_2 con respecto a los reflejados para TiZr-SiC3%, así como de Ti y Zr puro. El SiC se hace presente en ambos casos.

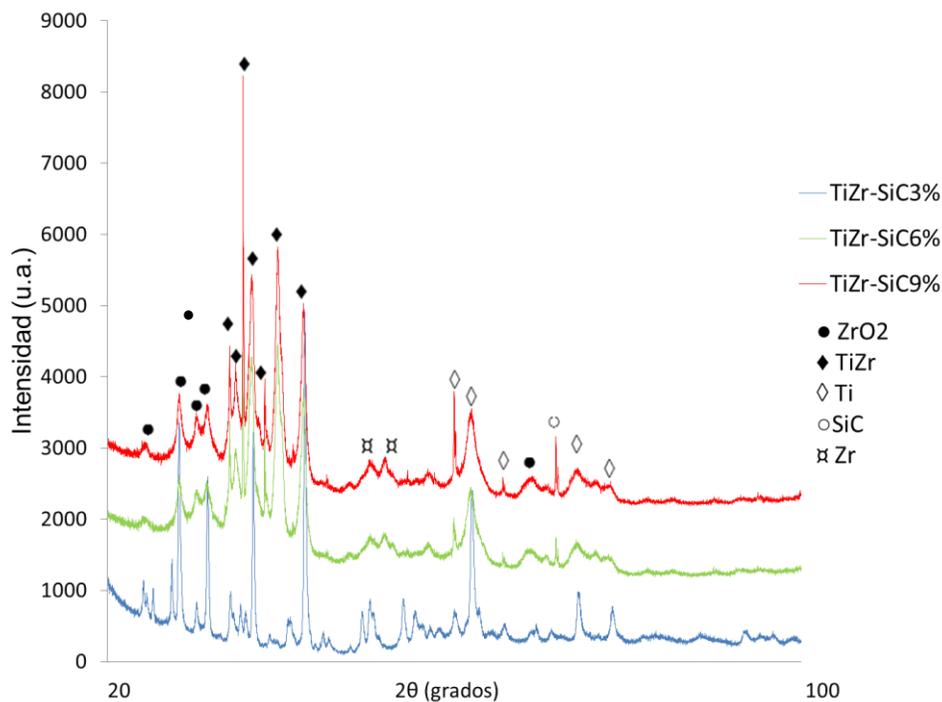


Figura 34. Difractograma obtenido del compuesto TiZr-SiC 3, 6 y 9% sinterizado.

Los difractogramas mostrados en la figura 35 son los obtenidos para los compuestos TiZr-TiC al 3,6 y 9%. Como puede observarse, en estos compuestos también se encontraron ZrO_2 , Ti y Zr.

Los espectros de las muestras con TiC son idénticos, salvo por la intensidad de los picos, se refleja la presencia de TiC y ZrO_2 , el Ti y Zr se siguen presentando en su forma elemental.

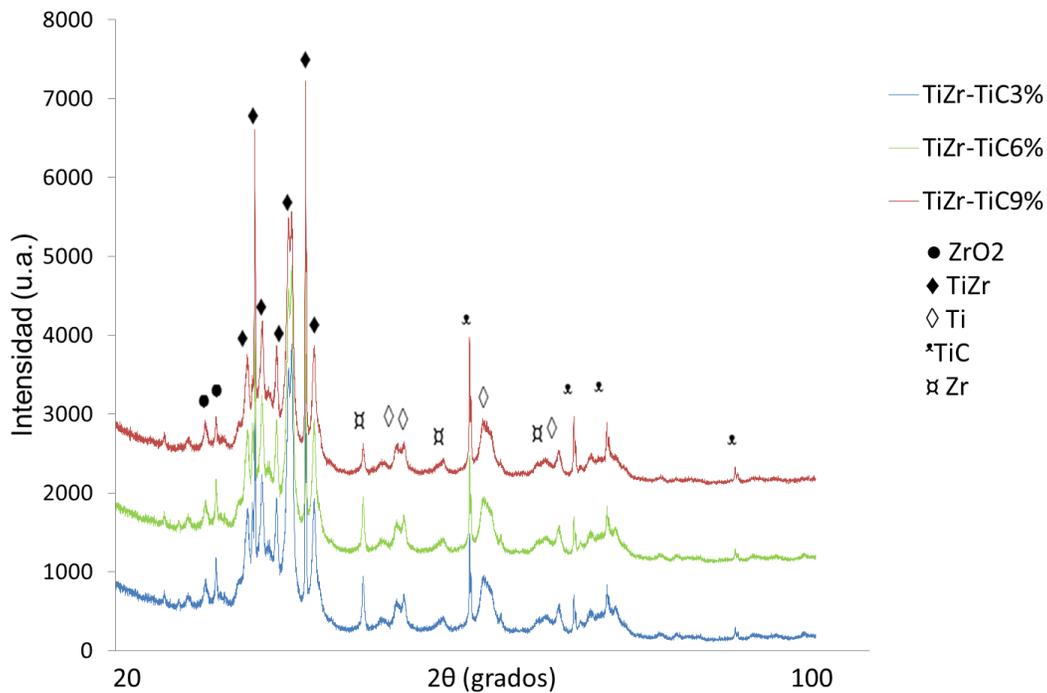


Figura 35. Difractograma de TiZr-TiC 3, 6 y 9% sinterizado.

Los difractogramas de las muestras TiZr-WC al 3,6 y 9% se muestran en la figura 36. Todos presentan reflexiones de WC, Ti, Zr, y TiZr. El ZrO_2 aparece únicamente representado en la muestra TiZr-WC9%.

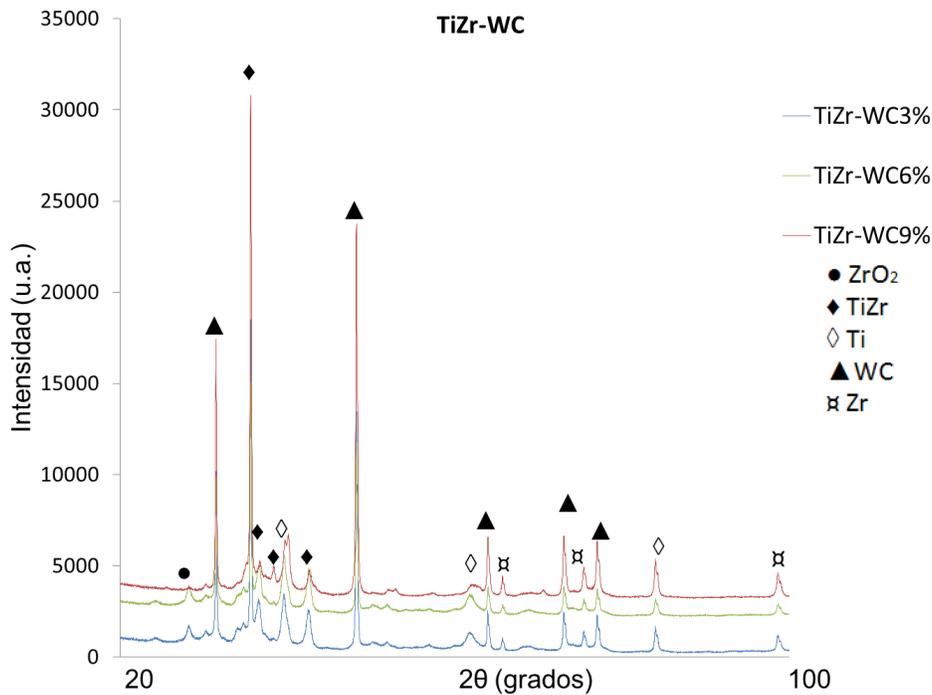


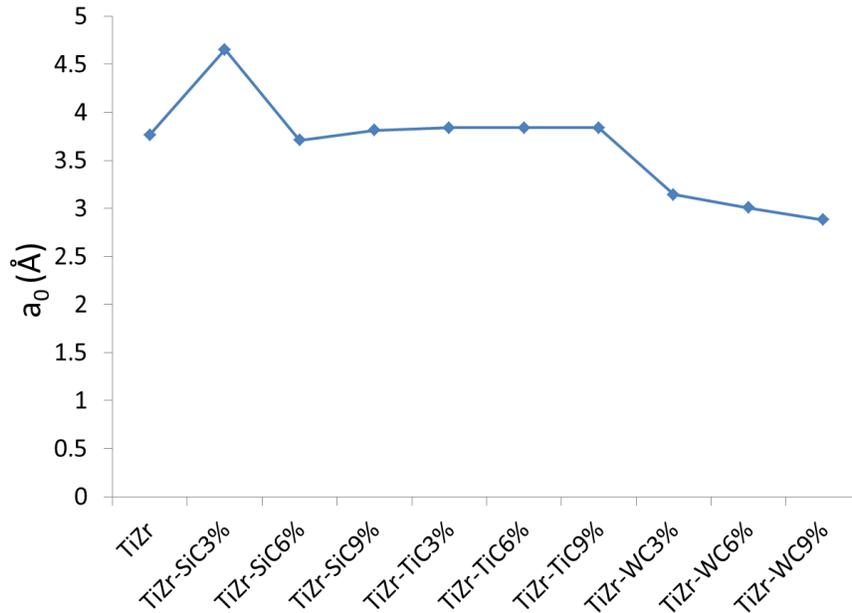
Figura 36. *Difractograma de la muestra TiZr-WC 3, 6 y 9%.*

Al indexar los difractogramas anteriores, se analizaron datos tales como el parámetro de red y la distancia interplanar de cada material compuesto y de la aleación matriz.

Los parámetros de red, que describen el tamaño y la forma de la celda unitaria, incluyen las dimensiones de las aristas de la celda unitaria y los ángulos entre estas. En un sistema cristalino cúbico, solo se necesita la longitud de uno de los lados del cubo para describir en forma completa la celda. Esta longitud es el parámetro de red.

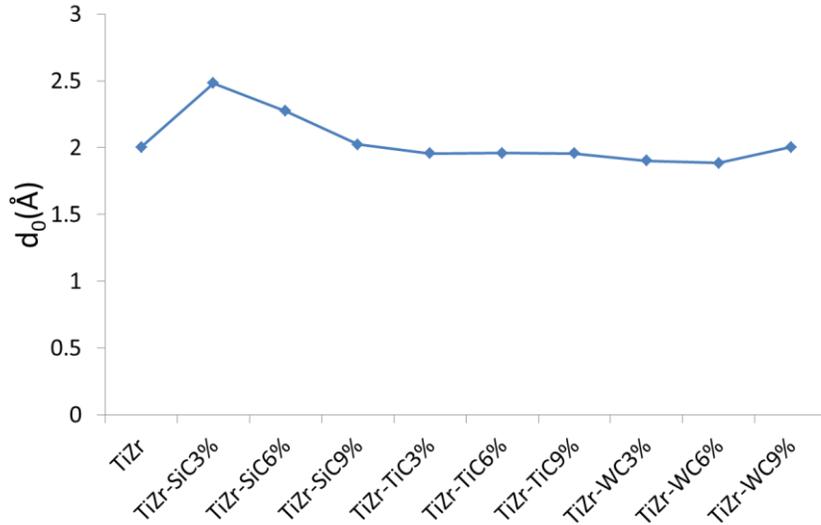
En las siguientes figuras, se observa el comportamiento de los parámetros de red y la distancia interplanar conforme se modifican los refuerzos en la matriz. Conforme se adiciona el refuerzo en la matriz, la longitud de la arista de celda unitaria se modifica. De acuerdo con la gráfica 2, el 3% de SiC en la aleación TiZr aumenta el valor del parámetro de red, sin embargo, el 6 y 9% de SiC en la matriz

no modifica el tamaño de la arista. En el caso de los compuestos con TiC, no se observó un cambio considerable, mientras que en los compuestos con WC reflejan una disminución del parámetro de red, siendo el compuesto con 9% de WC el que obtuvo el valor más bajo.



Gráfica 2. Parámetros de red de la aleación matriz y los diferentes materiales compuestos fabricados.

La distancia interplanar de la aleación TiZr también es modificada con la adición de los diferentes **compuestos**. Esto se observa en la gráfica 3, donde los compuestos con SiC demostraron que modifican la distancia interplanar en la estructura cristalina, particularmente el 3% de carburo de silicio. Los demás compuestos reflejan un comportamiento lineal y homogéneo en comparación con el comportamiento de la matriz.



Gráfica 3. Distancia interplanar de la aleación matriz y los diferentes materiales compuestos fabricados.

4.4 Densidad y porosidad

En las tablas siguientes, se muestran los datos obtenidos de las pruebas de densidad y porosidad realizadas a los materiales compuestos.

En todos los casos se aprecia una disminución de la densidad con respecto de la densidad teórica esperada en cada caso.

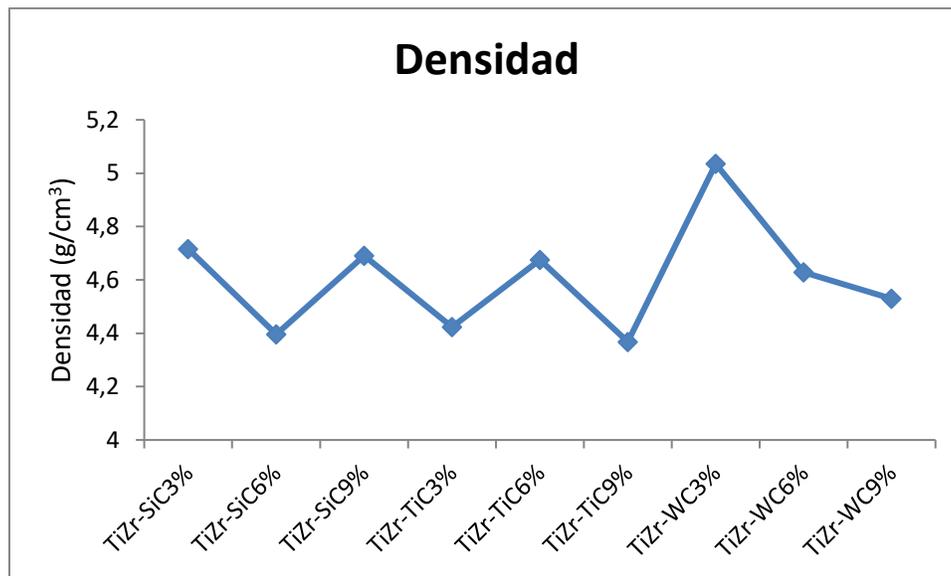
La gráfica de la densidad muestra una variación de 0.66 g/cm^3 entre densidades, desde la menor del TiZr/TiC9% hasta la mayor del TiZr/WC3%.

Se observa una homogeneidad lineal en las densidades de las muestras TiZr/SiC3%, TiZr/SiC9%, TiZr/TiC6%, TiZr/WC6% al tener una densidad de $4.6\text{-}4.7 \text{ g/cm}^3$. De la misma forma se observa una linealidad en los resultados de TiZr/SiC6%, TiZr/TiC3%, TiZr/TiC9% con densidades de $4.3\text{--}4.4 \text{ g/cm}^3$.

En los resultados de las muestras con SiC se observa que el compuesto TiZr/SiC3% tiene la densidad más alta, mientras que la muestra con SiC6% demostró tener la densidad más baja.

Para los compuestos con TiC, el TiZr/TiC6% tuvo la mayor densidad y el TiZr/TiC9% la menor.

De las muestras con WC, TiZr/WC3% tuvo una densidad mayor. En cambio, la densidad más baja la tiene el compuesto TiZr/WC9%. En este caso, existe una tendencia a la disminución de la densidad conforme se incrementó el porcentaje de refuerzo en el compuesto.



Gráfica 4. Densidad de los diferentes materiales compuestos.

Teóricamente, la densidad de la aleación matriz TiZr es de 4.98g/cm³. Esto significa que las densidades de todos los compuestos, excepto del TiZr-WC3% son inferiores a la densidad de la aleación.

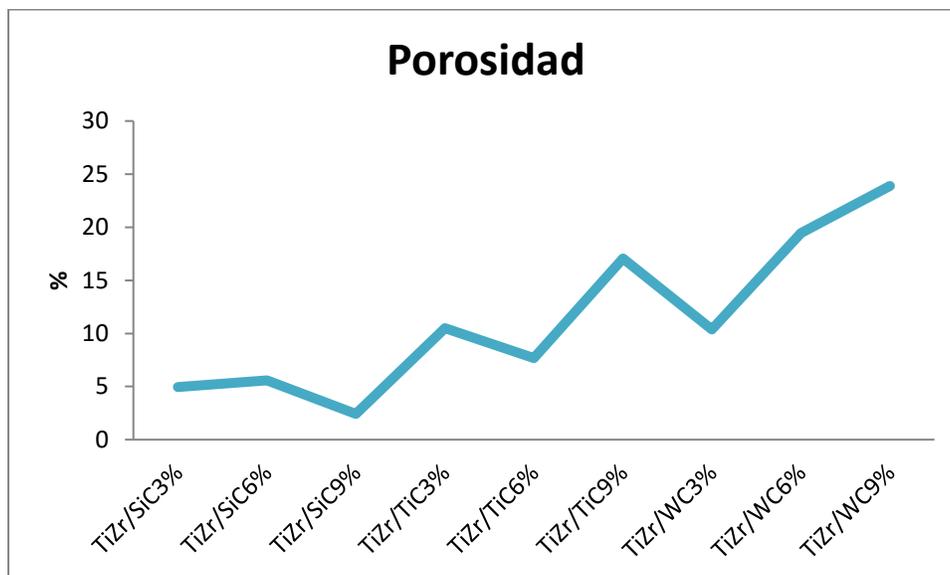
En el caso de la porosidad, los compuestos de TiZr/SiC tienen los resultados más bajos. Por otro lado, los composites TiZr/WC presentan mayor porosidad.

En los compuestos de SiC, la mayor porosidad obtenida fue la de TiZr/SiC6% y la menor el TiZr/SiC9%.

Para los compuestos con TiC, el TiZr/TiC9% presentan la porosidad más alta, mientras que la que tiene 6% de TiC tiene la porosidad más baja.

Finalmente, de las pastillas con WC, la porosidad mayor la obtuvo el TiZr/WC9%, y la menor el TiZr/WC3%, es decir, a manera de que se incrementó el porcentaje de refuerzo, la porosidad aumentó.

Los diferentes resultados de esta prueba indican que al compactar las partículas de polvo se forman espacios vacíos, que luego de la sinterización deben de ser eliminados; sin embargo a menudo ocurre que dicha eliminación de poros queda incompleta durante el tratamiento térmico y se origina la porosidad permanente.



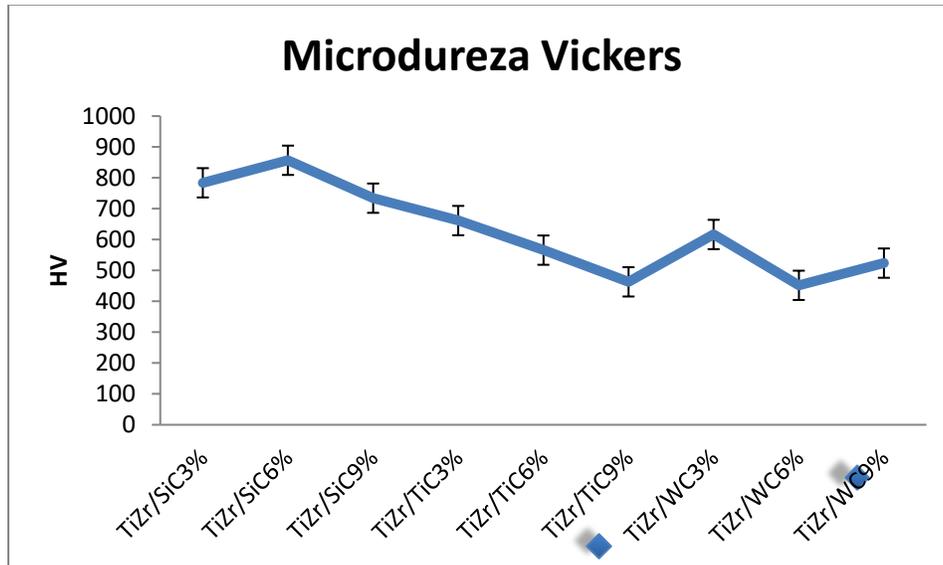
Gráfica 5. Porosidad de los diferentes compositos.

4.5 Ensayo de microdureza

Los diferentes materiales muestran una elevada dureza, que en todos los materiales compuestos resultó superior que la reportada para el titanio comercialmente puro sinterizado, 186 HV.

Los resultados muestran que los compositos de TiZr/SiC tienen una mayor dureza que los demás compositos, siendo el TiZr/SiC6% el material más duro. Los

materiales TiZr/WC6% y TiZr/TiC9% resultaron tener la menor dureza, con 451.82 y 463.07 Hv respectivamente, como se muestra en la siguiente gráfica.



Gráfica 6. Resultados de la prueba de microdureza de los diferentes materiales.

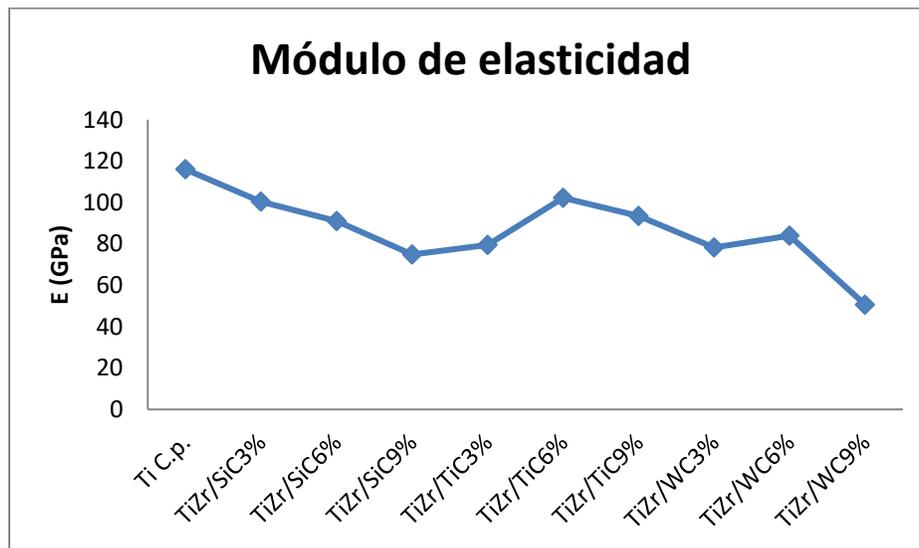
La alta dureza de los materiales de TiZr/SiC tiene que ver con la influencia de la baja porosidad reportada para dichos compuestos. Entonces pues, una elevada porosidad es desfavorable para la dureza de los composites, como es el caso de los materiales que resultaron tener los menores resultados.

De los compuestos con SiC, la muestras con SiC6% tienen la mayor dureza. En los materiales con TiC, se observa una tendencia a la disminución de la dureza con el aumento de la cantidad de este refuerzo, pues la dureza más alta la obtuvieron las muestras con TiC3% y la más baja las que contienen TiC9%.

Por otro lado, en los compuestos con WC los resultados indican que la mayor dureza es la de las muestras con WC3% y la menor las que contienen WC6%.

4.6 Ultrasonido

Por medio de la técnica de ultrasonido, se obtuvieron los módulos de elasticidad de los diferentes materiales compuestos. Como se observa en la siguiente gráfica, los materiales con el módulo de elasticidad más elevados son TiZr/SiC3% y TiZr/TiC6% con resultados mayores a los 100 GPa. La muestra TiZr/WC9% demostró ser el composito con menor modulo elástico, con 50 GPa. De nueva cuenta, se presenta la influencia de la porosidad, pues está reportado que cualquier porosidad residual tendrá un efecto negativo en las propiedades elásticas y en la resistencia. (26) Esto se puede corroborar al ver el modulo elástico obtenido para la muestra TiZr/TiC6% de 102.24 GPa, cuya porosidad resultó ser de las más bajas obtenidas.



Gráfica 7. Módulo de elasticidad obtenido por medio de ultrasonido.

En los compuestos con SiC, el modulo elástico registrado tiende a disminuir con el aumento del porcentaje de este refuerzo.

En los materiales con TiC se observa que el 6% de este refuerzo brinda al compuesto una mayor dureza con respecto al 3 y 9%.

Finalmente, en los compuestos con WC, la mayor dureza la obtuvo la muestra con el 6% y la menor el compuesto con WC9%.

El módulo elástico tiene una relación estrecha con el energía de enlace atómico. Una pendiente pronunciada en la gráfica esfuerzo-deformación indica que se requiere de grandes esfuerzos para separar los átomos y hacer que el material se estire en forma elástica, en tal caso se diría entonces que el material tiene un módulo de elasticidad grande. Las fuerzas de enlace y el módulo elástico suelen ser mayores en materiales que tienen punto de fusión altos.

Los diferentes materiales compuestos analizados tienen un módulo de elasticidad menor al reportado para el titanio comercialmente puro sinterizado. Estos resultados proporcionan una ventaja en la fabricación de implantes médicos óseos, donde el módulo elástico tiene que ser bajo y cercano al del hueso (10-30 GPa). En este caso, el compuesto TiZr-WC9% sería el material idóneo con el módulo de elasticidad mas bajo.

4.7 Caracterización de los polvos de la aleación TiZr por SEM

Las siguientes fotomicrografías muestran la morfología de los polvos de la aleación TiZr obtenidos por aleado mecánico, tras 8 horas de molienda. Se puede observar una morfología regular, con una distribución de tamaño no homogéneo y con tendencia a la aglomeración.

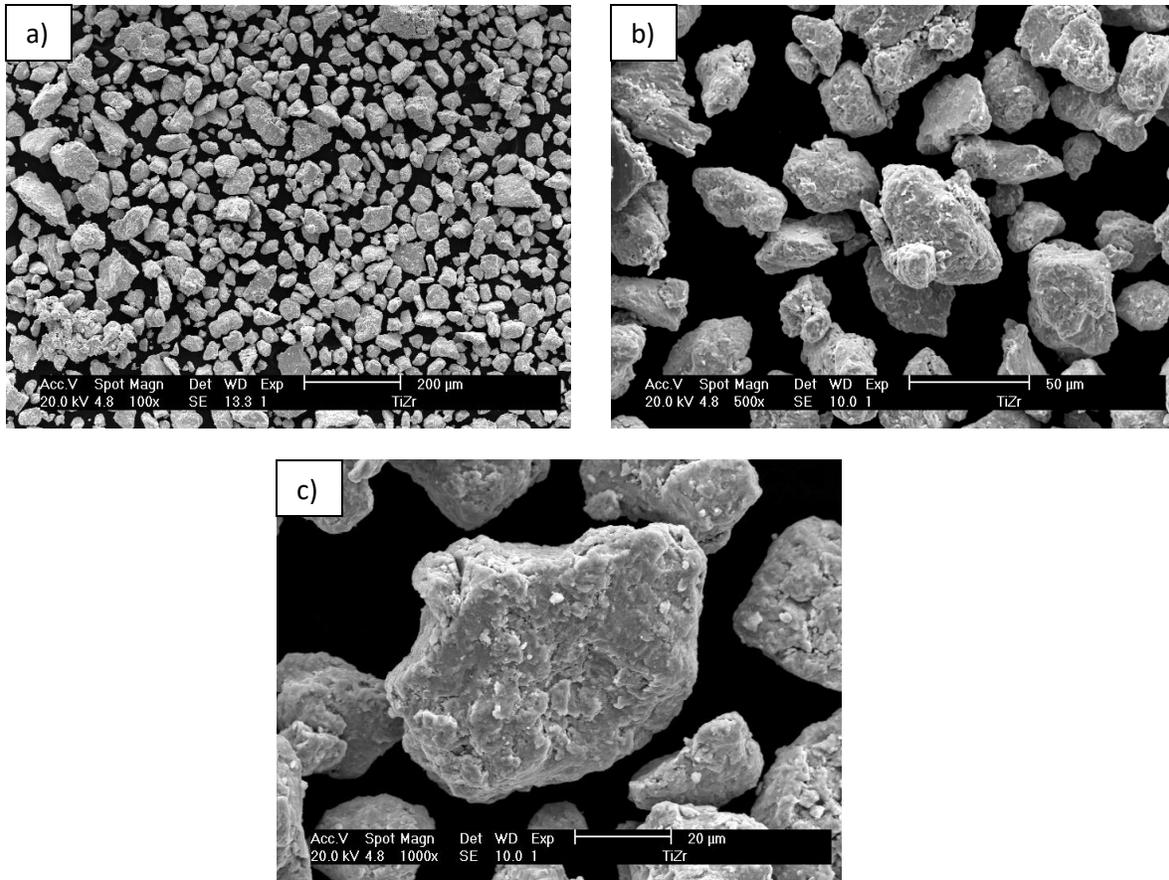


Figura 37. Fotomicrografía obtenida por SEM de los polvos de la aleación TiZr fabricada por MA con una magnificación de a) 100x, b) 500x y c) 1000x.

En la figura 37c se muestra polvo de TiZr con una forma esferoidal. Una morfología esferoidal es deseable, ya que indica que se han superado las etapas iniciales en las que el polvo adquiere formas planas, las cuales no favorecen al posterior proceso de compactación.

4.8 Caracterización por SEM de los composites sinterizados.

Las siguientes microfotografías muestran la microestructura de las pastillas sinterizadas.

La figura 38 muestra la microestructura típica de los compositos pulidos. En general se observan partículas de Ti y Zr rodeadas de la matriz TiZr, así como poros. Se puede observar una degradación en la matriz, posiblemente por un sobre ataque químico.

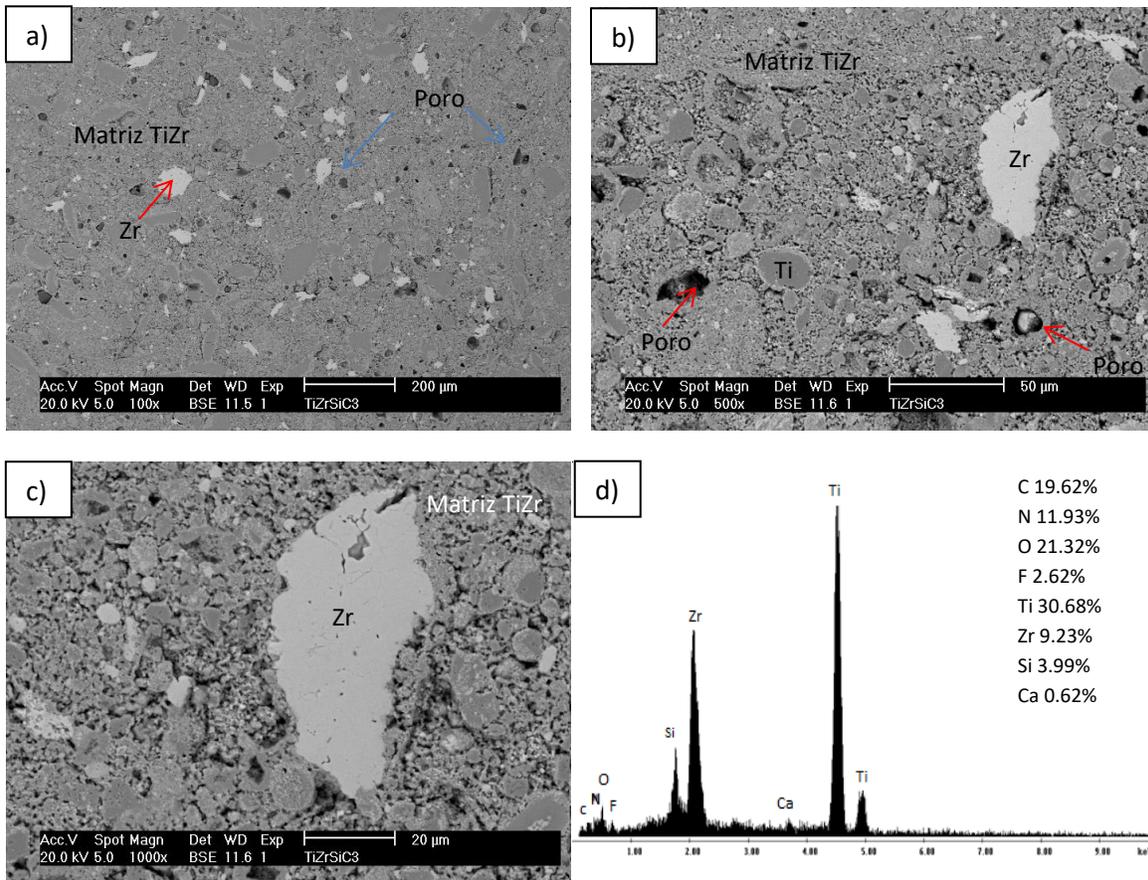


Figura 38. Fotomicrografía obtenida por el SEM de la pastilla sinterizada de TiZr/SiC3%. a) 100x b) 500x y c) 1000x. d) muestra el análisis EDS general de la muestra.

En la figura 39 se observan micrografías de la muestra TiZr/SiC6%. Se observan algunos poros y partículas de Ti y Zr.

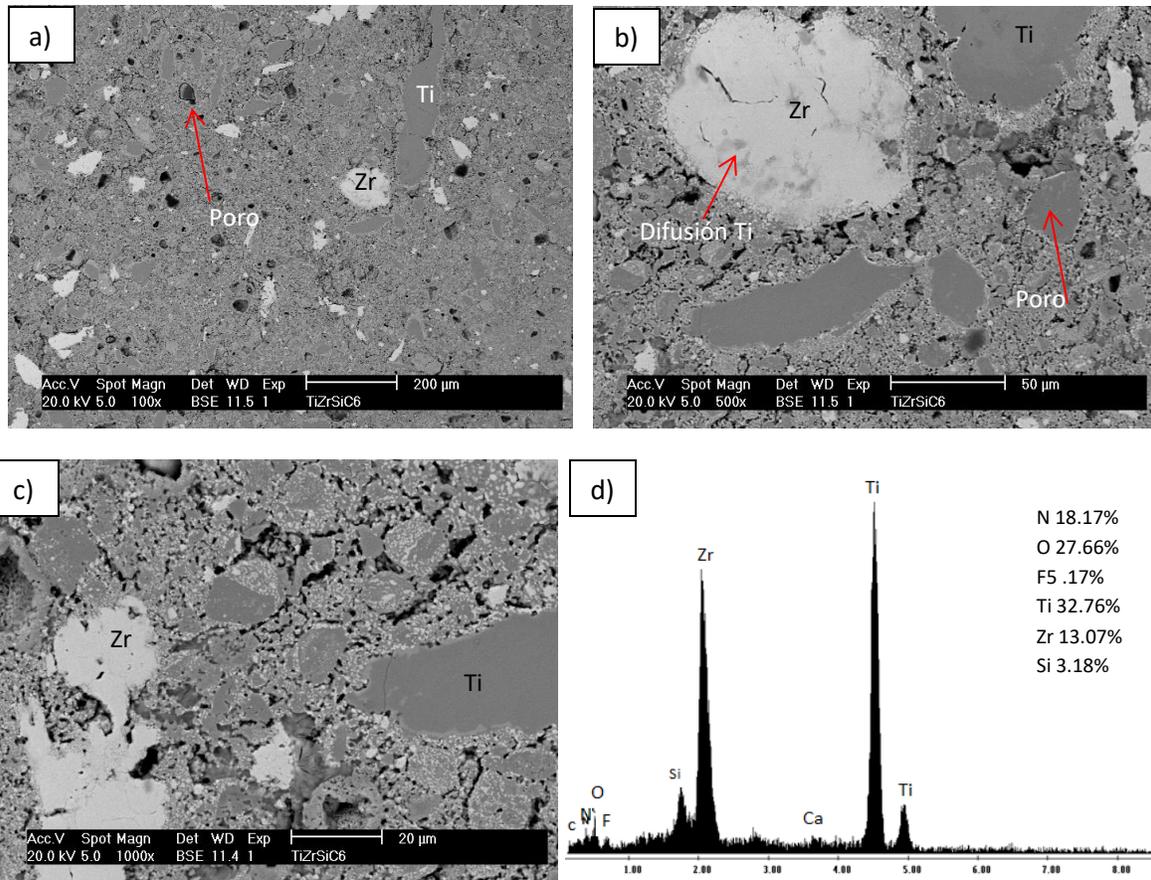


Figura 39. Fotomicrografía obtenida por el SEM de la pastilla sinterizada de TiZr/SiC6%. a) 100x b) 500x y c) 1000x. d) muestra el análisis EDS general de la muestra.

En la figura 40 se muestran las fotomicrografías del compuesto con SiC9%. Cada micrografía cuenta con un análisis EDS. La figura 40a muestra algunos poros y partículas de titanio alargadas por el proceso de molienda mecánica. En la imagen 40b se aprecia una partícula de zirconio donde hubo difusión de titanio hacia el interior de la partícula. El análisis EDS de la figura 40d es un análisis general de la muestra, que indica la presencia de Ti, Zr y SiC. En las fotomicrografías 40b y 40c son observables partículas del orden micrométrico de Ti y Zr, cuyos análisis EDS confirman su presencia.

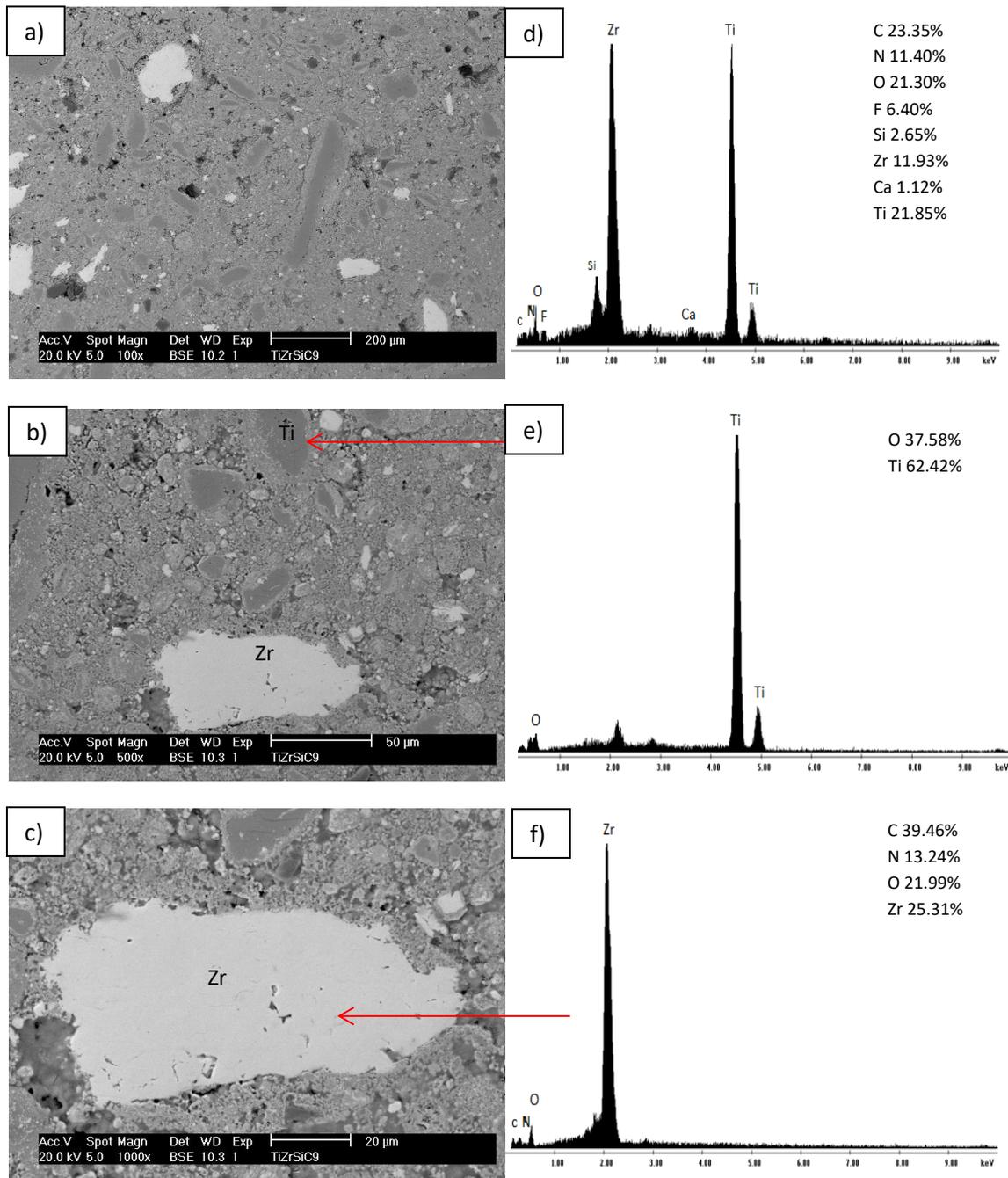


Figura 40. Fotomicrografías obtenidas por SEM del compuesto TiZr/SiC9%.

En la figura 41a es observada la micrografía del compuesto con TiC3%. Las partículas pequeñas blancas son de TiC. Por el ataque químico, se observa una degradación de la matriz y algunas microestructuras reveladas en el Ti como se

muestra en las imágenes. La micrografía 41b muestra granos equiaxiales de α primaria y zonas laminares de β retenida. Esta última microestructura es observable en la figura 41c.

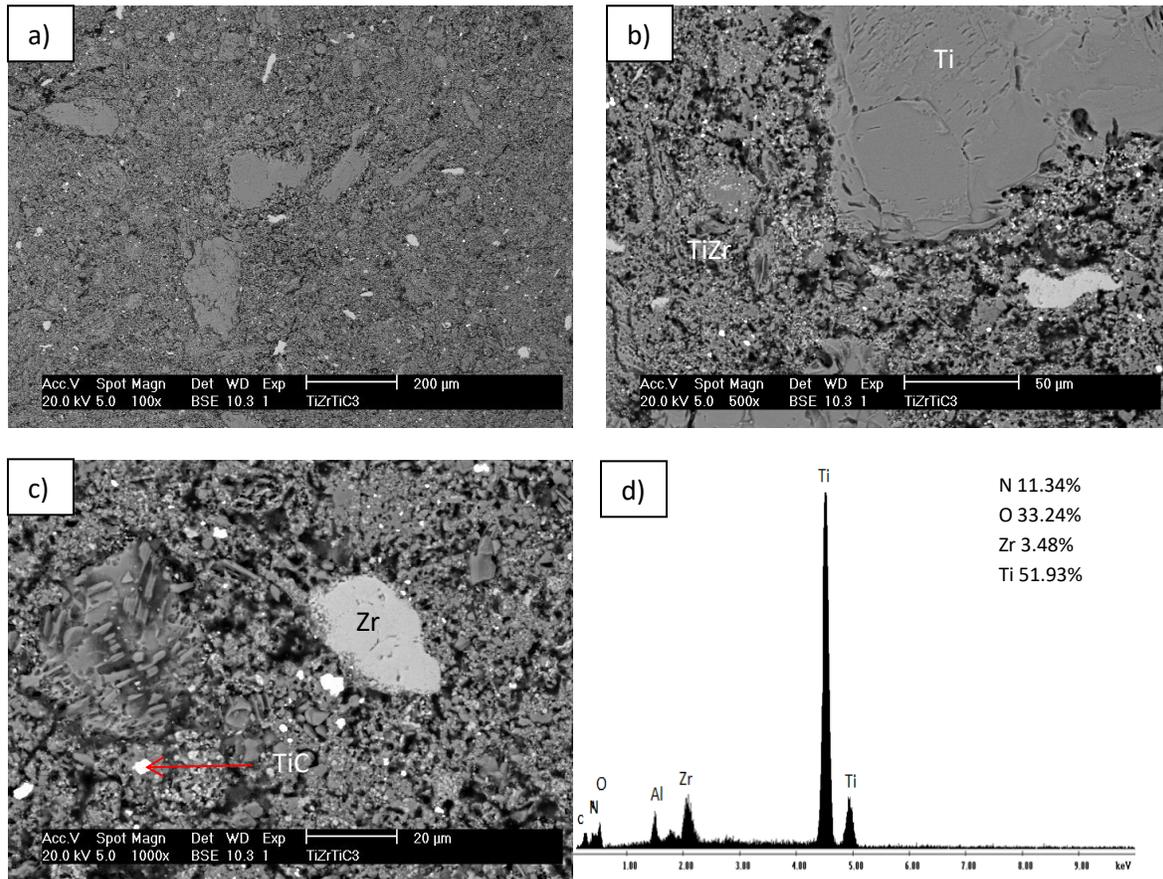


Figura 41. Fotomicrografía obtenida por SEM del compuesto $TiZr/TiC3\%$. a) 100x, b) 500x, c) 1000x, d) análisis EDS.

En la figura 42a se observa una superficie homogénea, con algunos poros, la figura 42d corresponde al análisis EDS realizado sobre la superficie de la muestra. Se identificaron el Ti, Zr, TiC presentes en el compuesto. La figura 42b contiene algunas partículas pequeñas de carburo de titanio y una partícula micrométrica de titanio, que presenta dos microestructuras diferentes, laminar y equiaxial al igual que en la figura 42c.

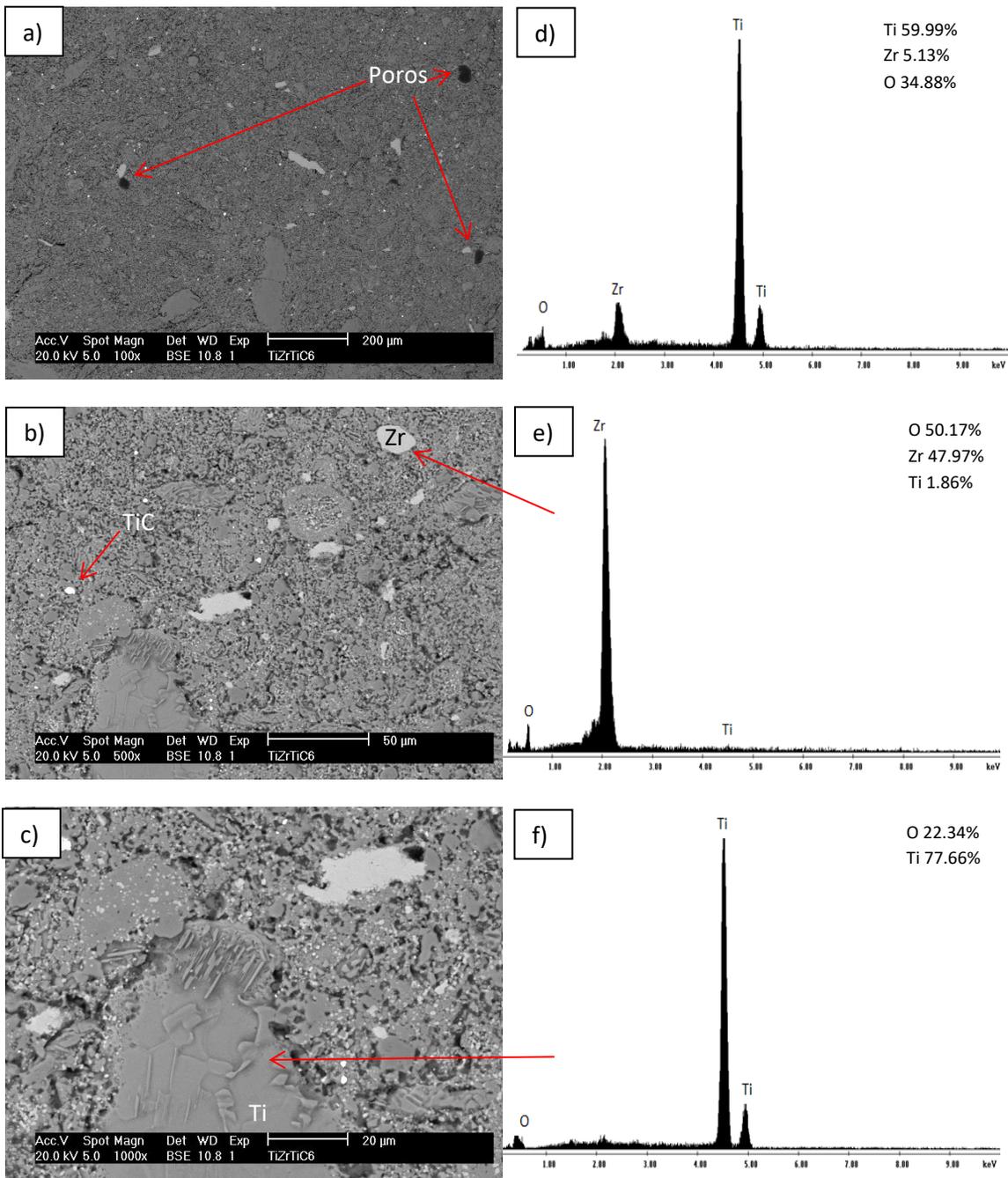


Figura 42. Fotomicrografía obtenida por SEM del compuesto $TiZr/TiC6\%$ y análisis EDS.

De la misma manera que en la figura 42, en la figura 43 son observables los carburos de titanio como pequeñas partículas esféricas blancas y microestructuras

reveladas en el titanio. El análisis EDS general de la muestra refleja la presencia de Ti, Zr y oxígeno.

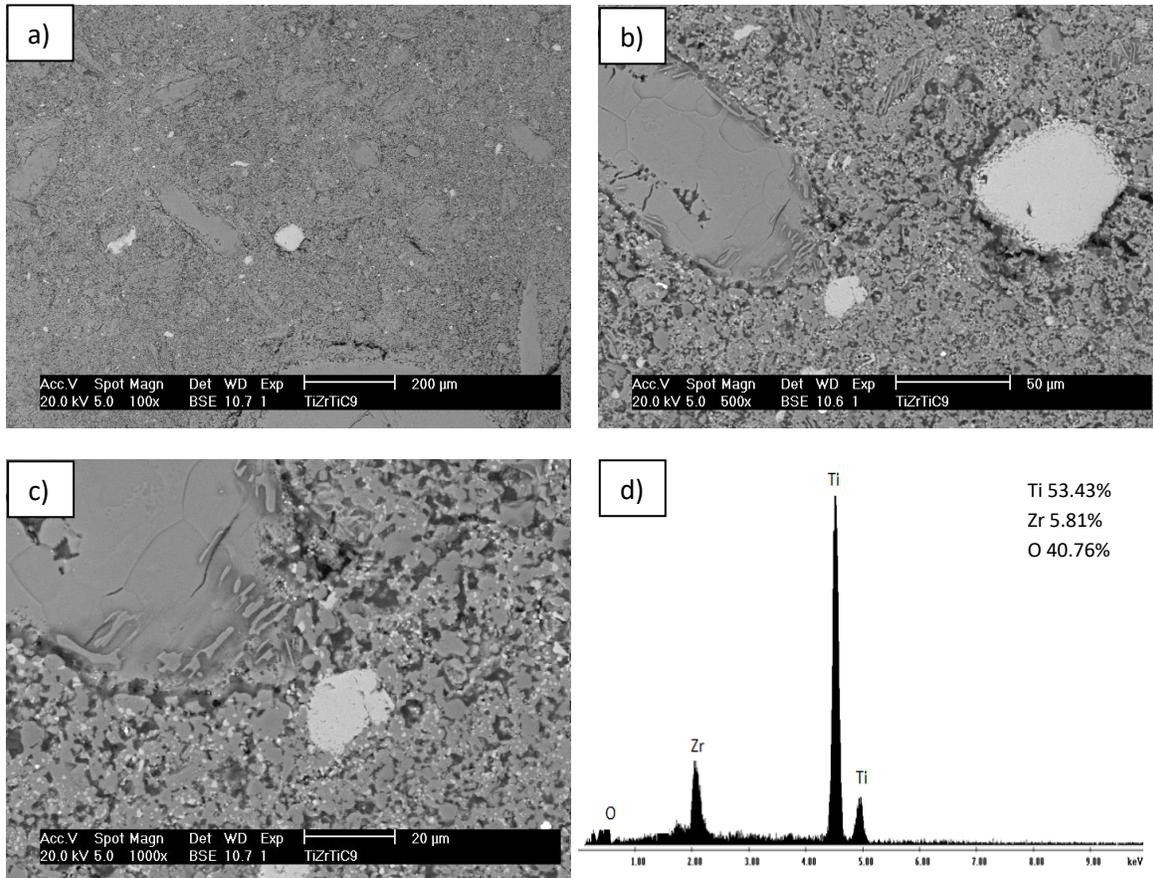


Figura 43. Fotomicrografías del compuesto TiZr/TiC9%, a) 100x, b) 500x, c) 1000x y d) análisis EDS.

La figura 44 a muestra una típica microestructura de un material compuesto particulado. En este caso, en comparación de las micrografías de los demás compuestos, se exhibe una mayor concentración de partículas alargadas, cuya forma es atribuible a la molienda. Las partículas de tamaño micrométrico de color gris oscuro corresponden al titanio, observándose que están rodeadas de pequeñas partículas finas de color blanco, correspondientes al carburo de tungsteno. Estas partículas de titanio muestran una micrografía granular en su contorno interno, debido al ataque químico.

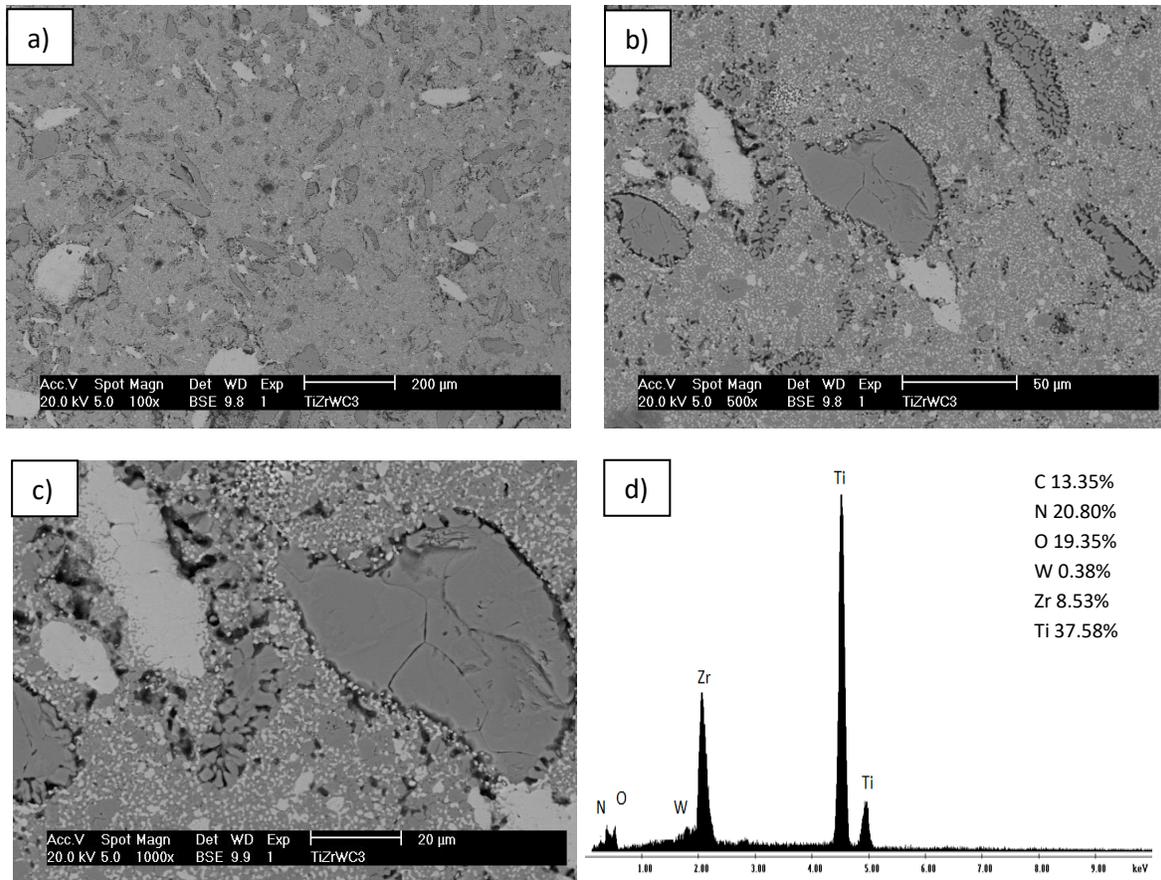


Figura 44. Fotomicrografía de la muestra $TiZr/WC3\%$ a) 100x, b) 500x, c) 1000x y d) análisis EDS.

Se observa en la figura 45a una micrografía típica de materiales compuestos particulados, sin embargo, en comparación con la figura 45a, las partículas están mayormente dispersas. La figura 45b muestra la presencia de carburos de tungsteno en forma de esferas blancas, como se han estado presentado en los compuestos con TiC y WC . El análisis EDS confirma que el Ti , Zr , W y C se encuentran en la muestra.

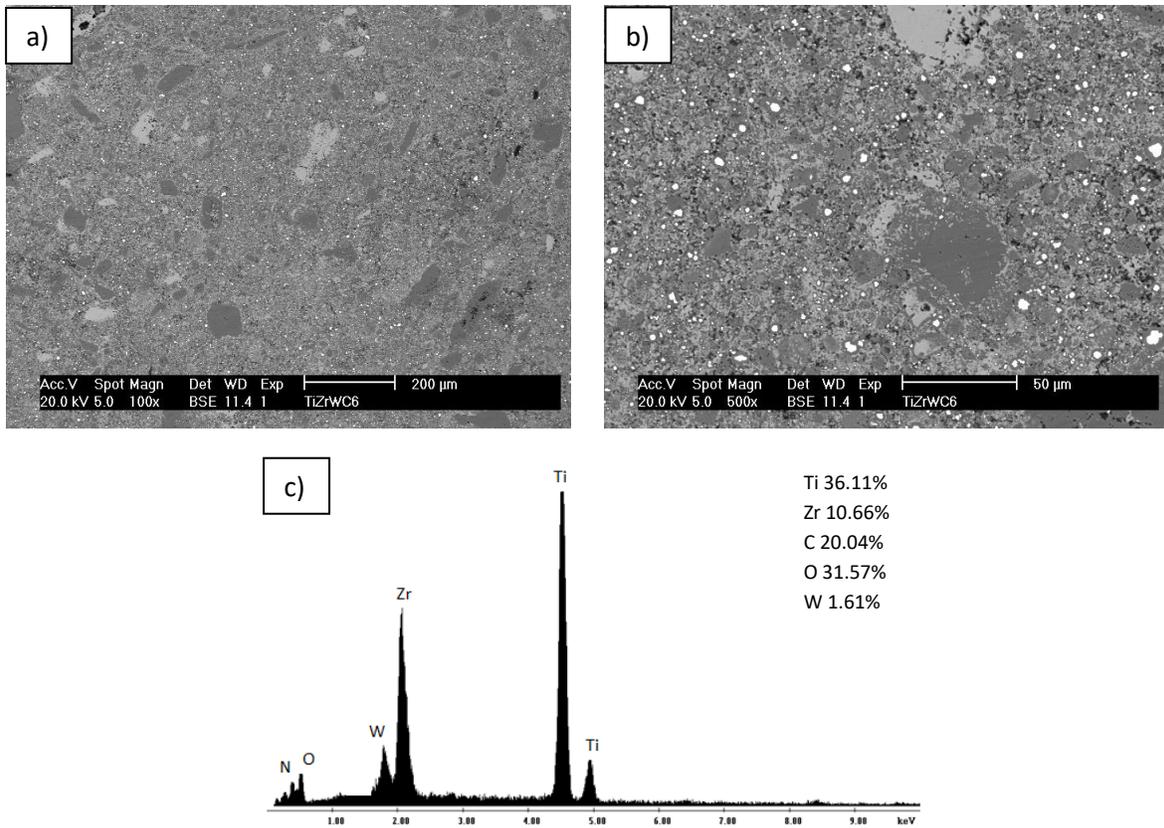


Figura 45. Fotomicrografía del compuesto $TiZr/WC6\%$ a) 100x, b) 500x y c) EDS.

La descripción de la figura 45 se puede considerar para las imágenes de la figura 46, micrografías del compuesto $TiZr/WC9\%$, pues de manera similar al compuesto con $WC6\%$ se observan partículas esféricas blancas, correspondientes al WC y el EDS muestra los mismos elementos encontrados. Sin embargo, en la figura 46b es observable una microestructura revelada en el titanio en forma dendrítica.

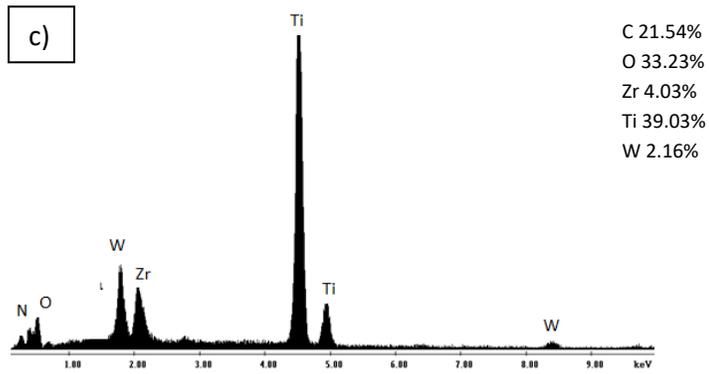
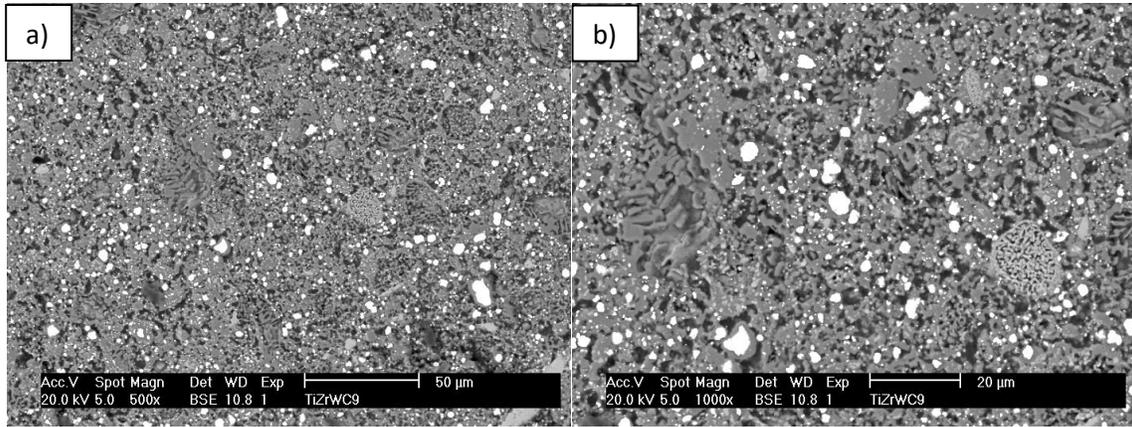


Figura 46. Fotomicrografía del compuesto TiZr/WC9%, a) 500x, b) 1000x, y c) análisis EDS.

CAPITULO V CONCLUSIONES

Con base en las condiciones experimentales y el objetivo de esta investigación, puede concluirse lo siguiente:

- Por tanto, puede indicarse que el proceso de aleado mecánico ha resultado una vía de fabricación de materiales compuestos de matriz metálica de TiZr con diferentes carburos como refuerzos, TiC, SiC, WC.
- El 3% SiC aumenta el parámetro de red y la distancia interplanar en la aleación TiZr, mientras que el WC disminuye estas características cristalográficas.

En general, la densidad registró valores muy semejantes para los diferentes compuestos, sin embargo se puede concluir para cada composición lo siguiente:

- Todos los materiales compuestos tienen una densidad ligeramente menor a la densidad teórica de la aleación matriz, excepto el compuesto TiZr/WC 3% donde hubo un aumento la densidad de la muestra.
- La sinterización comprende distintos mecanismos de transporte de masa que finalmente contribuyen a la densificación de un material.

En cuanto a la porosidad, se puede decir finalmente lo siguiente:

- Los compositos TiZr-SiC presentan menor porosidad, en contraste con la mayor porosidad obtenida por la muestra TiZr-WC9%, lo que indica que los espacios vacíos formados durante la compactación, no fueron totalmente eliminados durante la sinterización.

Con respecto a la dureza, se puede concluir:

- La alta dureza de los compuestos TiZr/SiC es influenciada por la baja porosidad de los mismos. La porosidad es desfavorable para el caso de los materiales TiZr/TiC9% y TiZr/WC6%, por lo que su dureza se ve mermada.

- Los valores de dureza de todos los materiales compuestos son significativamente mayores que el valor reportado para el titanio comercialmente puro sinterizado (186 Hv).

Aunque todavía nos encontramos por encima del módulo de elasticidad del hueso, con la adición del 9% de WC en la aleación TiZr se consiguen valores bastante bajos en comparación con los otros materiales compuestos analizados.

De la microestructura presentada en los compositos sinterizados se concluye que

REFERENCIAS

1. Christoph Leyens, Manfred Peters. *Titanium and Titanium Alloys*. Germany : s.n., 2003.
2. *Structure, mechanical properties and grindability of dental Ti-10Zr-X alloy*. C.H, Ho W. F. Cheng. 2009.
3. *"Nitrogen-induced amorphization of Ti-Zr powders during mechanical alloying"*. K., Aoki. 1992.
4. *"Synthesis of binary nano-composite of Ti50Zr50 and its characterization"*. Wang S. S. Li, B.Xu. F. Cai, L. Li, J. Lei. 2007.
5. *Shape memory behavior in Ti-Zr alloys*. Y.Li, Y. Cui, F. Zhang, H.Xu. China : s.n., 2010.
6. Moral B.A., Nogueira L.M. *"Materiales de ultima generación y materiales eficientes"*. *Materiales Compeustos-composites*. 2007.
7. Stupenengo, F. *"Materiales y materias primas , materiales compuestos"*. 2011.
8. *Materiales y materias primas, materiales compuestos*. F, Stupenengo. 2011.
9. *Preparación de piezas de carburo de silicio reforzadas con siliciuros refractarios mediante infiltracion reactiva*. . Arpón, R. Alicante : s.n., 2005.
10. *Algunos conceptos sobre nitruros de titanio y el carburo de titanio*. Restrepo, E. Colombia : s.n., 2005.
11. *Propiedades estructurales del carburo de titanio TiC*. G., Rahim. Colombia : s.n., 2013.
12. Askeland, D.R., Phulé, P.P. *Ciencia e ingeniería de los materiales*. México D.F : Cengage Learning, 2010.
13. M., Groveer. *Fundamentos de manufactura moderna: materiales, procesos y sistemas*. Mexico. : s.n., 1997.

14. *Efecto de la adición de nanopartículas de carburo de tungsteno en la microestructura y la resistencia al desgaste de un recubrimiento base niquelobtenido mediante el proceso de plasma.* J., Molina. Saltillo : s.n., 2016.
15. *Materiales compuestos de matriz metálica. 1 parte. Tipos, propiedades y aplicaciones.* Edil Da Costa, Cesar., Velasco Lopez Fco.,Torralba C. Jose M.
16. *New development in Advanced Ceramics.* Niskiota, T. Japón : s.n., 1992.
17. *Materiaes compuestos de matriz metálica. II parte. Métodos de procesado y consolidacion de MMCs reforzados con particulas.* Edil Da Costa Cesar., Velasco López Fco., Torralba C. Jose Manuel. España : s.n., 2000.
18. *La infiltracion no asisitda como una tecnica de procesamiento de compositos Al/SiC.* tecnologia, temas de ciencia y.
19. Avner, Sydney H. *Introduccion a la metalurgia fisica.* México : McGraw-Hill, 1988.
20. *Aleación mecánica: metodo de obtencion de polvos metalicos y de materiales compuestos.* Ruiz Navas, E.M.,Da Costa C.E.,Velasco Lopez F.,Torralba Castelló J.M. Madrid : s.n., 2000.
21. *Mechanical alloying and milling.* C., Suryanarayana. USA : s.n., 2001.
22. Skoog., D.A. *Principios de analisis intrumental.* Madrid : Mc Graw Hill, 2002.
23. *Metodo de Arquidemes para determinar densidades.* J. Falco, I Franceschelli, M. Maro. San Andres : s.n., 2001.
24. MOore, P. *Nondestructive Testing Handbook.* 2007.
25. Albella J.M., Cintas A.M., Miranda T.,Serratos J.M. *Introduccion a la ciencia de los materiales.* 1993.
26. Callister, William D. *Introducción a la ciencia e ingenieria de los materiales.* 1996.
27. Moral B. A., Nogueira L. M. *Materiales de última generación y materiales eficientes; Materiales compuestos – composites.* 2007.

