DEGRADACIÓN DE COMPÓSITOS AL-SI-MG/SIC$_P$ EN ATMÓSFERAS HÚMEDAS

Rodrigo Escalera-Lozano [1],Máximo A. Pech-Canul [2],Martín I. Pech-Canul [1]*

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (3): 1117-1123

DEGRADACIÓN DE COMPÓSITOS AL-SI-MG/SIC$_P$ EN ATMÓSFERAS HÚMEDAS

Rodrigo Escalera-Lozano [1],Máximo A. Pech-Canul [2],Martín I. Pech-Canul [1]*

1: Cinvestav Saltillo. Carr. Saltillo-Mty Km 13, Saltillo Coah. México 25900.
2: Cinvestav Mérida. Km. 6 Antigua Carretera a Progreso, Apdo. Postal 73, Cordemex. Mérida, Yuc., México 97310.

** E-mail: martin.pech@cinvestav.edu.mx*

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008
Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

Se estudió el efecto de la relación molar Si/Mg de 4 aleaciones de aluminio (A1-0,12, A2-0,49, A3-0,89, A4-1,05), sobre el comportamiento a la corrosión de compósitos Al-Si-Mg/SiC_p en ambientes húmedos libres de iones agresivos, en una humedad relativa de 90±3 %, a temperaturas de 25°C y 50°C durante un periodo de 50 días. Los compósitos se prepararon por la técnica de infiltración reactiva a partir de preformas cerámicas conteniendo SiC y CCA (ceniza de la cascarilla de arroz). Los compósitos procesados con las aleaciones A1 y A2 mostraron la presencia de la fase Al_4C_3 y debido a que el carburo de aluminio se hidroliza con la humedad del ambiente para formar hidróxido de aluminio, estos compósitos sufrieron una degradación más severa en comparación con los compósitos libres de carburo de aluminio, C3 y C4. El comportamiento de degradación de los compósitos C3 y C4 es semejante tanto a la temperatura de 25°C como a la de 50°C, por lo que el aumento en 25 °C de temperatura no es un factor crítico como para provocar la desintegración de estos compósitos en una atmósfera húmeda de 90 ± 3% de H.R.

Palabras Claves: *Compósitos, Infiltración Reactiva, Carburo de Aluminio, Degradación*

Abstract

The effect of Si/Mg molar ratio of four aluminum alloys (A1-0,12, A2-0,49, A3-0,89, A4-1,05), on the corrosion behavior of Al-Si-Mg/SiC_p composites in humid atmosphere free of aggressive ions, in a relative humidity of 90±3% at the temperatures of 25°C and 50°C for 50 days, was studied. The composites were prepared by reactive infiltration technique from ceramic performs containing SiC and RHA (Rice Hull Ash). The composites processed with the alloys A1 and A2 showed the presence of Al_4C_3 phase; and because aluminum carbide reacts with humidity in the atmosphere to form aluminum hydroxide, these composites suffered a more severe degradation in comparison with the composites free of aluminum carbide, C3 and C4. The degradation behavior of composites C3 and C4 is similar both at 25 °C and 50 °C, for that reason the increase in 25 °C in temperature isn't a critical factor as to cause the disintegration of these composites in a humid atmosphere of 90 ± 3% of H.R.

Keywords*: Composites, Reactive Infiltration, Aluminum Carbide, Degradation*

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de compuestos de matriz metálica (CMM) ha sido una de las mayores innovaciones en materiales de ingeniería, ya que estos materiales han sido destinados especialmente para aplicaciones estructurales en la industria automotriz, aeroespacial, aeronáutica, militar, eléctrica y electrónica, las cuales usualmente exigen alta rigidez, resistencia y módulo específico. Además de sus excelentes propiedades térmicas, como bajo coeficiente de expansión térmica y alta conductividad térmica [1-3]. Los compósitos de matriz de aluminio reforzados con partículas de SiC (Al/SiC_p) ofrecen una resistencia superior en comparación con la mayoría de las aleaciones de aluminio sin reforzamiento, además de que son atractivos para varias aplicaciones por su bajo peso. Entre los métodos de fabricación para los compósitos de matriz metálica se encuentra la metalurgia de polvos, vaciado con agitación, infiltración de metales en preformas cerámicas y la mezcla de materiales cerámicos con aleaciones parcialmente solidificadas. La metalurgia de polvos es una técnica muy costosa, el vaciado con agitación

tiene la desventaja de que no se tiene una distribución uniforme de los reforzamientos después de la solidificación. Por lo tanto, la infiltración de metales fundidos en preformas cerámicas es una de las rutas viables para el procesamiento de compósitos de matriz metálica debido a que es un proceso relativamente económico y se obtiene materiales con formas cuasi-netas, además de que se puede emplear una alta fracción volumen de reforzamiento. Sin embargo, como es bien sabido durante el procesamiento de compósitos Al/SiC_p, el SiC reacciona con el aluminio fundido conduciendo a la formación de la fase indeseable carburo de aluminio (Al_4C_3), de acuerdo a la siguiente reacción:

$$3SiC + 4Al \leftrightarrow Al_4C_3 + 3Si \quad (1)$$

En las últimas dos décadas, varios grupos de investigación han realizado un esfuerzo para concentrarse en el desarrollo y entendimiento de los procesos para la fabricación de compósitos SiC_p/Al, con la finalidad de lograr un control efectivo de la reacción interfacial entre las partículas de SiC y el aluminio. La formación del Al_4C_3 también tiene efectos negativos sobre las propiedades del compósito, debido a que es una fase frágil, termodinámicamente inestable y reacciona aún con la humedad del ambiente, formando hidróxido de aluminio [4-8], de acuerdo a las siguientes reacciones.

$$Al_4C_3 + 18H_2O \rightarrow 4Al(OH_3) + 3CO_2 + 12H_2 \quad (2)$$

$$Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 4Al(OH_3) + 3CH_4 \quad (3)$$

Varias técnicas han sido empleadas para evitar la disolución del SiC durante la fabricación del compósito: i) modificación de la composición química de la matriz [9,10], ii) control de los parámetros de procesamiento [11], iii) modificación de la superficie del reforzamiento [12], iv) adición de partículas conteniendo SiO_2 como ceniza de la cascarilla de arroz (CCA) [11] y ceniza volante (CV) [13]. El objetivo de esta investigación es estudiar el efecto de la relación molar Si/Mg en 4 aleaciones de aluminio sobre la resistencia a la corrosión en ambientes con humedad y temperatura controlada de compósitos Al/SiC_p procesados con ceniza de la cascarilla de arroz.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Los compósitos fueron fabricados a partir de preformas cerámicas con geometría de placa (3 cm x 4 cm x 0,5 cm) y 50% de porosidad, con polvos de SiC y ceniza de la cascarilla de arroz (CCA) con un tamaño promedio de partícula de 64 μm y 90 μm, respectivamente y una relación en volumen de SiC:CCA de 30:20. Se adicionó un 8 % e.p. de dextrina como aglutinante y 0,5 ml de agua destilada, los polvos se mezclaron en un mortero de porcelana y posteriormente se compactaron aplicando una carga uniaxial de 1,02 MPa.

Las preformas obtenidas fueron secadas en una mufla durante 2 horas a 125ºC, y posteriormente curadas a 225ºC durante otras 2 horas, con el propósito de eliminar parcialmente la dextrina y el agua, además de proporcionarle resistencia a la preforma. Se fabricaron 4 aleaciones de aluminio específicamente para esta investigación en un horno de inducción a partir de aluminio, silicio y magnesio de pureza comercial. La composición del aluminio y de las aleaciones (A1, A2, A3 y A4) se muestra en la tabla 1. Las preformas fueron infiltradas a 1100 °C durante 70 minutos empleando atmósfera de argón de ultra alta pureza a una presión de 1,2 atm. Las pruebas de infiltración se realizaron en un horno horizontal de alta temperatura, provisto de un tubo de alta alúmina el cual cuenta con dispositivos en los extremos para el control de la atmósfera del proceso. Para conocer la temperatura de las muestras se colocó un termopar tipo K por uno de los extremos del tubo, conectándolo a un indicador digital de temperatura. El ciclo térmico empleado fue una velocidad de calentamiento de 15 °C/minuto hasta llegar a 1100 °C, permaneciendo isotérmicamente durante 70 minutos y posteriormente se enfriaron hasta temperatura ambiente a una velocidad de 15 °C/minuto.

Tabla 1. Composición química del aluminio y las aleaciones de aluminio (% e.p.) y relación molar Si/Mg de las aleaciones.

	Relación molar Si/Mg	*Otros*	*Si*	*Mg*	*Al*
Aluminio	------	1,54	0,12	0,23	98,11
A1	0,12	0,81	1,78	13,29	84,12
A2	0,49	0,92	8,28	14,56	76,24
A3	0,89	0,99	1,97	12,54	73,50
A4	1,05	0,79	17,51	14,44	67,26

Las pruebas en cámara de humedad y temperatura controlada se realizan con el objetivo de evaluar el comportamiento de los compósitos en un ambiente húmedo, pero sin la presencia de iones agresivos; para estas pruebas los compósitos fueron cortados con un área aproximada de $1cm^2$. Se evaluó el cambio de peso con respecto al tiempo de los compósitos durante 50 días, a las temperaturas de 25°C y 50 °C con una humedad relativa de 90 ± 3%. Durante ese periodo de tiempo se llevaron a cabo registros de los cambios fisicoquímicos de la muestra (peso, morfología y composición química), lo anterior se logró tomando fotografías, análisis por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS). Cabe mencionar que los compósitos fueron sacados de las cámaras y pesados cada 24 horas. Los compósitos expuestos a una temperatura de 25 °C se situaron en el interior de un contenedor de acrílico, dentro del cual se colocaron 100 g de sulfato de potasio saturados con agua destilada en base a la norma ASTM E 104-85 [14], con la finalidad de lograr la humedad requerida. Los compósitos expuestos a 50°C se colocaron dentro de un recipiente de vidrio el cual a su vez fue situado dentro de un contenedor con agua y de temperatura controlada, provisto de una bomba para hacer recircular el agua y mantenerla a una temperatura uniforme; con la finalidad de lograr la humedad deseada se colocaron 80 g de sulfato de potasio saturados con agua destilada. Con la cantidad de sulfato de potasio colocada dentro de cada uno de los contenedores, se logró mantener una humedad relativa controlada del 90 ± 3%. La temperatura y humedad se monitorearon con un medidor de humedad relativa y temperatura marca Vaisala modelo HM34.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los patrones de difracción de rayos X mostrados en la figura 1, corresponden a los compósitos C1, C2, C3 y C4 procesados con las aleaciones A1, A2, A3 y A4, respectivamente. Las fases identificadas en todos los compósitos son Al, Si, SiC, $MgAl_2O_4$ y Mg_2Si. La fase Al_4C_3 se presenta únicamente en los compósitos C1 y C2. La presencia del carburo de aluminio se debe al ataque del aluminio hacia el SiC de acuerdo a la reacción (1), debido a que el contenido de silicio de las aleaciones A1 y A2 no fue suficiente para prevenir la ocurrencia de la reacción (1) en dirección a la derecha, evitando la degradación del SiC.

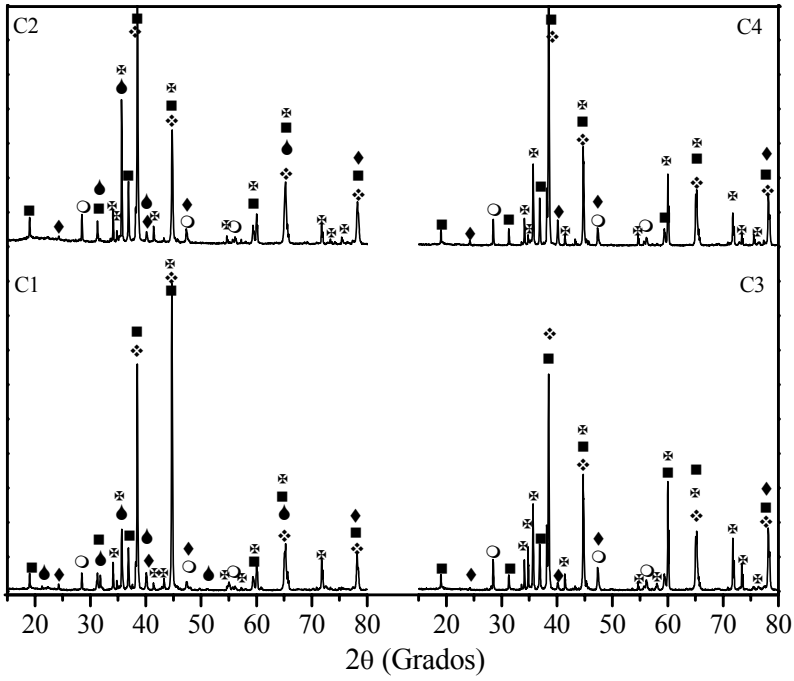


Figura 1. Patrones de DRX que muestran las fases presentes en los compósitos. ❖Al, ❍Si , ✠SiC-α, ♦Mg_2Si, ♦Al_4C_3, ■$MgAl_2O_4$.

La formación de la espinela ocurre a partir de la sílice contenida en la ceniza de la cascarilla de arroz con el magnesio presente en la aleación (reacción (4)), el cual también actúa como una fuente para la formación del compuesto intermetálico siliciuro de magnesio (Mg_2Si), que se forma principalmente durante el enfriamiento del compósito de acuerdo a la reacción (5) [4].

$$SiO_2 + Mg + 2Al \rightarrow MgAl_2O_4 + 2Si \quad (4)$$

$$2Mg + Si \rightarrow Mg_2Si \quad (5)$$

En la figura 2 se muestran las fotomicrografías tomadas de los compósitos antes de las pruebas de exposición en atmósfera húmeda. En la gráfica de la figura 3 se muestra el cambio de peso contra tiempo para los compósitos expuestos a una humedad relativa de 90 ± 3%, a temperatura de 25°C en la que se puede observar que el cambio de peso no es significativo para los compósitos C3 y C4. Sin embargo, en los compósitos C1 y C2 las curvas tienen forma de *S* y en donde se pueden distinguir tres regiones: la primera es de 0 a 8 días donde los compósitos comienzan a ganar peso lentamente; en la segunda - de 8 a 40 días- existe un aumento muy significativo en la velocidad de ganancia de peso; por último, después de los 40 días la velocidad de ganancia de peso se vuelve lenta nuevamente.

El cambio en el peso de los compósitos C1 y C2, esta relacionado principalmente con la presencia de la fase carburo de aluminio, la cual se formó durante el procesamiento de los mismos de acuerdo a la reacción (1). El carburo de aluminio reacciona con la humedad de acuerdo a las reacciones (2) y (3) para dar lugar a la formación del hidróxido de aluminio ($Al(OH)_3$). La formación del hidróxido de aluminio hace que los compósitos sufran un deterioro tanto en su apariencia como en sus propiedades mecánicas, provocando la desintegración de los mismos.

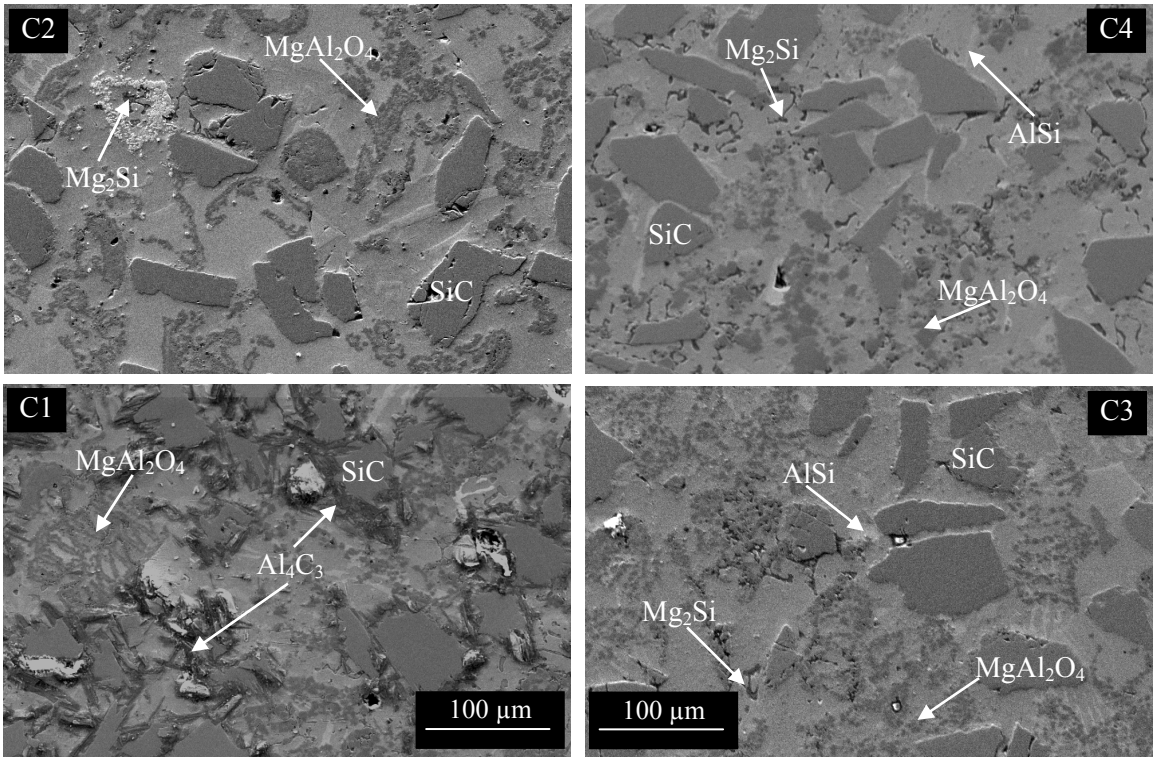


Figura 2. Fotomicrografías que muestran la microestructura típica de los compósitos antes de las pruebas de humedad, procesados con cada una de las aleaciones durante 70 minutos a 1100°C.

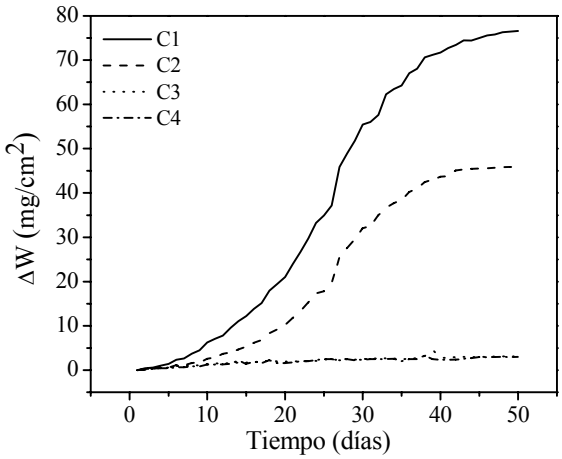


Figura 3. Ganancia de peso vs tiempo para los compósitos expuestos en humedad relativa de 90 ± 3% a temperatura de 25°C.

En la figura 4 se muestra el comportamiento de los compósitos expuestos a 50 °C y una humedad relativa de 90 ± 3 %. Al igual que en los compósitos expuestos a 25 °C, a 50 °C también se presentan 3 regiones en las curvas para los compósitos C1 y C2. Para estos compósitos (procesados con las aleaciones A1 y A2), la diferencia con respecto a los ensayados a 25 °C, es que a 50 °C el primer periodo es muy corto, de solo 2 días, y a los 8 días la velocidad de ganancia de peso se incrementa drásticamente, periodo después del cual la velocidad de ganancia de peso disminuye de manera notable, incrementando de manera gradual a casi constante.

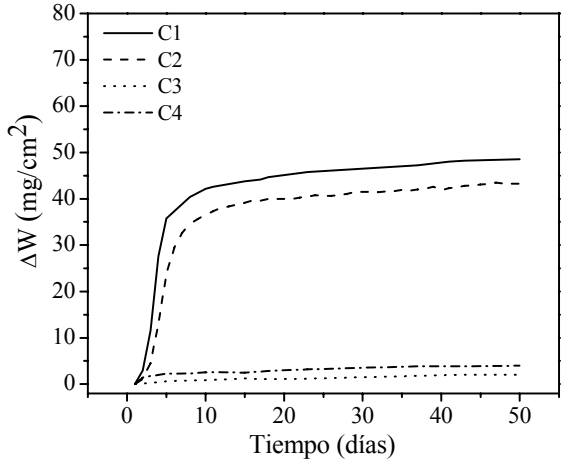


Figura 4. Ganancia de peso vs tiempo para los compósitos expuestos en humedad relativa de 90 ± 3% a temperatura de 50°C.

Para los compósitos procesados con las aleaciones A3 y A4 se presenta casi el mismo comportamiento que a 25°C, lo que se atribuye a la ausencia del carburo de aluminio, además de que las temperaturas a las cuales se expusieron no fueron un factor determinante para promover la desintegración de los compósitos C3 y C4. En contraste, para compósitos C1 y C2 sí existe un efecto significativo sobre la velocidad de degradación.

En la figura 5 a) y b), se muestran imágenes macroscópicas del compósito C1 expuesto a temperaturas de 25°C y 50°C, respectivamente; se puede observar que a los 7 días el compósito expuesto a 25°C aún no presentaba una degradación severa, a diferencia del expuesto a 50°C, para el mismo tiempo. En cambio para el compósito C4 que se muestra en la figura 5 c), expuesto a 50°C macroscópicamente parece no presentar cambio significativo. El compósito C1 es representativo de los compósitos procesados con las aleaciones A1 y A2, y el compósito C4 representa a los procesados con las aleaciones A3 y A4; lo anterior se debe a que ambos presentaron un comportamiento similar.

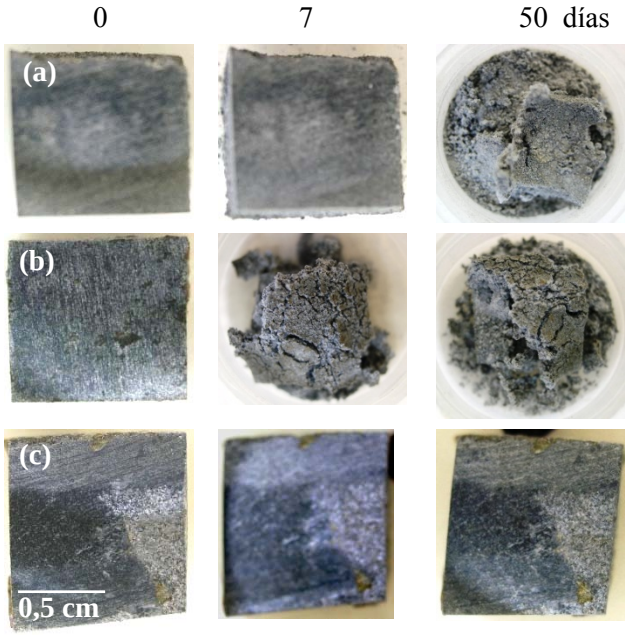


Figura 5. Imágenes representativas de: a) compósitos C1 y C2 a 25°C y b) 50°C, c) de los compósitos C3 y C4 a 50 °C, en tiempos de 0, 7 y 50 días de exposición en atmósfera húmeda controlada (90 ± 3% H.R.).

La desintegración de los compósitos procesados con las aleaciones A1 y A2 se atribuye a la hidrólisis de los cristales de carburo de aluminio, ya que puede inducir a la separación de las partículas de SiC de la matriz, resultando en la pulverización de los compósitos, ya que estos son los únicos que mostraron la presencia de la fase Al_4C_3. Después de terminado el tiempo de exposición en la atmósfera húmeda y debido a la integridad de los compósitos procesados con las aleaciones A3 y A4, estos fueron analizados por microscopía electrónica de barrido para conocer la condición de la microestructura. En la figura 6 se muestra la fotomicrografía del compósito C4 expuesto a una humedad relativa de 90 ± 3% a 50°C, después del periodo de prueba. Como se puede observar no se presenta una degradación severa en la microestructura, únicamente existe la disolución parcial de la fase Mg_2Si, la cual reacciona con el agua para formar un hidróxido de magnesio, de acuerdo a la siguiente reacción:

$$Mg_2Si + 4H_2O \rightarrow + 2Mg(OH)_2 + SiH_4 \qquad (5)$$

Los espectros de EDS confirman la ocurrencia de la reacción (5) al mostrar altos niveles de oxígeno en las áreas analizadas del siliciuro de magnesio. El análisis sobre la matriz muestra que se ha formado una capa de óxido sobre la superficie de la misma.

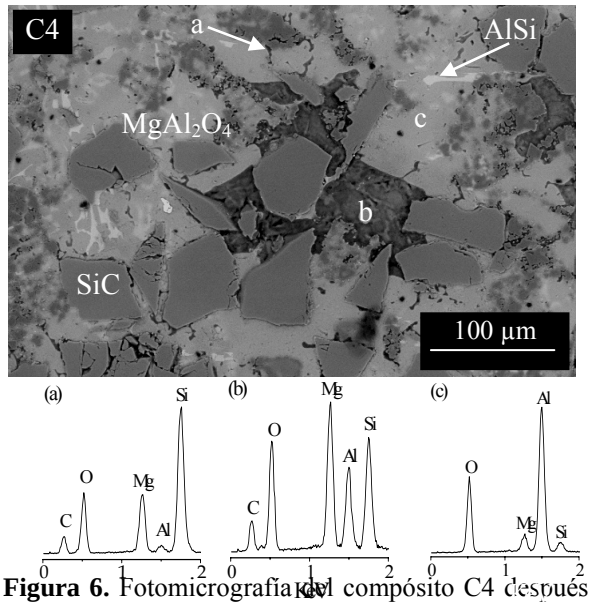


Figura 6. Fotomicrografía del compósito C4 después de 50 días de exposición a 90 ± 3% de H.R. a 50 °C, y espectros de EDS.

Es sabido de los estudios de corrosión atmosférica de metales, que para humedades relativas cercanas al 90% se condensan gotas de agua sobre la superficie del metal. En este caso es muy probable que se haya formado una película de agua la cual favoreció la formación de una capa de óxido de aluminio en la superficie de la matriz. La integridad del compósito formado a partir de las aleaciones A3 y A4 se atribuye precisamente a la formación de dicha capa pasiva. Es también probable que la presencia de silicio en la aleación confiera un aumento en la resistencia de las capas pasivas como sugieren Rehim *et al.* [15]. En la figura 7 se muestran los patrones de DRX de los polvos producto de la degradación del compósito C1, y del compósito C4, 50 días de exposición en atmósfera húmeda, se puede observar que en el compósito C1 no se presenta la fase Al_4C_3 probablemente porque reaccionó toda para formar hidróxidos de aluminio. Por otra parte en la muestra C4 la intensidad del siliciuro de magnesio es menor en comparación con el espectro original antes de la exposición en atmosfera húmeda, lo cual es atribuido a que dicha fase se disuelve parcialmente con el agua para formar hidróxidos de magnesio, de acuerdo a la reacción 5.

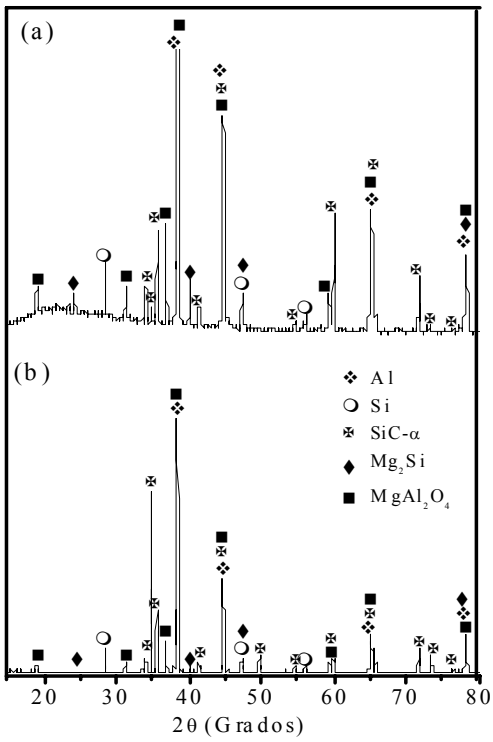


Figura 7. Patrones de DRX tomados de: a) los polvos producto de la degradación del compósito C1 y b) del compósito C4.

4. CONCLUSIONES

Los compósitos procesados con las aleaciones A3 (Al-12.97Si-12.54Mg) y A4 (Al-17.51Si-14.44Mg) presentan una alta resistencia a la corrosión química y degradación en ambientes húmedos libres de iones Cl^-, debido a que en ellos no se formó la fase carburo de aluminio.

El comportamiento de degradación de los compósitos C3 y C4 es semejante tanto a la temperatura de 25°C como a la de 50°C, por lo que el aumento en 25 °C de temperatura no es un factor crítico como para provocar la desintegración de éstos compósitos en una atmósfera húmeda de 90 ± 3% de H.R.

El aumento en el contenido de silicio en la matriz de los compósitos ayuda a prevenir la degradación del SiC evitando la formación del carburo de aluminio (Al_4C_3), además de que ayuda a reforzar la capa pasiva formada sobre la superficie del compósito.

La hidratación del carburo de aluminio provoca la degradación de los compósitos procesados con las aleaciones de bajo contenido de silicio, y posteriormente induce a la separación de las partículas de SiC de la matriz provocando la pulverización de los compósitos.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Daniel Héctor Aguilar Treviño, por su asistencia en la caracterización por DRX.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

[1] Ren S, Xinbo H, Xuanhui Q, Yan L. Journal of Alloys and Compounds. 2008; **455**: 424-431.

[2] Miracle D. Composites Science and Technology. 2005; **65**: 2526-2540.

[3] Moustafa S, Abdel-Hamid Z, Abd-Elhay A. Materials Letter. 2002; **53**: 244-249.

[4] Zhong W, L'Espérance G, Suéry M. Metal. Mater. Trans. A.1995; **26A**: 2637-2649.

[5] Park J, Lucas J. Scripta Mater. 1997; **37** (4): 511-516.

[6] Shin DS, Lee JC, Yoon EP, Lee HI. Materials Research Bulletin. 1997; **32** (9): 1155-

[7] Kosolapova TY. Carbides properties, production and applications 1st Edit., Plenum Press, New York, N.Y., 1971.

[8] Brady GS, Clauser HR. Materials Handbook, Eleventh Edition, Mc Graw Hill 1977.

[9] Zulfia A, Hand R. Materials Science and Technology. 2000; **16**: 867-872.

[10] Jae-Chul L, Sung-Bae P, Hyun-Kwang S, Chang-Seok O, Ho-In L. Acta Mater. 1998; **46** (8): 2635-2643.

[11] Escalera-Lozano R, Gutiérrez CA, Pech-Canul MA, Pech-Canul MI. Waste Management 2008; **28**: 389-395.

[12] Shi Z, Ochiai S, Hojo M, Lee JC, Gu M, Lee H. J. Mater. Res. 2001; **16** (2): 400-406.

[13] Escalera-Lozano R, Gutiérrez CA, Pech-Canul MA, Pech-Canul MI. Materials Characterization 2007; **58**: 953-960.

[14] Norma ASTM E 104-85 (Reaproved 1996), *Standard Practice for Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions*, Vol 11.03 Pensilvania (EE.UU) American Society for Testing and Materials 1996 .

[15] Rehim A, Hamdi SS, Hassan H, Amin MA. Corrosion Science 2004; **46** (8): 1921-1938.