

55
2ojm



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

**"CARACTERIZACION MICROESTRUCTURAL DE
COMPUESTOS Al - Si/SiC(p) CON ADICIONES
DE Sr"**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

F I S I C O

P R E S E N T A :

NOEMI ROSA REBOLLO FRANCO

ASESOR: DR. JOSE GONZALO GONZALEZ REYES



MEXICO, D. F.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR

267187

1998.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis: "CARACTERIZACION MICROESTRUCTURAL DE COMPUESTOS Al-Si/SiCp CON ADICIONES DE Sr"

realizado por NOEMI ROSA REBOLLO FRANCO

con número de cuenta 8911184-2 , pasante de la carrera de FISICA

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis
Propietario

DR. GONZALO GONZALEZ REYES

Propietario

DR. GABRIEL TORRES VILLASENOR

Propietario

DR. SALVADOR GODOY SALAS

Suplente

M. EN C. MIRNA VILLAVICENCIO TORRES

Suplente

DR. LAURO BUCIO GALINDO

Consejo Departamental de Física

P.A. DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORGA

D e d i c a t o r i a

A mis padres: Irene y José *Por procurarme siempre lo mejor, con todo amor y desinterés; por guiarme en la vida con respeto y cariño, por brindarme su amistad incondicional y por enseñarme con el ejemplo que se puede vivir feliz si la familia esta unida.*

A mi hermana y hermanos: Dalia, Pepe, Marco y Andrés
Con quienes he convivido siempre y de quienes he aprendido tanto, de ellos guardo en el corazón los mejores recuerdos de mi infancia, y con ellos sigo compartiendo los mejores momentos de mi vida.

A mi abuelita Lucina Vales *Una mujer de provincia que trascendió por sus hechos: alegre, cariñosa, enérgica, tenaz, prudente, sabia. A quien quise y admiro mucho; cada vez que oía y oigo hablar de ella, aprendo un poco más de lo que es el verdadero amor al prójimo.*

Al Lector *Para quien se escribió este trabajo, espero sinceramente que disfrute de la lectura y agradezco los comentarios y sugerencias que se sirva señalarme para mejorarlo.*

Agradecimientos

Aprovecho esta oportunidad para agradecer al Dr. Gonzalo González Reyes, director de esta tesis, su paciente enseñanza sobre las técnicas de caracterización de materiales, sus valiosas observaciones, correcciones y adiciones al texto en pruebas y su entusiasta apoyo para darme a conocer en el ámbito científico.

Quiero expresar mi agradecimiento a la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Ciencias por los conocimientos adquiridos; a Fundación U.N.A.M. y al Instituto de Investigaciones en Materiales por el apoyo económico que me brindaron para realizar este trabajo y por la confianza que pusieron en mí.

De igual forma quiero agradecer a quienes de forma directa ó indirecta colaboraron en la revisión y realización de este trabajo:

A los sinodales de esta tesis: Dr. Gabriel Torres Villaseñor, Dr. Salvador Godoy Salas, M. en C. Villavicencio Torres Mirna, y Dr. Lauro Bucio Galindo por acceder amablemente a revisar este trabajo y por sus valiosos comentarios y sugerencias.

Al M. en C. Alejandro García Hinojosa por su intermediación para hacer uso del equipo del Departamento de Metalurgia en la Facultad de Química; por supervisar y dirigir la elaboración, corte y preparación de los compuestos, por el tiempo que me dedicó en la enseñanza de los conceptos básicos en materiales, por sus valiosas observaciones al texto en pruebas y por su amistad.

A mis amigos, por darme ánimos para continuar y brindarme momentos de alegría, reflexión y paz en mi vida. En especial al maestro Andrés Porta de la Facultad de Ciencias por sus valiosos comentarios para la redacción, organización y presentación de un trabajo de tesis y por su amistad.

Hago extensivo mi agradecimiento a todo el personal del Instituto de Investigaciones en Materiales por orientarme y proporcionarme amable y desinteresadamente su valiosa ayuda durante mi estancia en este Instituto. En especial agradezco a La Ing. Leticia Baños y al M. en C. Alejandro Ibarra por su colaboración en la obtención de los estudios de calorimetría (DTA); al Dr. Horacio Flores por su colaboración en la obtención de los estudios de calorimetría (DTA); al fotógrafo Antonio Caballero por su profesionalismo para el revelado e impresión de las fotos; a la Sra. Sarita por su ayuda eficiente en la búsqueda de material bibliográfico y a todo el personal de la Biblioteca del IIM; a la secretaria del Depto. de Metálicos y Cerámicos, Rosario, por su incondicional ayuda, atención y amistad.

*“ No hay satisfacción más grande
que la conciencia constante
del deber cumplido.”*

Joseph Albert Babor (1955)

ÍNDICE.	I
LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE TABLAS.	VII
LISTA DE ABREVIATURAS.	VIII
INTRODUCCIÓN.	1
CAPÍTULO 1: Antecedentes	
1.1. Introducción.	3
1.2. Principios de Humectación	
1.2.1. Panorama General.	4
1.2.2. Tensión Superficial y energía libre en la interfase.	5
1.2.3. Condiciones de humectación y tipos de enlace.	9
1.3. Aspecto Termodinámico del sistema Al-Si-Sr	
1.3.1. Diagramas de fases: Termodinámica.	13
1.3.2. Diagramas binarios del sistema Al-Si-Sr.	17
1.3.3. Diagrama ternario Al-Si-Sr.	22
1.4. Morfología de Fases en el compuesto A356+10%vol.SiC(p)	
1.4.1. Panorama General.	27
1.4.2. Incorporación de partículas en función del DAS.	27
1.4.3. Efecto de aleantes sobre la modificación del aluminio.	28
1.5. Efectos por adición de Estroncio	
1.5.1. Efecto de modificación del Sr sobre la microestructura de la matriz.	30
1.5.2. Tamaño de Grano.	35

CAPÍTULO 2: Preparación de Muestras y Técnicas Experimentales

2.1. Introducción.	37
2.2. Preparación de compuestos Al-SiC	
2.2.1. Infiltración por vía líquida asistida por agitación mecánica.	38
2.2.2. Parámetros controlados en la fabricación de compuestos.	41
2.3. Análisis Metalográfico	
2.3.1. Preparación de Muestras.	43
2.3.2. Microscopía Óptica (MO).	44
2.3.3. Microscopía de Barrido (MEB).	45
2.4. Difracción de Rayos X (DRX).	47
2.5. Ensayos de Microdureza.	48
2.6. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	
2.6.1. Preparación de Muestras.	51
2.6.2. Formación de Imagen (Principio Físico).	52
2.6.3. Limitaciones de la técnica.	54
2.7. Análisis Térmico	
2.7.1. Análisis Térmico Diferencial (DTA).	55
2.7.2. Curvas de Enfriamiento.	57
2.8. Factores de error intrínsecos a la fabricación.	58

CAPÍTULO 3: Resultados

3.1. Introducción.	60
3.2. Matriz de Aluminio (A356) y con impurezas de Estroncio	
3.2.1. Morfología de fases.	62
3.2.2. Tamaño de grano y DAS.	67
3.2.3. Análisis Térmico.	73
3.3. Compuesto: Matriz con refuerzo	
3.3.1. Identificación de fases cristalinas.	75
3.3.2. Morfología de fases y DAS.	77
3.3.3. Análisis Térmico.	83
3.4. Compuesto adicionado con estroncio (Sr)	
3.4.1. Ubicación de las fases de Sr.	85
3.4.2. Morfología de las fases de Sr.	89
3.4.3. Composición de las fases de Sr.	92
3.4.4. Tamaño de Grano y DAS.	98
3.4.5. Análisis Térmico Diferencial (DTA).	103
3.4.6. Ensayos de Microdureza.	105
3.4.7. Otras fases encontradas por TEM.	106
3.5. DISCUSIÓN FINAL.	110
CONCLUSIONES.	112
BIBLIOGRAFÍA.	113

ANEXO

Anexo 1: Conceptos de Termodinámica. 118

Anexo 2: Equipo utilizado para las Técnicas Experimentales. 121

Anexo 3: Artículo publicado en La Revista Mexicana de Física. 123

Lista de Figuras

Figura 1.1. Método de la gota	8
Figura 1.2. Ángulo crítico para la humectación.	10
Figura 1.3. Curva de enfriamiento característica de una aleación hipoeutéctica.	14
Figura 1.4. Modelo teórico de un diagrama de fases binario con reacción “eutéctica”.	16
Figura 1.5. Diagrama de fases binario en equilibrio Al-Si.	18
Figura 1.6. Diagrama de fases binario en equilibrio Al-Sr.	20
Figura 1.7. Diagrama de fases binario Sr-Si.	21
Figura 1.8. Modelo tridimensional de los diagramas de fases ternarios.	22
Figura 1.9. Diagrama de fases ternario Al-Si-Sr, gráfica liquidus.	23
Figura 1.10. Proyección isoterma a 500°C con solubilidades sólidas.	25
Figura 1.11. Dirección de solidificación de la fase acicular del silicio.	31
Figura 1.12. Cambio de dirección de crecimiento de la fase acicular del silicio.	32
Figura 1.13. Formación de maclas a partir de átomos de elementos modificadores.	33
Figura 1.14. Diferencia entre tamaño de grano, (DAS) y fase de silicio en el eutéctico.	36
Figura 2.1. Equipo utilizado para la elaboración del compuesto colado.	39
Figura 2.2. Esquema del proceso de fabricación de compuestos con adiciones de estroncio.	41
Figura 2.3. Sistema de operación del MEB para obtención de imagen.	46
Figura 2.4. Difracción de planos en un cristal.	47
Figura 2.5. Precipitados no coherentes a), y coherentes b), en una red cristalina.	49
Figura 2.6. Ejemplo de ensayo de microdureza en Vickers.	50
Figura 2.7. Ejemplo de preparación de la muestra para TEM.	52
Figura 2.8. Partes de un microscopio electrónico de transmisión TEM.	53
Figura 2.9. Sistema de operación de un analizador térmico diferencial.	56
Figura 3.1. Foto de M.O. Aleación A356. Alfa y eutéctico: (alfa + silicio).	62
Figura 3.2. Foto de M.O. Aleación A356. Crecimiento no direccional de las dendritas.	63
Figura 3.3. Foto de M.O. Aleación A356. Presencia de fases secundarias.	64
Figura 3.4. Foto de M.O. Aleación A356 con Sr: Alfa α y silicio modificado.	65
Figura 3.5. Foto de M.O. Aleación A356 con Sr: Crecimiento no direccional de dendritas.	66
Figura 3.6. Histograma. Aleación A356 con macroataque. Tamaño de grano.	67
Figura 3.7. Foto de M.O. Aleación A356 con macroataque. Tamaño de grano.	68
Figura 3.8. Histograma. Aleación A356 +0.05% Sr: Tamaño de grano.	69
Figura 3.9. Foto de M.O. Aleación A356 + 0.05% Sr: Tamaño de grano.	70
Figura 3.10. Imagen en MEB. Aleación A356+ 0.05% Sr con macroataque. DAS.	72
Figura 3.11. Curva de enfriamiento de la aleación A356 + 1%Sr: Transformaciones.	74
Figura 3.12. Difractograma de Rayos X. Aleación A356 +10%vol.SiCp. Fases presentes.	76
Figura 3.13. Foto de M.O. Compuesto. Incorporación de partículas en la matriz.	77
Figura 3.14. Foto de M.O. Compuesto. Aglomeración de partículas en forma de media luna	78
Figura 3.15. Foto de M.O. Compuesto. Detalle de desprendimiento de partículas.	78

Figura 3.16. Imagen en MEB. Compuesto. Microestructura del compuesto sin estroncio.	79
Figura 3.17. Gráfica (EDS). Compuesto. Análisis puntual sobre la partícula.	80
Figura 3.18. Gráfica (EDS). Compuesto. Análisis puntual sobre la dendrita.	80
Figura 3.19. Imagen en MEB. Compuesto. Fase secundaria: script chino.	81
Figura 3.20. Gráfica (EDS). Compuesto. Análisis puntual sobre la fase secundaria.	81
Figura 3.21. Imagen en MEB. Compuesto. Distribución de partículas de SiC.	82
Figura 3.22. Curva de enfriamiento. Compuesto. Transformaciones.	84
Figura 3.23. Foto de M.O. Compuesto con 0.05%Sr con ataque keller. Fases presentes.	85
Figura 3.24. Foto de M.O. Compuesto con .05% Sr: Distribución de Partículas.	86
Figura 3.25. Foto de M.O. Compuesto con 1%Sr: Fase de Sr en la interfaz.	87
Figura 3.26. Foto de M.O. Compuesto con 1%Sr: Fases Secundarias.	88
Figura 3.27. Imagen en MEB. Compuesto con 0.05%Sr: Interfaz partícula-matriz.	89
Figura 3.28. Imagen en MEB. Compuesto con 1%Sr: Fase de Sr rectangular.	90
Figura 3.29. Gráfica (EDS). Compuesto con 1%Sr: Análisis puntual sobre la fase de Sr.	90
Figura 3.30. Imagen en MEB. Mapeo por RX de la partícula rodeada de la fase de Sr.	91
Figura 3.31. Análisis puntual de las fases en el mapeo por Rayos X.	91
Figura 3.32. Difractograma de rayos X. Compuesto con 0.05%Sr. Fases presentes.	93
Figura 3.33. Compuesto con 0.05%Sr: Acercamiento de picos de la fase Al_4Sr	94
Figura 3.34. Difractograma de Rayos X. Compuesto con 1%Sr: Fases presentes.	96
Figura 3.35. Compuesto con 1%Sr: Acercamiento de picos de la fase Al_2Si_2Sr	97
Figura 3.36. Histograma. Compuesto con 0.05% Sr: Tamaño de grano.	98
Figura 3.37. Foto de M.O. Compuesto con 0.05%Sr: Tamaño de grano.	99
Figura 3.38. Imagen en MEB. Compuesto con 0.05%Sr: DAS.	101
Figura 3.39. Imagen en MEB. Compuesto con 1%Sr: DAS.	102
Figura 3.40. Análisis Térmico Diferencial (DTA). Compuesto con 0.05%Sr.	103
Figura 3. 41. Análisis Térmico Diferencial (DTA).Compuesto con 1%Sr.	104
Figura 3.42. Imagen en TEM. Compuesto con 0.05%Sr: Zonal: Cristal junto a una SiCp.	106
Figura 3.43. Patrón de difracción de la zona 1.	107
Figura 3.44. Imagen en TEM. Compuesto con 0.05%Sr: Zona 2: Cristal junto al aluminio.	108
Figura 3.45. Patrón de difracción de la zona 2.	109

Lista de Tablas

Tabla 1.1. Reacciones Ternarias del Sistema Al-Si-Sr.	26
Tabla 1.2. Elementos de la aleación de aluminio A356.0.	29
Tabla 3.1. Transformaciones de la aleación A356 con 1%Sr.	73
Tabla 3.2. Compuesto. Planos de Difracción de fases presentes.	75
Tabla 3.3. Transformaciones del Compuesto (Curva de Enfriamiento).	83
Tabla 3.4. Compuesto con 0.05%Sr. Planos de Difracción de fases presentes.	92
Tabla 3.5. Compuesto con 1%Sr. Planos de Difracción de fases presentes.	95
Tabla 3.6. Transformaciones del compuesto con 0.05%Sr (DTA).	103
Tabla 3.7. Transformaciones del compuesto con 1%Sr (DTA).	104
Tabla 3.8. Resultados de ensayos de microdureza.	105
Tabla 3.9. Mediciones hechas del patrón de difracción del Cristal junto a la SiCp.	107

Lista de abreviaturas empleadas en el texto

M.O. Microscopio Óptico.

M.E.B. Microscopio Electrónico de Barrido.

T.E.M. Microscopio Electrónico de Transmisión. (siglas en inglés)

E.D.S. Espectroscopía de Dispersión de Energía.

D.R.X. Difracción de Rayos X

D.T.A. Análisis Térmico Diferencial.

DAS Espaciamiento de brazos interdendríticos.

Introducción

Introducción

Los materiales compuestos tienen una importancia cada vez más grande debido a la necesidad de la industria de encontrar nuevos materiales que reúnan buenas propiedades mecánicas aunadas a un bajo peso específico. En este sentido los compuestos de la familia del aluminio son altamente competitivos dentro de los compuestos de matriz metálica debido a la baja densidad de este tipo de aleaciones (aproximadamente 2.6 gr/cm^3). La mayor parte de los trabajos citados en la literatura hablan entonces de sistemas basados en aluminio [2], [16], [17], [22].

Aunque este tipo de materiales aparecieron hace poco más de 20 años principalmente asociados a la industria aeronáutica, se ampliaron los horizontes de estos materiales debido al empleo de partículas y no de fibras como elemento de refuerzo, este cambio fue crucial pues disminuyó enormemente los costos de producción.

Uno de los problemas más complicados que enfrenta la industria que desarrolla materiales compuestos reforzados con partículas, es la aún mediocre cohesión entre refuerzos y matriz [21]; esto perjudica enormemente el comportamiento mecánico del material y representa actualmente el mayor reto a vencer para la comercialización masiva de estos materiales. Cuando se habla de cohesión entre partículas y matriz, frecuentemente se discute de los problemas de humectación entre fases, ya que este fenómeno es el que determina, en primera instancia, dicha cohesión. Existen varias alternativas para mejorar la humectación de las partículas por la matriz líquida, en el caso del aluminio es común emplear magnesio como elemento humectante, sin embargo la alta reactividad del magnesio, y su difícil manejo, hacen necesario encontrar sustitutos que tengan las mismas características. Entre ellos, uno de los elementos más prometedores es el estroncio.

En la literatura se reportan mejoras significativas en el módulo de elasticidad (120%) y, aunque en menor grado, también en el límite de cedencia (20%) cuando se adicionan pequeñas cantidades de estroncio (de 0.02 % en peso a 0.05% en peso) en aleaciones de aluminio; estas mejoras se atribuyen a la acción modificadora del estroncio sobre la fase de silicio en aleaciones Al-Si [45], [1]. Debido a que el estroncio pertenece al mismo grupo periódico que el Mg (IIA), es plausible suponer que si las cantidades de estroncio que se utilizan al adicionarlas a la matriz de aluminio fueron mayores, podrían tener un efecto adicional sobre la humectación en la interfase matriz-refuerzo.

A pesar de los avances hechos en el conocimiento de la modificación del estroncio sobre la microestructura en las aleaciones Al-Si, no está aún claro, cuál es la influencia de este elemento - si la hay - sobre la humectación de la interfaz Al-SiC. También existen dudas sobre la aplicabilidad de diagrama de fase Al-Si-Sr en la predicción de las fases presentes, dado que este no está suficientemente detallado a las temperaturas típicas de elaboración de estos compuestos. Por último, al utilizar

materiales de procedencia industrial en la elaboración de compuestos, no está bien establecido el papel que juegan las impurezas en la estabilización de las fases - eventualmente diferentes - predichas en el diagrama Al-Si-Sr.

Conociendo entonces los avances en los estudios llevados al cabo sobre las mejoras en la cohesión en los compuestos Al-SiC y conociendo los problemas que aún se enfrentan en este aspecto, se plantean como objetivos de este estudio: observar la modificación del Sr sobre la microestructura de la matriz del compuesto Al-SiC, estudiar el rol que juega el estroncio en la humectación de partículas de SiC en el aluminio y examinar el diagrama de fases Al-Si-Sr en las condiciones de preparación propias al compuesto Al-SiC. Para ello se realizaron estudios metalográficos, análisis por difracción de Rayos X, observaciones por microscopía electrónica de barrido y transmisión, espectros de dispersión de energía, análisis térmicos diferenciales, curvas de enfriamiento y ensayos de microdureza.

Entre los resultados más importantes obtenidos, se encontró que existe una modificación sustancial de la microestructura de la aleación A356 debida al estroncio y en particular se detectó una fase rica en estroncio. Por otro lado, no se encontraron indicios de precipitación coherente en el compuesto debida al estroncio. Desde el punto de vista termodinámico, se determinaron las temperaturas de transición invariantes (las más importantes) del sistema Al-Si-Sr. Por lo dicho anteriormente, no se encontraron elementos suficientes para establecer una relación entre el Sr y una mejora en la humectabilidad del compuesto.

Para su mejor comprensión, este trabajo fue organizado de la siguiente manera:

- En el *capítulo 1* se describen los antecedentes necesarios para la comprensión de este trabajo; en particular, se ven los principios de la humectación, los aspectos termodinámicos del sistema Al-Si-Sr y las microestructuras esperadas en este tipo de sistemas.
- En el *capítulo 2* se detallan las técnicas de caracterización experimental empleadas en este estudio y la preparación de muestras para cada técnica. Además se enuncian los factores más frecuentes que influyen en la imprecisión del análisis realizado, pero que son inherentes a la fabricación de los compuestos.
- Los resultados se enuncian en el *capítulo 3*, agrupados por tipo de muestra y técnica experimental. Al final de este capítulo, se hace una *discusión final* donde se agrupan los resultados más importantes que apoyan ó refutan las principales hipótesis sostenidas en este trabajo.
- Las *conclusiones* generales y perspectivas de este trabajo son puntualizadas al final de esta tesis.
- Una muy amplia *bibliografía* es señalada para ayudar al lector a profundizar sobre aspectos no detallados en este estudio.

Capítulo 1:

Antecedentes

Capítulo 1. ANTECEDENTES

1.1. Introducción.

En este capítulo se contemplan cuatro aspectos útiles para el estudio y análisis de los compuestos empleados: humectación entre sólidos y líquidos, termodinámica de sistemas binarios y ternarios, morfología de fases debidas a la adición de aleantes y de refuerzos, y los efectos conocidos del Sr sobre la microestructura de la matriz de aluminio.

Primero, en la sección 1.2., se presenta la información necesaria para entender el fenómeno de humectación, se explica el significado físico de los parámetros de los que ésta depende, y se bosqueja a grandes rasgos la deducción de la ecuación que relaciona dichos parámetros con mediciones directas. Teniendo esta visión global del fenómeno de humectación y sabiendo las condiciones para las que son válidas las ecuaciones usadas, es posible evaluar la aplicabilidad que tienen los resultados de humectación reportados en la literatura cuando se observa el resultado real de los agentes llamados humectantes en los compuestos. La definición de los conceptos básicos necesarios para esta sección se pueden consultar en el Anexo 1.

Posteriormente, en la sección 1.3., se presentan los estudios termodinámicos concernientes al sistema Al-Si-Sr que se necesitan para saber las fases en equilibrio de este sistema ternario. La primera parte de esta sección está dedicada a presentar los conceptos básicos para entender los diagramas de fases, mientras que en la segunda parte se proporciona la información de los diagramas de fases binarios Al-Si, Al-Sr y Sr-Si. En la tercera parte de esta sección se estudian las proyecciones de interés del diagrama ternario Al-Si-Sr, haciendo énfasis en las composiciones que se utilizan para los compuestos empleados.

Finalmente se destaca la influencia del refuerzo y de los elementos aleantes sobre la microestructura de la matriz en el compuesto. En la sección 1.4. se presenta la evaluación de la incorporación de las partículas por medio de la medición de un parámetro de la matriz, y se resume el efecto conocido de los aleantes secundarios sobre la matriz en un compuesto. La sección 1.5. está dedicada exclusivamente a presentar los efectos conocidos del Sr sobre la microestructura de la matriz. De esta forma se puede hacer una clara distinción entre los efectos conocidos y los efectos que tendría este elemento específicamente en la humectación del compuesto.

1.2. Principios de Humectación

1.2.1. Panorama General

Con el fin de dar al lector un panorama general de la sección 1.2. se presenta a continuación un breve resumen de esta sección. El fenómeno de *humectación* (ver anexo 1) se explica en función de las interacciones de las energías excedentes que se generan en la *interfaz* entre dos *fases*. Estas energías excedentes se generan principalmente en la superficie, por lo que se habla entonces de *energías superficiales*, que se definen como la energía por unidad de área generada en la superficie.

La composición de la fase intermedia que une a dos fases distintas (*interfase*) debe tener una relación *estequiométrica* respecto a ellas. Partiendo del modelo de Gibbs es posible escribir la *adsorción superficial* en un sistema con interfase en términos del área. El parámetro que da cuenta del intercambio de átomos en la superficie de cada fase es el *potencial químico*; este intercambio da lugar a un aumento ó a una disminución del área de contacto entre fases.

La ecuación de Young, que relaciona las energías superficiales con el ángulo de contacto entre un sólido y un líquido, se deriva usando el principio de conservación de la energía total del sistema (U) y se obtiene considerando la tensión superficial y la adsorción en la interfase. A lo largo de esta derivación, de la cual sólo se describen los pasos básicos, se utilizan algunos potenciales termodinámicos como *la energía libre de Helmholtz y la entropía*. Finalmente se relaciona la ecuación de Young con el trabajo de adhesión en el vacío W_0 y se presenta una ecuación experimentalmente útil que relaciona una energía superficial medible con el *trabajo de adhesión*, por medio del ángulo de contacto θ (ver anexo 1). Por último, se explican brevemente los tipos de enlaces a los que se hace referencia cuando se habla de humectación.

La humectabilidad del carbón por el aluminio ha sido muy estudiada debido a la importancia de este fenómeno en la preparación de compuestos de matriz metálica [39], [42]. En particular, en los compuestos reforzados con partículas, es muy importante mejorar la humectación en la interfaz. Un método ampliamente aceptado para mejorar la humectación de estos compuestos, es la adición de elementos aleantes que disminuyan la tensión interfacial de metales líquidos con óxidos. El efecto de estos aleantes sobre la capa de óxido de aluminio que existe entre el aluminio y el carbón lo explica Eustathopoulos [37] en función de su electropositividad: los aleantes que son más electropositivos que el aluminio sustituyen a los átomos de aluminio en la capa de óxido entre el aluminio y el carbón, formando una nueva capa de óxido cuyos enlaces con el carbón resultan más fáciles de penetrar (por el aluminio) que los enlaces del carbón con la capa de óxido de aluminio. Mediante esta sustitución, de la interfaz aluminio-óxido de aluminio-carbón por la interfaz aluminio-óxido del aleante-carbón, disminuye la tensión interfacial mejorando así la humectación. Uno de los ejemplos más ilustrativos de la acción de los agentes humectantes en compuestos es el del Mg;

se le conoce como elemento promotor de la humectabilidad debido a la formación de la fase $MgAl_2O_4$ en la interfaz. Se sabe que esta fase tiende a formarse uniformemente alrededor de partículas, de carburo de silicio, inmersas en una matriz de aluminio mejorando la humectación de estos compuestos en la interfaz [39],[26],[13].

Los dos principales factores que influyen en la humectación entre dos superficies son: la tensión superficial del líquido y la interacción química entre el sólido y el líquido. La tensión superficial es el resultado de interacciones físicas, y las interacciones químicas entre el sólido y el líquido resultan en reacciones interfaciales. Generalmente la humectación se ve favorecida por una buena cohesión en la interfaz matriz-refuerzo en el compuesto final (cohesión por enlaces tipo Van der Waals) pero de haber una reacción entre las dos fases en volumen, acompañada por la disolución mutua, emperorarían algunas de las propiedades mecánicas. Por ejemplo, en los materiales Al-SiC el aumento en la susceptibilidad a la corrosión se debe a la formación de Al_4C_3 en la interfaz [53]. Es por esto que debe lograrse un compromiso entre un buen mojado y la ausencia de reacciones químicas [60]. En este sentido el SiC presenta buenos resultados, esto probablemente se debe a la presencia de la capa de SiO_2 ; al parecer, esta capa provee de una barrera contra la reacción entre la matriz y el refuerzo y su humectabilidad es suficientemente alta como para permitir una buena infiltración por presión en aluminio sin que se requiera mejorar la humectación por otros medios. De esta manera la barrera de óxido es traspasada por el aluminio pero al mismo tiempo previene de una reacción demasiado intensa entre el aluminio y el carburo. [37].

En nuestro caso se propone la adición del estroncio a la aleación Al-7% (en peso) de Si como elemento aleante, este elemento es químicamente similar al magnesio y se pretende observar el efecto que éste tiene en la humectación en la interfaz Al-SiC por medio de técnicas de microscopía. Se eligió la opción del aleante (estroncio), en vez de la solución alternativa de aumentar la temperatura para mejorar la humectación [19], porque que se utiliza el método de infiltración asistido por agitación como método de fabricación, y la temperatura de fabricación ($780^\circ C$) es menor a la temperatura crítica a la que se da una buena humectación ($900^\circ C$) [37].

1.2.2. Tensión superficial y energía libre en la interfase.

Para comprender el fenómeno de tensión superficial entre un líquido y un sólido, es conveniente entender primero cómo se genera la tensión superficial entre un líquido puro y un gas. La *tensión superficial* (ver anexo 1) es un efecto de "membrana" generado por las diferencias de energías de cohesión en la interfaz. La energía de cohesión de las moléculas en los límites del líquido no están balanceadas debido a que las moléculas del gas no ejercen una energía opuesta equiparable a la del líquido. El efecto de membrana se genera debido al desbalance de fuerzas entre las moléculas paralelas a la superficie del líquido y la moléculas perpendiculares a ésta. Esto significa que para sacar una molécula del líquido hacia su superficie hay que ejercer trabajo.

Para los sólidos, como en los líquidos, también se da una asimetría entre las fuerzas de cohesión de las dos fases en contacto, pero en este caso, las moléculas del sólido tienen menor movilidad y la tensión que se genera no es isotrópica ni uniforme. La tensión así generada ya no se puede medir directamente, como en el caso de los líquidos.

Cuando un sólido está en un estado de tensión, no puede interpretarse la tensión superficial como una "fuerza de compresión" en la superficie, ni como energía libre superficial específica del sistema. Gibbs definió la tensión superficial de un líquido en contacto con un sólido como la habilidad del sólido para modificar la tendencia del líquido a contraerse [37]. Esta tendencia se debe a que el líquido trata de minimizar su energía excedente. Así, el líquido que está en contacto con el sólido está limitado a contraerse a lo largo del sólido con una fuerza $\zeta_{(sl)}$, ver (Ec. 1.1.):

$$\zeta_{(sl)} = \gamma_{(sl)} - \gamma_{(so)} \quad (\text{Ec.1.1.})$$

(Donde $\gamma_{(so)}$ es la tensión superficial de un sólido en el vacío.)

Esta tensión superficial así definida permite medir qué tanto se extiende el líquido sobre el sólido por medio de las tensiones superficiales entre las tres fases y el ángulo de contacto (las cuales son susceptibles de medición directa si se aproxima $\gamma_{(so)}$ a la tensión entre sólido y gas).

En su modelo simplificado de un sistema con interfase (modelo de Gibbs), Gibbs también escribió matemáticamente una ecuación aproximada de la adsorción, en términos del área de la superficie de interfase y el número de moles de la interfaz (que está directamente relacionada con el volumen por medio de la composición). En este modelo se define entonces la adsorción de este sistema, dividiendo Γ_i , entre el área A de la superficie divisoria, es decir, la segregación de moles por unidad de área hacia la interfaz, ver (Ec.1.2.).

$$\Gamma_i = n_i^s / A \quad (\text{Ec.1.2.})$$

Donde

$$n_i^s = n_i - n_i^l - n_i^g$$

n_i = número total de moles del componente i en todo el sistema.

Esta ecuación de la adsorción, resulta ser un paso importante en la comprensión de la tensión superficial en sólidos ya que con este concepto se puede diferenciar la *tensión superficial* de la *energía libre superficial específica* (misma que se utiliza en la deducción de la ecuación de humectación).

Johnson [37] aclararía posteriormente que no sólo basta suponer que la energía superficial libre (F^s) del sistema sea mínima, sino que la energía libre total del sistema (F) - con temperatura (T), volumen (V), y masa constante - también debe ser mínima. Con esta última restricción es posible considerar la energía adicional que se genera por la adsorción en la interfase.

La diferencia entre tensión (γ) y energía libre (f) está dada por la adsorción (Γ) en el sistema, que establece una relación entre ellas añadiendo un término extra a lo que sería, en primera instancia, una igualdad:

$$f = \gamma + \sum_{i=1}^k \Gamma_i \mu_i \quad (\text{Ec. 1.3.})$$

Donde:

Γ_i = exceso de superficie del componente i por unidad de área.

μ_i = el potencial químico del componente i .

k = # de componentes en el sistema.

De forma que el término adicional indica el exceso de superficie generada por unidad de área debido a la energía intercambiada por todas las partículas del sistema. Para aquellos sistemas en los que el fenómeno de adsorción es importante, γ y f no son iguales por lo que deben agregarse los términos con los potenciales químicos de las 3 fases. Dichos potenciales químicos indicarían el aumento de energía disponible debido a la creación de una nueva superficie en la interfaz.

Johnson discute la validez de la ecuación de Young para el caso de tensión superficial en sólidos propuesta por Gibbs [37], si se entiende la tensión superficial como una relación entre tensiones superficiales y no en términos de energías libres de superficie. La derivación de la ecuación de Young, considerando la adsorción y la gravedad, se hace partiendo del principio de conservación de energía a volumen y entropía constantes, es decir: $(\partial U)_{S,V,m} = 0$. Luego, se escribe la energía libre de Helmholtz en función de la energía total del sistema ($F = U - TS$) y se considera una variación pequeña del sistema δF . La ecuación de Young es uno de los términos en la sumatoria de integrales sobre el volumen total del sistema que, por el principio de conservación de energía, debe ser cero al igual que todos y cada uno de los términos en esa sumatoria. Como sabemos, la ecuación de Young es:

$$\gamma_{(lo)} \cos \theta = \gamma_{(so)} - \gamma_{(sl)} \quad (\text{Ec. 1.4.})$$

Donde:

$\gamma_{(lo)}$ = tensión superficial del líquido en el vacío.

$\gamma_{(so)}$ = tensión superficial del sólido en el vacío.

$\gamma_{(sl)}$ = tensión superficial entre el sólido y el líquido.

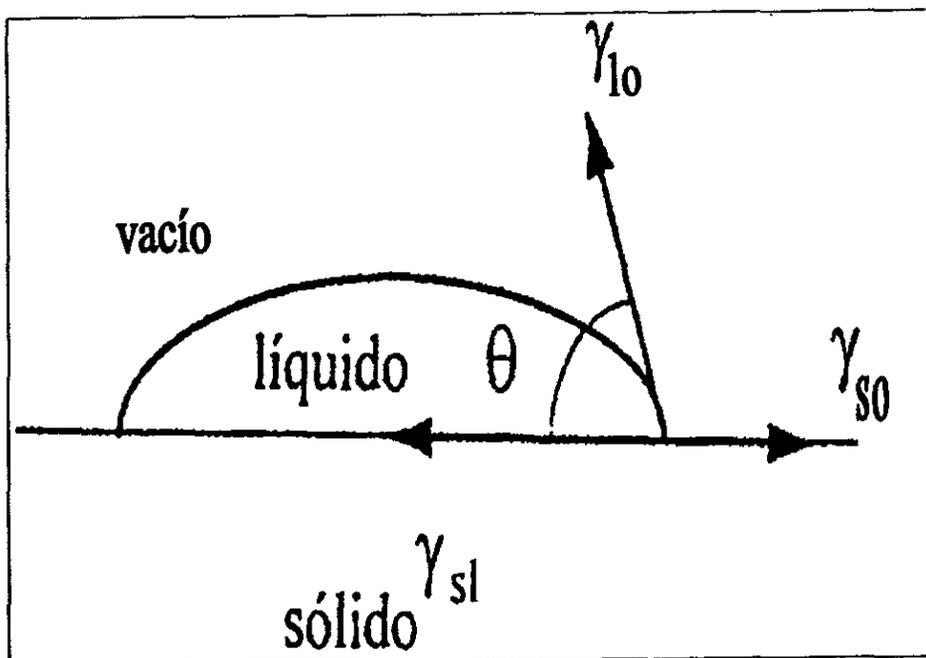


Figura 1.1. Ángulo de contacto entre un sólido, un líquido y un gas. $\gamma_{(lo)}$, $\gamma_{(so)}$ y $\gamma_{(sl)}$ son las energías de interfaz por unidad de área interfaciales entre las fases.

La figura 1.1. es una representación gráfica de la ecuación de Young para un sólido, un líquido y el vacío. Esta ecuación resulta ser útil para evaluar que tanto humecta una fase a otra y además, es útil desde el punto de vista experimental, porque relaciona las energías superficiales con el ángulo de contacto que se forma entre el sólido y el líquido (ver figura 1.1.). Bajo las condiciones experimentales de la figura 1.1. θ está acotado entre 0° y 180° .

1.2.3. Condición de humectación y tipos de enlace.

A) Condición de humectación

Qué tanto pueda adherirse ó mojarse una superficie sólida por una superficie líquida puede expresarse, con base en lo antes dicho, en términos de la ecuación de Young, pero sin olvidar que el concepto de energía interfacial entre sólidos y líquidos se aplica en sólidos en relación con las tensiones superficiales.

Teniendo entonces como parámetro de humectabilidad al ángulo de contacto, se dice que un líquido moja a una superficie sólida cuando $\cos \theta > 0$, dicho de otra forma, cuando $\gamma_{so} > \gamma_{sl}$, ó $\theta < 90^\circ$ (ver figura 1.2.). En este caso, la energía sólido-vapor es mayor a la energía sólido-líquido, por lo que el líquido tiende a esparcirse espontáneamente sobre la superficie del sólido aunque la tensión sólido-líquido le impida esparcirse totalmente.

Se dice entonces que no hay humectación cuando la tensión líquido-gas no es suficientemente grande para vencer la tensión líquido-sólido ($\gamma_{sl} < \gamma_{so}$), esto sucede cuando $\cos \theta < 0$, es decir cuando $\theta > 90^\circ$. Y en el caso ideal, cuando $\theta = 90^\circ$, el líquido se esparcirá espontáneamente sobre la superficie del sólido. Este caso es completamente ideal, ya que siempre habrá algo de tensión superficial que impida al líquido esparcirse completamente sobre el sólido (Johnson demostró que la ecuación de Young no es válida para sólidos cuando $\theta = 90^\circ$). Si además se considera que no hay adsorción de los componentes del líquido en la superficie del sólido $\gamma_{sg} = \gamma_{so}$, se puede escribir el trabajo de adhesión, en términos del ángulo de contacto.

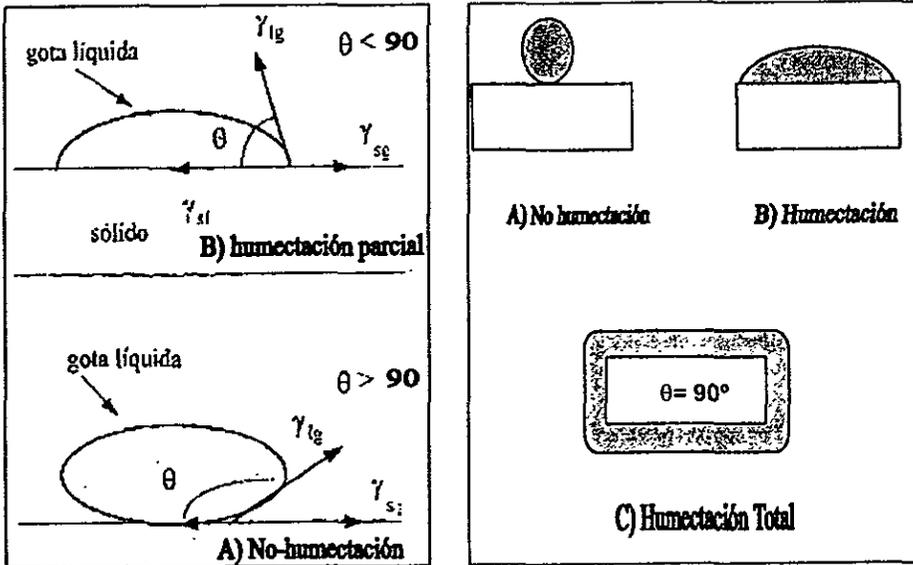


Figura 1.2. Ángulo de contacto crítico para la humectación de una gota líquida sobre una superficie sólida perfectamente lisa. A) No humectación: $\theta > 90^\circ$. La tensión del sólido impide al líquido esparcirse. B) Humectación parcial: $\theta < 90^\circ$. La tensión líquido-sólido es suficientemente débil para que el líquido se esparza sobre el sólido. C) Humectación total: $\theta = 90^\circ$. La tensión líquido vapor es mucho mayor que la tensión que se genera en la interfaz.

Una forma simplificada de escribir la condición de humectación, es usando D_f (driving force) que se define como la fuerza por unidad de longitud necesaria para que ocurra la humectación:

$$D_f = \gamma_{so} - \gamma_{sl} \quad (\text{Ec.1.5.})$$

Y entonces la condición de humectación se escribe como $D_f \geq \gamma_{lo}$. Si el sólido es mojado por un líquido con su vapor en el vacío, puede expresarse el "trabajo de adhesión" (W_o) en función de las tensiones superficiales: γ_{so} (sólido-vacío), γ_{lo} (líquido-vacío), γ_{sl} (sólido-líquido) como:

$$W_o = \gamma_{so} + \gamma_{lo} - \gamma_{sl} \quad (\text{Ec.1.6.})$$

y usando la definición de D_f de la ecuación 5 :

$$D_f = - (\gamma_{lo} - W_o) \quad (\text{Ec.1.7.})$$

Y finalmente, se puede escribir el trabajo de adhesión como:

$$W_o = \gamma_{lo} (1 + \cos \theta) \quad (\text{Ec.1.8.})$$

Así, el trabajo de adhesión podrá calcularse, en aproximación, sabiendo el ángulo de contacto y la tensión superficial γ_{lo} . En estos términos, la condición de humectación es $W_o \geq 2\gamma_{lo}$; esta condición se puede interpretar como que el líquido se esparcirá espontáneamente sobre el sólido sólo si la energía de los enlaces de la interfase es mayor a la creada por la tensión superficial del líquido.

De la ecuación 1.8. se observa que el ángulo de contacto depende del grado de adhesión que haya entre las fases y éste estará determinado por las tensiones superficiales. Aunque debe resaltarse que para que la aproximación sea suficientemente buena, debe hacerse la medición del ángulo de contacto, en las mejores condiciones de vacío (método de la gota)¹.

¹ Si se conoce la tensión superficial entre un líquido y su vapor, se puede calcular el trabajo de adhesión (en equilibrio) midiendo el ángulo de contacto entre una superficie sólida y una líquida. La medición de este ángulo se hace en condiciones de vacío, y se mide el ángulo que se forma entre la orilla de la superficie de una sola gota líquida y la superficie sólida sobre la que ésta descansa. Para que la medición de este ángulo sea precisa, las superficies de ambas fases deben estar perfectamente limpias, es decir, sin contaminantes.

B) Tipo de enlaces en Humectación

En general, la humectación de los no-metales por metales líquidos, ha sido extensamente investigada durante los últimos 40 años. Los estudios realizados se basan principalmente en la medición del trabajo de adhesión mediante el método de la gota [23]. Las mediciones del ángulo de contacto por este método, requieren de un control muy preciso de las condiciones experimentales, especialmente en la composición del sólido (en particular en su superficie), en la fundición del metal, y en la atmósfera que rodea al sistema. Delannay [15] hace una excelente revisión del trabajo hecho hasta 1987 sobre humectación, y aunque se centra en los trabajos de humectación por infiltración a presión, los principios básicos son muy útiles para entender este fenómeno.

En el apartado anterior se explicó la forma en que la adhesión está relacionada con el ángulo de contacto de un sólido con un líquido, usando la tensión superficial entre el líquido y el vacío. Se explicó además que la adhesión entre un sólido y un líquido se verá favorecida si los enlaces en la interfaz vencen la tensión superficial entre el líquido y el sólido. Es conveniente aclarar aquí de qué tipo de enlaces se habla cuando se trata del fenómeno de adhesión en la interfaz. La fuerza de adhesión en la interfaz está determinada básicamente por la fuerza de cohesión en sí misma y por la interacción entre la matriz y la superficie del sólido. El tipo de interacciones que gobiernan a la adhesión son principalmente del tipo Van der Waals. Este tipo de fuerzas se generan por la creación de dipolos. Este efecto polar consiste básicamente en la interacción entre un dipolo inducido en una molécula (no polar) por el campo eléctrico de una primera molécula polar, con el dipolo de una molécula polar. Cuando se habla de cohesión, debe entenderse entonces un enlace "físico" (de poca energía), a diferencia de los enlaces químicos productos de una reacción interfacial, los enlaces "físicos" son los responsables de la humectación

A partir de primeros principios, se sabe que el problema de transferencia de carga se debe principalmente a un defecto de cohesión entre la matriz y el refuerzo. Cabe hacer notar que, por supuesto, esta distinción entre diferentes "enlaces" no es rigurosa pues finalmente todo tipo de enlace tiene un origen electrostático, sin embargo en la nomenclatura metalúrgica es común hacer esta distinción. Se han propuesto varios tipos de soluciones para mejorar la calidad de la interfaz, en la literatura se describen procesos para hacer recubrimientos que tienen como fin proteger los refuerzos de un ataque químico demasiado violento, generalmente se busca partir siempre de un sistema no reactivo. También se emplean agentes humectantes, como el caso del Sr en este estudio, cuyo objetivo es mejorar la calidad de la interfaz. Finalmente, es aceptado universalmente que si se mejora la humectación entre partículas y matriz, entonces mejorarán de manera notable la transferencia de carga y con ello las propiedades del compuesto. Los enlaces químicos no pueden olvidarse del todo, pues ellos se producirán siempre que las condiciones termodinámicas así lo determinen, sin embargo de manera general, se prefiere trabajar en sistemas interfaciales de poca reactividad.

1.3. Aspecto termodinámico del sistema Al-Si-Sr

1.3.1. Diagramas de fases: Termodinámica

Los diagramas de fases sirven como punto de referencia para predecir las fases presentes en la microestructura de un material. Estos diagramas proporcionan información sobre: la composición química, las fases que se forman en equilibrio durante la solidificación del material y su abundancia en el material conforme cambia la temperatura.

En general, un diagrama de fases se obtiene con base en las energías de formación de los componentes químicos (energías de Gibbs), con base en las condiciones termodinámicas a las que éstos estén sujetos y con base en las curvas de enfriamiento; con estos datos se obtiene información acerca de las fases presentes dada la composición química de aleaciones compuestas por dos ó tres elementos y la temperatura a la que éstas se encuentren.

Un diagrama de fases es la representación gráfica de la composición de 2 ó 3 elementos contra la temperatura, es decir, la composición sobre cada eje en el diagrama de fases, varía de un extremo a otro desde el 100% de uno de los elementos (A) y va disminuyendo conforme se incrementa la proporción de un segundo elemento (B) hasta tener en el extremo opuesto 0% del elemento A y 100% del elemento B (ver figura 1.4.). Si se varía en forma decreciente la temperatura a una composición fija desde la región líquida, se observa que las solidificaciones de las distintas fases ocurren consecutivamente según las regiones por las que pase en el diagrama de fases. Variando la composición a una misma temperatura puede observarse también la forma en que cambia la solubilidad de uno en otro componente y pueden además, calcularse las cantidades relativas de cada componente en las fases que se forman utilizando la regla de la palanca [12].

Cada línea vertical del diagrama de fases (composición fija) proviene de una gráfica llamada curva de enfriamiento (figura 1.3.); esta gráfica indica la variación de la temperatura del sistema respecto al tiempo, a cada cambio en la pendiente de la curva de enfriamiento corresponde la formación de una nueva fase.

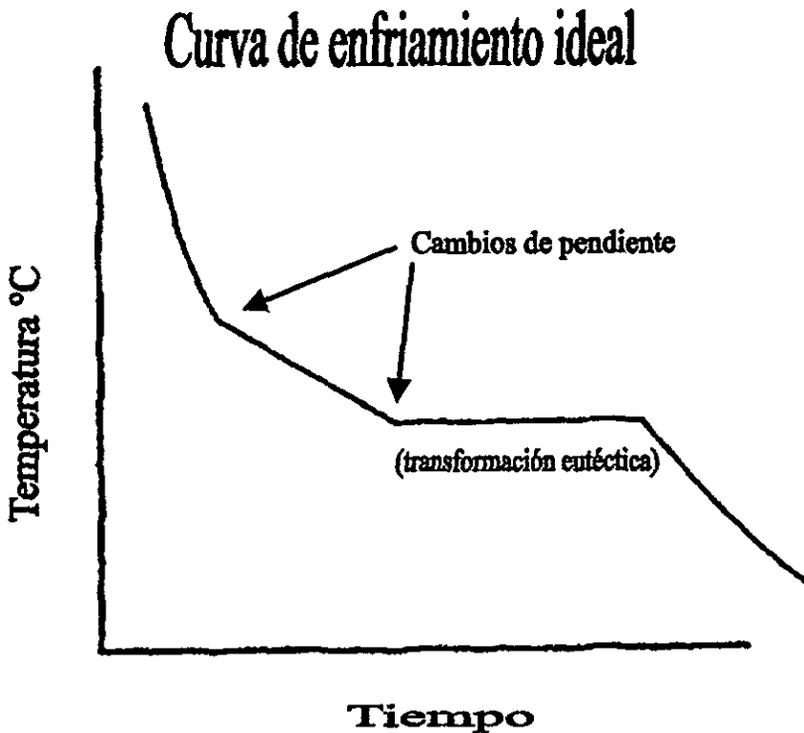


Figura 1.3. Curva de enfriamiento característica de una aleación hipoeutéctica. Al enfriar la aleación líquida van solidificando las fases: el primer cambio de pendiente lo marca el principio de la solidificación de una solución sólida, y el segundo cambio de pendiente es característico de la solidificación eutéctica.

La formación de una fase sólida desde su estado líquido comienza por la formación de un núcleo sólido. En el siguiente párrafo se presenta un resumen de los procesos que tienen lugar durante la solidificación, que si bien no han sido satisfactoriamente explicados aún, sí pueden describirse a grandes rasgos.

La nucleación de un sólido a partir de su estado líquido es propiciado por la disminución en la temperatura del sistema; para sistemas que se enfrían rápidamente - como en el vaciado por colada - la solidificación da comienzo a una temperatura menor a la de equilibrio termodinámico (subenfriamiento). Se forman los primeros núcleos cuando la rapidez de atrapamiento del núcleo en crecimiento supera nuevamente la rapidez de escape de los átomos del núcleo hacia el líquido (por difusión). Como la energía libre mínima del líquido es mayor que la del sólido, los átomos tendrán que liberar la energía excedente hacia el líquido (calor latente), realizando trabajo sobre sus alrededores (trabajo de nucleación, $\Delta G < 0$) haciendo que

la temperatura se acerque a la del equilibrio (fenómeno de recalescencia). Para que un núcleo crezca y no sea reabsorbido por el líquido, deberá sobrepasar un tamaño aproximado de 200 átomos y el núcleo deberá tener un radio de curvatura igual ó mayor al radio crítico (en el que la rapidez de transferencia desde y hacia el sólido son iguales), al terminar la solidificación de la fase cesará la liberación de calor latente. Con esto se pretende dar al lector una idea muy general del proceso de solidificación ya que nuestro objetivo es solamente descriptivo y una explicación mas detallada rebasaría los objetivos de este trabajo.

Para saber el número de fases en equilibrio (P) que se forman si se tiene un número de componentes (C) y un número de grados de libertad fijo (F) del sistema, se utiliza la regla de las fases propuesta por Williard Gibbs [61].

$$P + F = C + 2 \quad (\text{Ec.1})$$

En nuestro caso particular se trata de un sistema con componentes sólidos, por lo que las presiones de vapor de las fases líquidas y sólidas son despreciables ó pequeñas comparadas a la presión atmosférica. Debido a lo anterior la presión puede considerarse constante (se reduce en uno los grados de libertad) y la regla de las fases se reduce a:

$$P + F = C + 1 \quad (\text{Ec.2})$$

Aplicando esta regla a un sistema binario (C=2), a una composición fija y a temperatura variable (F= 1), el número de fases que se espera tener es P = 2. En el diagrama ternario (C= 3) con temperatura variable (F = 1), el número de fases será P = 3.

Con el fin de facilitar la comprensión de la interpretación de la información que se da mas adelante sobre los puntos de transformación "eutéticos" se da a continuación una descripción genérica de éstos.

La combinación de dos compuestos químicos a una concentración dada puede dar lugar a una reacción que involucra tres fases distintas en el diagrama. Una de estas posibles reacciones es la llamada "eutéctica" que comprende la solidificación, a una misma temperatura, de un líquido en dos fases sólidas distintas.

De manera general, en estos diagramas de fases pueden formarse cuatro tipos de aleaciones distintas según sea la composición (figura 1.4.):

1. - Aleaciones de Solución Sólida.
2. - Aleaciones que exceden el límite de solubilidad.
3. - Aleaciones Eutécticas.
4. - Aleaciones hipoeutécticas (4a) e hipereutécticas (4b).

Diagrama de fases ideal

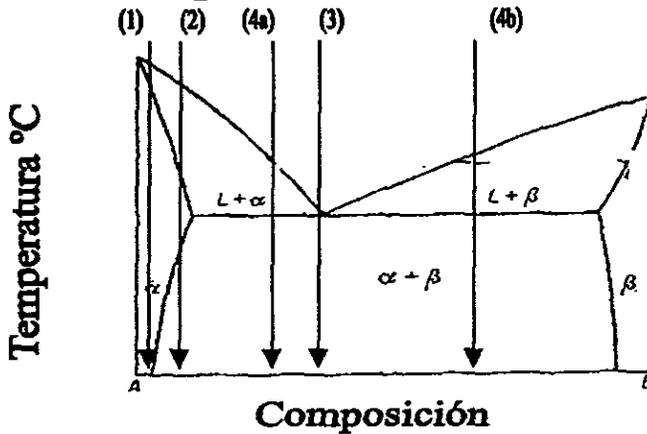


Figura 1.4. Modelo teórico de un diagrama de fases binario con reacción "eutéctica". 1) Solución sólida (α) compuesta en su mayoría por A y el resto por B. 2) Primero se forma solución sólida y luego el eutéctico ($\alpha + \beta$), cuando se excede el límite de solubilidad. 3) La transformación de líquido a eutéctico es total. 4a) Se forma solución sólida (α) y eutéctico. 4b) se forma solución sólida (β) y eutéctico.

1. - Aleaciones de Solución Sólida. Suceden a composiciones del diagrama de fases en las que durante la solidificación se forma una sola fase y permanece así hasta llegar a temperatura ambiente. Esta solución sólida, se formará dentro de un intervalo de temperatura determinado tanto por la solubilidad de la solución sólida como por la velocidad de enfriamiento.

2. - Aleaciones que exceden el límite de solubilidad. Durante el enfriamiento de estas composiciones se lleva a cabo la solidificación de la solución sólida (α) al igual que en el primer tipo. Pero en este caso la solubilidad del soluto va disminuyendo conforme disminuye la temperatura. Debido a esto el solvente irá expulsando parte del soluto y se irá formando una segunda solución sólida (β). Al llegar a temperatura ambiente tendremos dos soluciones sólidas, una rica en el elemento más abundante del material (A) y la otra solución rica en el segundo componente (B).

3. - Aleaciones eutécticas. Es la composición a la que a una temperatura fija, la solución completamente líquida solidifica en 2 soluciones sólidas distintas, permaneciendo a la misma temperatura a lo largo de todo el proceso de solidificación. Esto se debe a que durante la solidificación no sólo se libera calor latente, sino también hay redistribución de ambos elementos por difusión para formar una solución sólida α y otra distinta β . Durante esta redistribución se forma una microestructura

característica, que dependerá de los elementos de que se trate en particular. Este único punto en el que solidifica este microconstituyente binario se le llama "eutéctico".

4. - Aleaciones hipoeutécticas e hipereutécticas. Estas aleaciones tienen lugar a composiciones intermedias, entre la eutéctica y las soluciones sólidas puras. Al enfriar la solución líquida, primero solidifica la fase de solución sólida, cuando se llega a la temperatura eutéctica, el líquido restante solidifica en forma de eutéctico. Las composiciones menores a la eutéctica se llaman hipoeutécticas (4a) y las mayores a ésta, hipereutécticas (4b); estas se diferencian entre sí porque la fase β del eutéctico en la segunda composición es más rica en el componente B que en la primera composición (Figura 1.4.).

La forma en que solidifican las fases mencionadas, depende de los elementos de que se trate y de la pureza de la aleación. Más adelante, en la sección 1.4. se discute la morfología de estas fases, se menciona cómo se ve afectado el proceso de nucleación de éstas por la presencia de impurezas (nucleación heterogénea) y se ve cómo afecta al crecimiento de los granos y a la velocidad de crecimiento dendrítico la forma del contenedor.

Los diagramas de fase binarios reales siempre son de solubilidad parcial, esto quiere decir que habiendo un alto porcentaje de un elemento y el resto del segundo elemento, la mezcla forma una sola fase llamada solución sólida. La solubilidad es parcial cuando, al sobrepasar una cierta concentración, el elemento con menor proporción se separa del excedente no soluble formando una fase aparte que coexistirá en equilibrio con la solución ya formada.

Las características principales a observar en un diagrama de fases binario son: las temperaturas de fusión de ambos elementos en su estado puro, la cantidad de fases presentes en la composición química de interés y sus cantidades relativas. Basándose en estas características y en los fenómenos anteriormente explicados pueden predecirse teóricamente las fases que se formarán en equilibrio en una aleación binaria ó ternaria.

1.3.2. Diagramas Binarios del sistema Al-Si-Sr.

A) Diagrama de fases Al-Si

En la figura 1.5. se muestra el diagrama de fases Al-Si; este diagrama es un sistema eutéctico simple con dos fases de solución sólida: a composiciones ricas en aluminio la estructura cristalina es tipo FCC y a composiciones ricas en silicio es una solución sólida cúbica tipo diamante. La temperatura de fusión del aluminio es de 660°C y la del silicio de 1414 °C; la máxima solubilidad del Si en Al es $1.5 \pm .01\%$ (en peso) a la temperatura eutéctica y decrece hasta 0.05% a 300°C. La máxima solubilidad del aluminio en Si es $0.016 \pm 0.003\%$ (en peso) a 1190°C, punto retrógrada

[12] (Si) del sólido. Debido a la pequeña solubilidad del aluminio en el silicio, el eutéctico está formado por la fase α y en vez de una solución sólida β se forma silicio. La temperatura eutéctica es $577 \pm 1^\circ\text{C}$ y la reacción eutéctica sucede a una composición del 12.6 % en peso ó 12.2% en atómico [48].

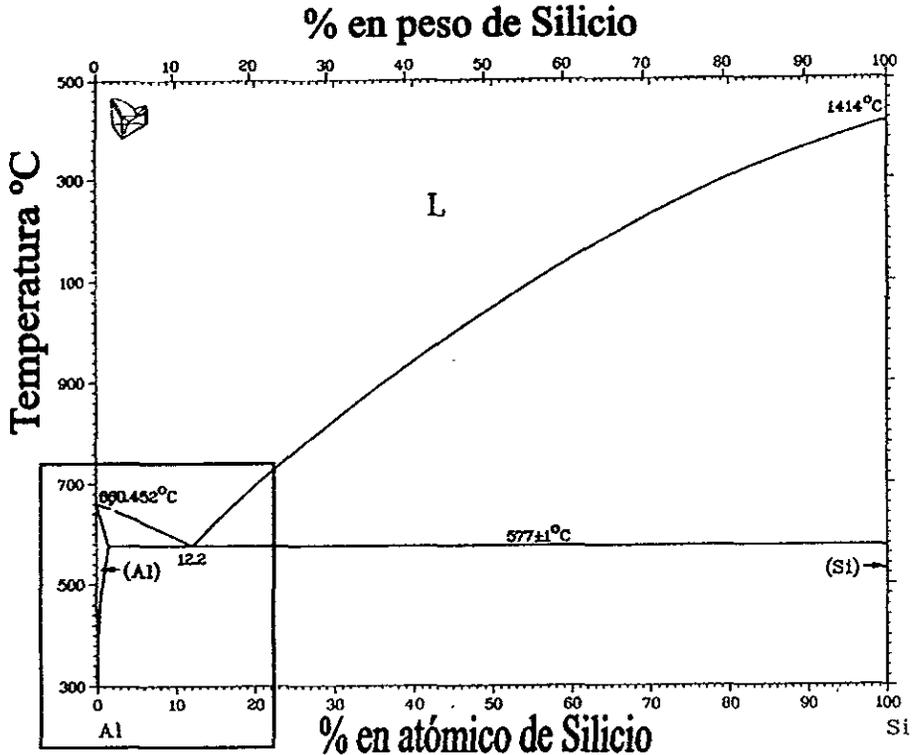


Figura 1.5. Diagrama de fases binario en equilibrio Al-Si. Se utilizó una aleación Al-7% en peso de Si por lo que la región de interés está por debajo de la reacción eutéctica en Al- 12.2% Si en atómico.

La aleación A356 contiene 7% (en peso) de Si por lo que la microestructura es hipoeutéctica y está formada por una solución sólida alfa (dendrítica) y eutéctico (formado por matriz alfa y placas de silicio). El eutéctico, cuya formación se analiza en la sección 1.4., está formado por la fase alfa y el silicio. La forma laminar del silicio genera tensiones en las puntas de los granos lo que reduce la ductilidad y aumenta la dureza de todo el material. Por medio de la adición de modificadores es posible globulizar la forma laminar del silicio en la aleación de la matriz (las hipótesis de la causa de esta modificación así como los efectos específicos en el compuesto se estudian en las secciones 1.2. y 1.5.). En este caso se utiliza una composición hipoeutéctica ya que a composiciones hipereutécticas la fase beta del silicio puede

solidificar en forma de granos poligonales que causan efectos de inhomogeneidad en el material y disminuyen la resistencia del compuesto al desgaste [29]². Sin embargo, se eligió un punto cercano al eutéctico porque la existencia de esta fase en el compuesto contribuye al mejoramiento en la dureza del material.

B) Diagrama de fases Al-Sr

En la figura 1.6. se muestra el diagrama de fases Al-Sr; en este diagrama suceden las siguientes reacciones: monotéctica a 1040°C a una composición Al- 45% (en peso) de Sr, peritéctica a 936°C a una composición Al- 62% (en peso) de Sr y a 666°C a una composición Al- 90% (en peso) de Sr, y dos eutécticas a 590°C en Al - 3.2% (en peso) de Sr y a 654°C en Al - 93.56% (en peso) de Sr. A composiciones ricas en Al la estructura cristalina es FCC al igual que a composiciones ricas en Si. La temperatura de fusión del Sr es de 789°C, la máxima solubilidad del Sr en Al es de aproximadamente 1.0% en atómico a la temperatura eutéctica de 654°C. La solubilidad del Al en el Sr es tan pequeña que no ha sido posible estimarla [1]. Las fases en equilibrio del sistema Al-Sr son: la líquida, la solución sólida terminal (Al) con una pequeña solubilidad en Sr, la solución sólida terminal BCC (β Sr) con una pequeña solubilidad en Al y las tres fases intermetálicas Al_4Sr , Al_2Sr y Al_7Sr_8 . Debido a que se usaron porcentajes de Sr por debajo de 1% en peso solo se analizará la primera reacción eutéctica, ya que en este caso resulta la región de interés.

En el diagrama de fases Al-Sr puede observarse que, por el lado izquierdo de la reacción eutéctica, prácticamente no hay solubilidad del Sr en el Al. Esto es así debido a que los radios atómicos relativos de los átomos del aluminio y el estroncio tienen una razón de 0.67, por lo que no se cumplen las condiciones de solubilidad de Hume-Rothery³. Como se usó una concentración máxima de 1% en peso de Sr, se

² Efectos de silicio primario en aleaciones metálicas

La morfología del silicio primario depende de parámetros de solidificación tales como la rapidez de enfriamiento y del gradiente de temperatura en el líquido y la composición local del líquido. El silicio primario suele solidificar principalmente de tres maneras: en forma de estrella, polihedral, ó dendrítica. La formación del silicio primario a composiciones hipereutécticas suele ser detrimental. El silicio primario es ligeramente menos pesado que las aleaciones líquidas y tiende a flotar; como resultado las coladas que solidifican lentamente como las coladas en arena, pueden exhibir una pronunciada segregación por gravedad, del silicio. Las aleaciones hipereutécticas se usan sobre todo porque presentan buena resistencia al desgaste, esta propiedad se debe a la dureza de las partículas de silicio primario. En una pieza colada debe obtenerse una resistencia uniforme y predecible, por lo que la macrosegregación del silicio iría en detrimento de la resistencia al desgaste.

³ Condiciones de solubilidad de Hume-Rothery

Para que un sistema aleante tenga solubilidad sólida ilimitada, deben satisfacerse ciertas condiciones. Estas condiciones se conocen como las reglas de Hume-Rothery.

1. - Los átomos de los metales deben ser de tamaño similar, con no más de un 15% diferentes en cuanto al radio atómico. De otra forma, la tensión en la red cristalina producida por la diferencia de tamaños impediría la solubilidad.

espera obtener una solución sólida compuesta por Al casi en su totalidad. Por el lado derecho de la reacción eutéctica, en Al - 93.57% en peso de Sr, vemos la formación de la fase Al_4Sr cerca de Al- 45% (en peso) de Sr, con punto de fusión en 1040°C.

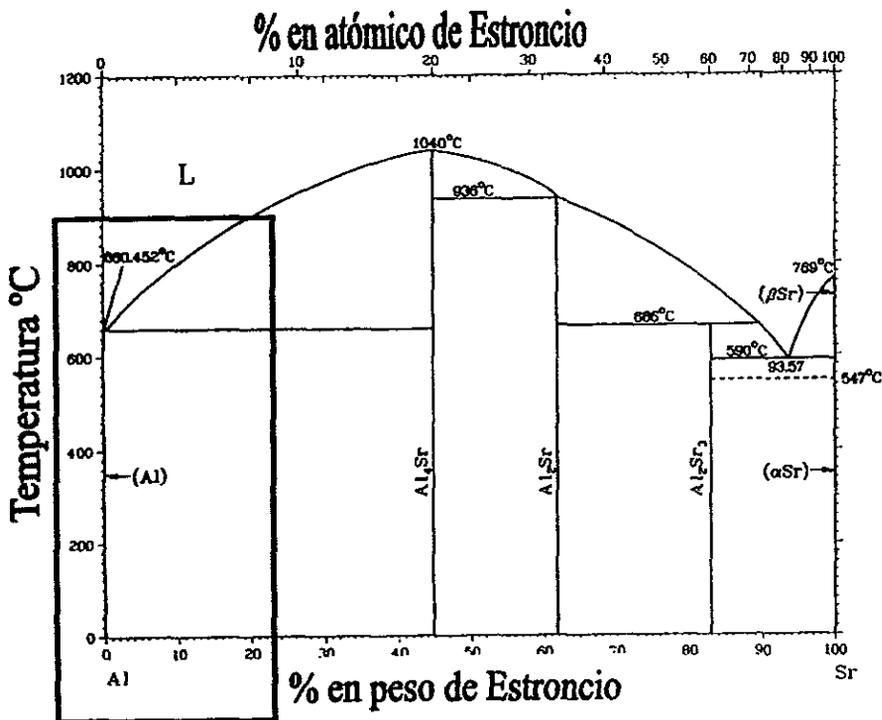


Figura 1.6. Diagrama de fases binario en equilibrio Al-Sr. Se trabajó con compuestos con 0.05% en peso de Sr y 1% en peso de Sr, por lo que la región de interés concierne solamente a la reacción eutéctica en Al - 93.57% en peso de Sr.

2. - Los metales deben tener la misma estructura cristalina, ya que de haber una diferencia habría una transición de una primera a una segunda fase con estructura distinta.
 3. - Los átomos de los metales deben tener la misma valencia, de otra forma la diferencia en la valencia de los electrones puede predisponer la formación de compuestos más que la formación de soluciones.
 4. - Los átomos de los metales deben tener aproximadamente la misma electronegatividad. Si las electronegatividades difieren significativamente tenderán a formarse compuestos.
- Las condiciones de Hume-Rothery son necesarias, pero no suficientes para que dos metales tengan solubilidad sólida ilimitada. Se observa un comportamiento similar en ciertos compuestos, incluyendo materiales cerámicos [5].

C) Diagrama de fases Si-Sr

En la figura 1.7. se muestra el diagrama de fases Sr-Si; en este diagrama suceden las siguientes reacciones: dos reacciones monotécticas a 1040°C y a 1150°C, y tres reacciones eutécticas a 700°C en Sr -12% en atómico de Si, a 1044°C en Sr -57% en atómico de Si y a 1000°C en Sr -76% en atómico de Si. Las fases en equilibrio del sistema Sr-Si son: la líquida, las soluciones sólidas terminales (α Sr y β Sr) con una pequeña solubilidad sólida en Si, la solución sólida terminal de Si y dos fases más: SrSi y SrSi₂. Debido a que se usaron porcentajes de Sr por debajo de 1% (en peso) sólo se analizará la última reacción eutéctica, ya que en este caso resulta la región de interés.

En este diagrama la fase de equilibrio que nos interesa es SrSi₂; para 0.05% en peso de Sr vemos que todavía es soluble el Sr en el Si y en condiciones de equilibrio no se precipitará esta fase. Para la concentración de 1% (en peso) de Sr se observa el límite de solubilidad, de aproximadamente 99.8%(atómico), es excedido pero está muy lejos de la reacción eutéctica (76% atómico). Para este caso es probable que se llegue a precipitar sólo una cantidad insignificante de la fase SrSi₂ según el diagrama de fases binario en equilibrio [48].

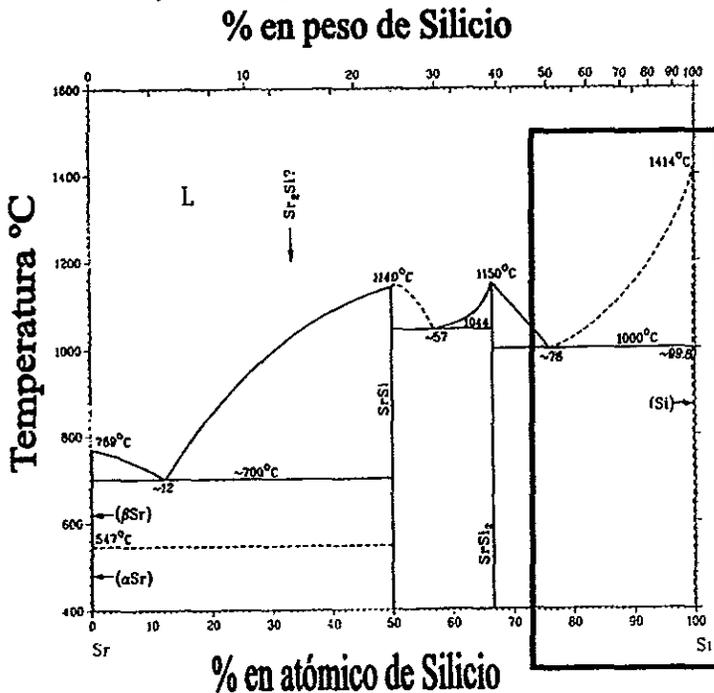


Figura 1.7. Diagrama de fases binario Sr-Si. Puesto que se utilizaron concentraciones de 0.05% en peso de Sr y 1% en peso de Sr, la región de interés está en la parte derecha del diagrama Sr-Si.

1.3.3. Diagrama Ternario Al-Si-Sr

Para representar las fases en equilibrio a presión constante en un sistema ternario, se requiere de un modelo tridimensional: dos dimensiones para representar las composiciones y una tercera para la temperatura (figura 1.8.).

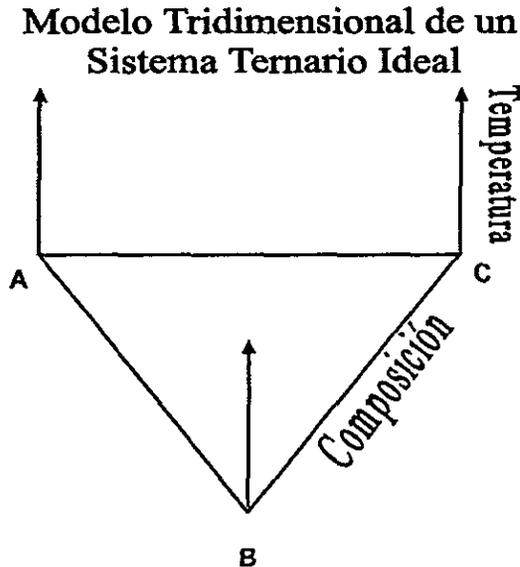


Figura 1.8. Modelo tridimensional de los diagramas de fase ternarios. Los lados del triángulo ABC son los ejes de composición AB, AC y BC. La temperatura es el eje vertical.

El modelo entonces queda en forma de prisma triangular, en la figura 1.8. se observa que la temperatura está graficada en el eje vertical y la composición del sistema ternario ABC en la base del prisma. La forma en que cada eje binario está graficado (AB, BC, CA) es similar a como se grafican para los diagramas binarios. Así, la composición química de cualquier punto dentro de la base del triángulo equilátero, se calcula usando la regla de la palanca, trazando líneas paralelas a los ejes que intersectan al punto.

Las regiones líquidas y sólidas están representadas en este modelo por superficies curvas. El proceso de solidificación de una aleación ternaria en un sistema dado, puede describirse usando los datos de las regiones líquidas y sólidas; resulta conveniente proyectar sobre la base del prisma triangular ABC estas regiones (ver figura 1.8.)

Una proyección útil para el análisis del sistema ternario Al-Si-Sr es la llamada proyección liquidus, misma que utilizamos para comenzar la descripción de la solidificación de las fases en este sistema (figura 1.9.). Las curvas, dibujadas en esta proyección, son las proyecciones sobre el triángulo de los niveles de temperatura constante de la superficie liquidus; nótese que conforme uno se aleja de las esquinas la temperatura liquidus de las composiciones es menor, en el caso de la figura 1.9., la menor se da en el punto eutéctico triple. Las regiones intermedias entre dos curvas tienen una temperatura liquidus acotada por las líneas que la delimitan y la disminución de temperatura entre una y otra es continua.

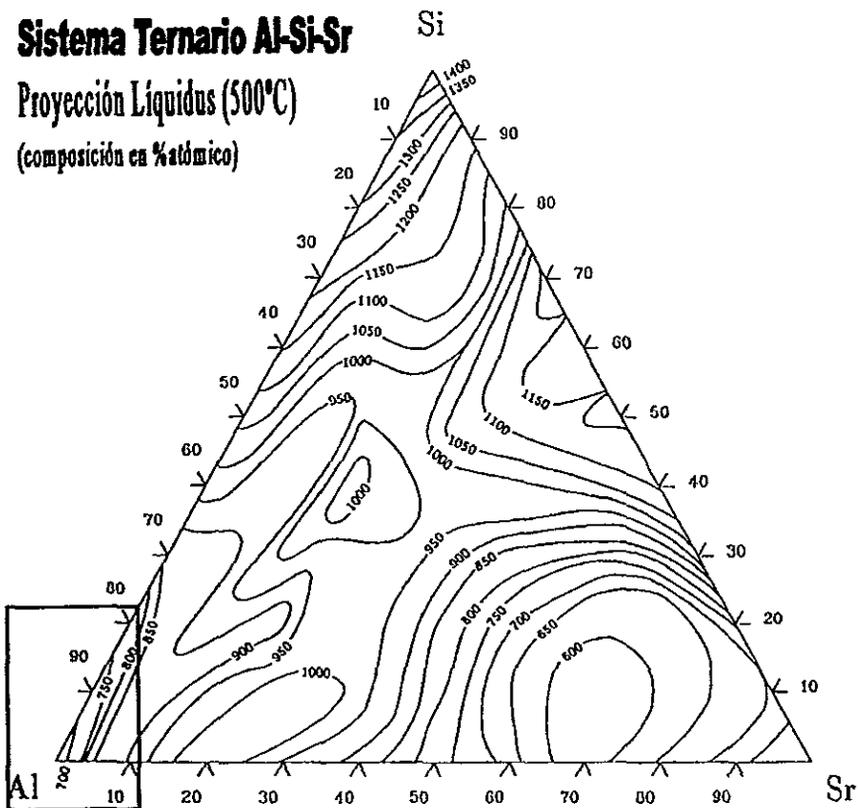


Figura 1.9. Diagrama de fase ternario Al-Si-Sr, gráfica liquidus. A una composición de Al- 7%Si- 1%Sr la temperatura liquidus está entre 700°C y 750°C.

En la figura 1.9. se observa la proyección de las regiones líquidas a distintas temperaturas. Para nuestro estudio utilizamos una composición Al -7% en peso de Si con adiciones de 1% en peso y 0.05% en peso de estroncio; esta gráfica líquidas indica que a esas composiciones la temperatura líquidas de la aleación esta entre 700°C y 750°C.

Con ayuda de las secciones isoterma tomadas por debajo de la menor temperatura sólidas se puede obtener información más precisa acerca de la solidificación de las fases (Figura 1.10.). En este caso no sabemos cuál es la menor temperatura sólidas del sistema ternario pero puede estimarse que esta alrededor de los 577°C si nos basamos en el diagrama binario Al-Si.

De la figura 1.10. se observa que la composición cae dentro de una región donde se forman tres fases: Al, Al_2Si_2Sr , y Si. En este diagrama no se precisa la solubilidad sólida entre los elementos, por lo que tomaremos como referencia las solubilidades de los componentes por cada par de elementos de los diagramas binarios. Tanto la solubilidad del Sr en Al como la del Sr en el Si son muy pequeñas, para el caso del binario Al-Sr se predice la formación de una fase en equilibrio Al_4Sr con una solubilidad pequeña a una composición aproximada de 1.0 en Al [1]. Para el caso del Si en el Al sabemos que la máxima solubilidad sólida es de $1.5 \pm 0.1\%$ en atómico por lo que se esperaría que la primera fase que se separe durante la solidificación fuera la solución sólida α . Además, sabemos por un estudio termodinámico hecho para el sistema ternario Al-Si-Sr que la reacción $Al + Si \rightarrow L$ sólo es comprobable en la curva de calentamiento y no en la de enfriamiento porque el estroncio modifica la cinética de nucleación y crecimiento en la reacción durante el enfriamiento [31].

En sistemas donde la fase primaria es una solución sólida, su composición cambia durante la solidificación y el camino a lo largo del cual van cambiando las composiciones del sólido y el líquido en el diagrama ternario, requiere de datos experimentales precisos. Sin embargo, cuando la cantidad de solubilidad sólida es pequeña, como en nuestro caso, el procedimiento que se sigue para la secuencia de solidificación en ausencia de solubilidad sólida puede usarse como una aproximación.

Con el fin de darnos una idea aproximada de los cambios en las composiciones del sistema que ocurren durante la solidificación, asumamos que el sistema no muestra solubilidad sólida. Al llegar a su estado sólido final, se forman en el sistema Al-Si-Sr tres fases en equilibrio (en concordancia con la predicción de la regla de fases de Gibbs en la sección 1.3.1.) : solución sólida α , silicio y, según Ganiev [25], la fase intermetálica Al_2Si_2Sr (τ_1) ó la fase $Al_{16}Si_{30}Sr_8$ (τ_4). (ver figura 1.10.)

Sistema Ternario Al-Si-Sr

Proyección Isoterma (500°C)

(composición en % atómico)

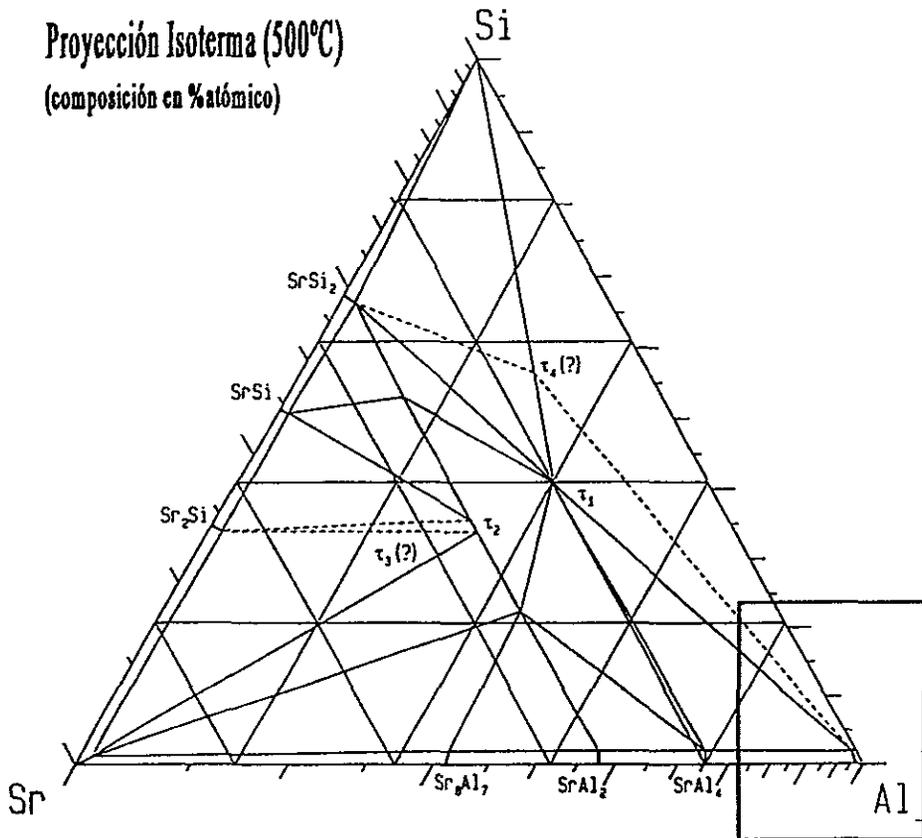


Figura 1.10. Proyección isoterma a 500 °C con solubilidades sólidas. Las fases en equilibrio esperadas a la composición Al- 7%Si- 1%Sr son: solución sólida α , silicio, y la fase intermetálica Al_2Si_2Sr (τ_1). Nótese la probable existencia de $\tau_4 = Al_{16}Si_{30}Sr_8$.

A pesar de que con estas proyecciones podemos darnos una idea de qué fases deben formarse en equilibrio y podemos estimar de forma cualitativa las abundancias de las fases en la microestructura, no es posible corroborar si la aproximación es buena ya que no es posible medir exactamente estas cantidades en el compuesto ya fabricado con los métodos empleados.

En cuanto al camino de solidificación que sigue el sistema a las composiciones de Al- 7%Si- 0.05% en peso de Sr y a Al- 7%Si- 1% en peso de Sr no basta con saber la temperatura líquidus, a una composición dada (ver figura 1.9.), sino que es necesario saber las temperaturas a las que suceden las transformaciones que dan lugar

a las fases en equilibrio. Según los estudios existentes del sistema Al-Si-Sr [25] las reacciones que tienen lugar en el intervalo de temperaturas que nos interesa, de 780°C a 30°C - temperatura ambiente -, suceden dos reacciones: una reacción eutéctica ternaria a 643°C y otra a 575°C. Como puede verse en la tabla 1.1., la primera reacción involucra las fases Al, Al₂Si₂Sr (τ_1), y Al₄Sr mientras que la segunda involucra las fases Al, Si y Al₂Si₂Sr (τ_1).

Tabla 1.1. Reacciones Ternarias del Sistema Al-Si-Sr entre 780°C y temperatura ambiente. [25]

Temperatura (°C) Reacción	Tipo de Reacción	Composición (% atómico)		
		Sr	Al	Si
643° L → τ_1 + (Al) + Al ₄ Sr	Eutéctica	2.4	95.9	1.7
575° L → τ_1 + (Al) + Si	Eutéctica	0.03	≈ 86.8	13.1

El camino de solidificación para la composición Al- 7%Si- 0.05% en peso de Sr, suponiendo que no hay solubilidad sólida, empieza con la formación de Al, seguido de Si y finalizando con la reacción $L \rightarrow \tau_1 + (Al) + Si$ a una temperatura de 575°C. Pero para la composición Al- 7%Si- 1% en peso de Sr el camino de solidificación es distinto, ya que después de la formación inicial de Al, sucede la reacción $L \rightarrow \tau_1 + (Al) + Sr$ Al₄Sr a 643°C y finalmente a 575°C ocurre la reacción $L \rightarrow \tau_1 + (Al) + Si$. Según este camino de solidificación, tendríamos cuatro fases al final lo cual no puede suceder a menos que estemos exactamente en una composición singular (cero grados de libertad). De lo anteriormente dicho puede verse que la predicción del camino de solidificación aún no está muy clara para estas concentraciones y en general sucede lo mismo para las concentraciones ricas en Al en este sistema ternario.

La información, que puede obtenerse de las proyecciones líquidas e isoterma existentes, no es suficiente para saber con exactitud el orden de formación de las fases en el intervalo de temperaturas que nos interesa. Se hace necesario realizar entonces un estudio más detallado del sistema Al-Si-Sr a temperaturas cercanas a 500°C y a composiciones ricas en Al. Debido a la complejidad que implican estos estudios, sólo se sugieren como perspectivas para una investigación más profunda sobre compuestos con Aluminio, Silicio y Estroncio.

1.4. Morfología de fases en el compuesto A356+10%vol. SiC(p)

1.4.1. Panorama General.

En el apartado 1.3. se describieron las fases que se forman en condiciones de equilibrio para el sistema Al-Si-Sr. Una vez conocida la microestructura básica, se considerarán ahora otros efectos, como el efecto del DAS (dendrite arm spacing ó separación de brazo interdendrítica) sobre la incorporación de las partículas a la matriz y el efecto sobre la microestructura debida a la presencia de los demás elementos aleantes de la aleación A356. De esta forma se contará con información más amplia para efectuar el análisis de los resultados obtenidos al caracterizar los compuestos que son objeto de nuestro estudio.

1.4.2. Incorporación de partículas en función del DAS.

El parámetro que nos indica el tamaño de la célula dendrítica es el DAS, y se define como la separación entre los brazos de las dendritas primarias. Estos espaciamentos estan controlados por la velocidad de solidificación del eutéctico, entre más pequeño sea este espaciamento, mayor será la rapidez de enfriamiento del material.

Se han hecho estudios que proponen la existencia de una relación entre la microestructura de los compuestos y el proceso de solidificación [28], [46], [47]. En particular, el tamaño del espaciamento interdendrítico (DAS) depende principalmente de la velocidad de enfriamiento del compuesto. Los resultados de los estudios antes mencionados, hechos para compuestos Al-Si-Mg, reportan que si se incrementa la velocidad de enfriamiento, los parámetros de sobre-enfriamiento del líquido se ven afectados, y además se origina una depresión en la temperatura eutéctica ternaria.

Cuando el enfriamiento de un compuesto es muy rápido (20°K/seg), las partículas son geoméricamente atrapadas por los frentes convergentes de solidificación y la distribución de partículas es bastante uniforme. Para velocidades bajas de solidificación (0.3°K/seg) hay menos atrapamiento geométrico de partículas que al aglomerarse dejan áreas sin partículas[52]. El rechazo de las partículas empieza cuando la velocidad de solidificación es tal que el tamaño de la dendrita es ligeramente más pequeño que el diámetro promedio de la partícula [18]. La fracción en volumen de la partícula no tiene influencia significativa en la homogeneidad de distribución de las partículas de refuerzo en el compuesto, siempre y cuando no se sobrepase un cierto valor limite (aproximadamente 20% en volumen) a partir del cual la aglomeración sea inevitable. [18].

Por otro lado las partículas de SiC en el compuesto influncian el proceso de solidificación, afectando la fluidez y el vaciado del compuesto. Se reporta la posibilidad de controlar factores nocivos, tales como la sedimentación del refuerzo ó la formación de la fase Al₄C₃, imprimiendo de forma continua la agitación al momento de incorporación del refuerzo en el compuesto [2],[3], [32], [35], [44].

1.4.3. Efecto de aleantes sobre la solidificación del aluminio.

Uno de los aspectos en la determinación de propiedades físicas de las aleaciones de aluminio es el efecto de los aleantes que las componen. La adición de estos elementos en las aleaciones, influye en el proceso de solidificación y cambia en cierta medida las propiedades mecánicas del aluminio. La magnitud de estos cambios depende de cuáles sean los aleantes y de la cantidad en que éstos se adicionen.

La influencia de los elementos aleantes sobre el proceso de solidificación de un metal puro, radica principalmente en los cambios de composición de los microconstituyentes de la matriz. Cuando solidifica la solución sólida del componente más abundante de la aleación, los elementos aleantes tienden a permanecer en el líquido más que a unirse con los átomos del solvente. Durante la solidificación, los núcleos (ver sección 1.3.1.) crecen separados hasta que se encuentran a otros núcleos vecinos. Debido a que la solubilidad de los aleantes en el aluminio – que solidifica en forma dendrítica (ver sección 1.3.2.) – es menor que la del metal mismo, las dendritas que se formen serán solución sólida rica en aluminio. El resultado es que el punto de solidificación del líquido va disminuyendo y las dendritas formadas serán más puras que el líquido del cual se formaron. El líquido remanente a su alrededor se verá enriquecido con el soluto y con las impurezas rechazadas durante la solidificación de las dendritas y finalmente cristalizará en fases con la composición que corresponda según sea su temperatura de solidificación.

Por ejemplo, en una aleación hipoeutéctica están presentes dos microconstituyentes: la solución sólida α y el eutéctico (ver inciso a de la sección 1.3.2.), constituido por placas de silicio y solución sólida α . Los otros aleantes solidificarán alrededor de estos dos microconstituyentes, y el refuerzo – en este caso carburo de silicio – será desplazado por el frente de solidificación quedando también rodeado por los componentes primarios de la matriz.

El efecto de los aleantes sobre las propiedades mecánicas del aluminio tiene que ver con el tipo y la cantidad de elementos adicionados. Para aquellos elementos a composiciones menores que sus límites de solubilidad con el aluminio (ver inciso b de la sección 1.3.2.) los elementos aleantes están esencialmente en solución sólida y, al combinarse con otros elementos presentes en la aleación, forman lo que se llama una fase secundaria; de hecho no se sabe de algún elemento que tenga completa miscibilidad con el aluminio en su estado sólido.

Para predecir la formación de una fase secundaria deben determinarse las razones entre los radios atómicos (ver sección 1.5.), las cantidades totales de los elementos aleantes presentes en la matriz (ver tabla 1.2.) y deben considerarse también las características de los diagramas de fases binarios correspondientes (ver sección 1.3.2.). Adicionalmente deben tomarse en cuenta las fases presentes que no se muestran en los diagramas de fases debido a que se forman en condiciones meta-

estables, esto último se debe a la solidificación rápida de las fases formadas por metales de transición.

Tabla 1.2. Elementos de la aleación de aluminio A356.0.

Elemento	Si	Mg	Fe	Cu	Ti	Mn	Zn	Al
% en peso	6.50 - 7.50	0.25 - 0.45	0.20	0.20	0.20	0.10	0.10	Balance

A continuación se mencionan los efectos en las propiedades mecánicas que producen los elementos al adicionarse al aluminio así como las fases que forman al combinarse entre ellos [29]:

Fe: El hierro es una impureza que se encuentra con frecuencia en el aleaciones de aluminio. Por ser altamente soluble en el aluminio fundido se disuelve fácilmente en las etapas de producción. Pero como en estado sólido su solubilidad es muy baja, se precipita como una fase secundaria intermetálica en combinación con el aluminio y otros elementos como el Si.

Ti: Pueden encontrarse en cantidades de 10 a 100 partes por millón en aluminio puro comercial. Se usa comúnmente como refinador de grano (ver sección 1.5.) en aleaciones de aluminio de vaciado (ver sección 2.2). Cuando se usa como único refinador, el efecto del titanio decrece con el tiempo al mantenerlo en estado líquido y con refundiciones repetidas.

$Fe_2Si_2Al_{19}$ (β Al-Fe-Si) ó $Fe_3Si_2Al_{12}$ (α Al-Fe-Si): Estas fases se forman al combinarse el Fe, el Si, y el Al. Se presenta en forma de "escritura china" y en observación directa en un microscopio óptico tiene un color gris (después de un ataque químico preferencial). Esta forma intermetálica es más deseable que la fase β Al-Fe-Si - que se presenta en forma de agujas - ya que afecta menos a la resistencia a la fractura del material.

Mg₂Si: Pequeñas cantidades de magnesio (<10% en peso) agregadas a cualquier cantidad de silicio, en las aleaciones de aluminio, producen mejoras en el tratamiento térmico pero si la cantidad de magnesio requerida para formar Mg₂Si es excedida (>0.45% en peso) reduce drásticamente la solubilidad sólida de este compuesto. La presencia de esta fase produce un deterioro en la resistencia a la tensión del material; la formación de Mg₂Si puede evitarse usando concentraciones por debajo del 0.3% en peso en la aleación.

CuAl₂: La formación de esta fase es común en aleaciones con cobre. Los bordes de esta fase se logran delinear con ataque químico preferencial, pero la fase en sí misma no es fácilmente distinguible. Esta fase se presenta en forma de paquetes de eutéctico en forma de fibras finas mezcladas con la solución sólida de aluminio y puede, en ocasiones, contener algo de magnesio disuelto. La adición de Cu en las

aleaciones de aluminio mejora la resistencia a la tensión a costa de una disminución en ductilidad y resistencia a la corrosión.

Mn y Zn: cuando se usan cantidades por debajo del 0.6% en peso en Mn y 1.3% en peso en la aleación de aluminio, su efecto sobre las propiedades mecánicas en la aleación de aluminio son significativas sólo cuando esta presente Fe, ya que pueden combinarse y formar fases intermetálicas en forma de fibras que fragilizan el material.

Como parte del análisis metalográfico de la matriz de aluminio (A.356.0) se comprueba en el capítulo 3 la presencia de las fases antes mencionadas, en todos los compuestos con los que se trabajó. Esta sección es útil en nuestro estudio ya que ayuda a diferenciar entre las modificaciones hechas por los elementos aleantes en la morfología del aluminio y las modificaciones hechas, en particular, por el estroncio en la morfología de la aleación de aluminio.

1.5. Efectos por la adición de Estroncio

1.5.1. Efecto de modificación del Sr sobre la microestructura de la matriz.

La modificación de elementos aleantes en las aleaciones de aluminio se ha estudiado desde los años 20's. La mayoría de estos estudios han tratado de explicar el mecanismo de cambio de la morfología del silicio en el eutéctico de una forma acicular a una forma de fibras finas. Con el reciente desarrollo de las técnicas de microscopía electrónica se han podido estudiar los efectos cristalográficos de la fase de silicio en sí misma [43], [38].

En general, de los estudios que se han llevado a cabo sobre modificación se deduce que:

1) La modificación la causan algunos elementos del grupo IA, IIA, y los elementos de tierras raras. El que ha presentado una modificación más uniforme y fina es el sodio [36].

2) Las adiciones necesarias para una modificación efectiva de estos elementos es muy pequeña, de 0.01% (en peso) a 0.02% (en peso).

3) También puede producirse una estructura modificada sin adición de elementos si se enfría la aleación muy rápidamente (templado).

La explicación más aceptada, desde el punto de vista cristalográfico, es la siguiente: Durante la solidificación del eutéctico Al-Si, la fase de silicio tiende a crecer con mayor rapidez hacia la familia de direcciones $\langle 112 \rangle$ ya que el silicio tiene una estructura tipo diamante y las fibras aciculares del cristal se formarán a lo largo de la familia de planos $\{111\}$ (ver figura 1.11.). Una característica del silicio es que se le forman fronteras de macla con facilidad (twin boundaries). Este tipo de defectos ocurren cuando grupos grandes de átomos cambian uniformemente su posición a lo largo de una familia de planos en la estructura del cristal, en este caso el $\{111\}$ conocidos como plano de macla, con un cambio de dirección de 141° . Estas deformaciones crean escalones que se forman en la interfaz sólido-líquido y generan superficies propicias para la formación de más silicio sólido.

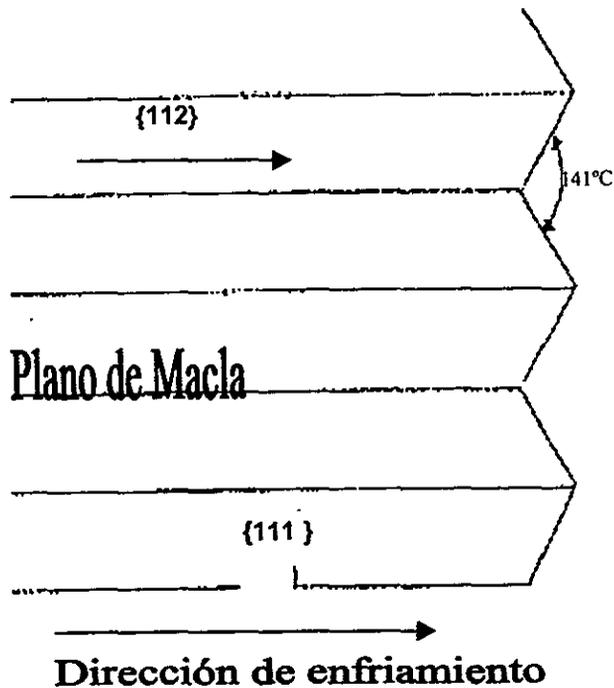


Figura 1.11. Dirección de enfriamiento y de crecimiento ($\langle 112 \rangle$) de la fase acicular del silicio. El plano de macla ($\{111\}$) ocasiona un cambio de dirección en el crecimiento de 141° .

Pero el tipo de crecimiento de silicio que favorecen estos planos (ver figura 1.12.) no es dendrítico sino de fibras. Estudios cuidadosos en TEM [36] revelan que la cantidad de bordes de macla en las estructuras modificadas es de varios ordenes de magnitud mayor que en las estructuras sin modificar. Así que al ser tan cristalográficamente imperfectas las fibras del silicio modificado, tienen más oportunidad de crecer en todas direcciones en su forma fina, y en el caso del silicio modificado, - que tiene menos defectos cristalograficos - tiende a engrosar en su mismo lugar más que a propagarse logrando su forma acicular alargada.

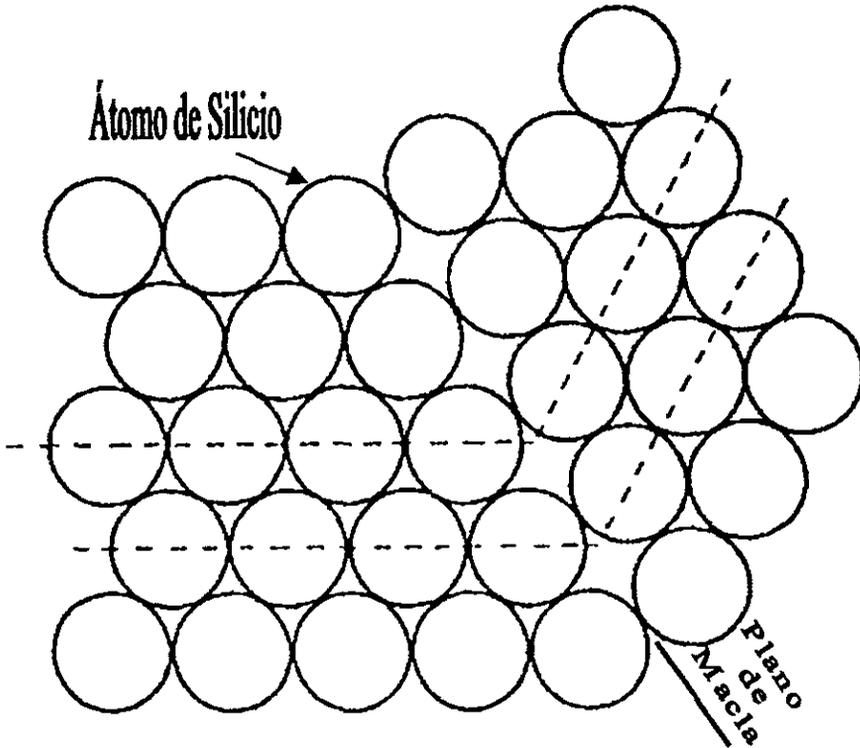


Figura 1.12 . Cambio de dirección de crecimiento de la fase acicular del silicio.

Ahora, la explicación de la acción de los átomos en la estructura del silicio puede explicarse de la siguiente manera: los átomos del modificador son los que promueven la generación de bordes de macla al incorporarse en forma de impureza en la red cristalina del silicio. Esto ocurre si el modificador tiene el tamaño correcto de átomo con respecto al del silicio ($r_{\text{modificador}} : r_{\text{silicio}} = 1.646$) para poder causar una desviación de crecimiento al solidificar el silicio (ver figura 1.13).

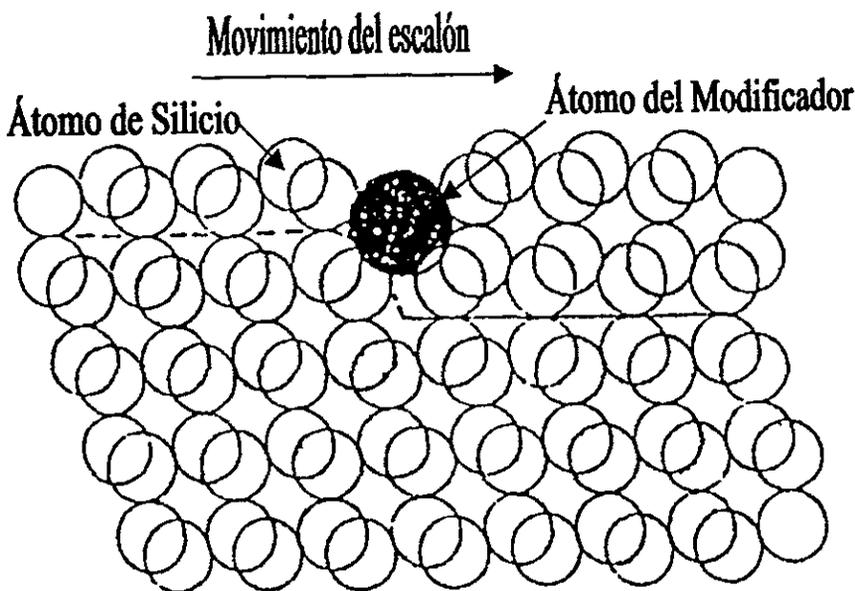


Figura 1.13. Formación de maclas a partir de átomos de elementos modificadores

Entre los distintos elementos que causan una modificación de este tipo están: el sodio, el potasio, el rubidio, el calcio, el estroncio, el antimonio, el bario, el lantano, y el iterbio. De todos estos elementos, los tres que tienen usos significativos en la industria son el sodio, el estroncio y el antimonio [7]. La cantidad de adición más eficiente depende mucho del tipo de aleación de que se trate; por ejemplo para el estroncio basta un 0.02% (en peso) para las aleaciones Al-7%Si (aleación 356), pero se necesita hasta 0.04% para la aleación 413.

Las propiedades físicas y químicas del tratamiento de aleaciones con estos agentes modificadores son distintas, por lo que se adicionan en muy distintas formas. Para el caso de la adición de estroncio como agente modificador, no se adiciona en su forma pura debido a su reactividad con el aire y el vapor de agua. Además en unos pocos minutos se cubre con una mezcla de SrO, SrO₂, Sr(OH) y (CaSr)NO₃; esta capa

puede evitar la disolución del estroncio a menos que se remueva en forma mecánica. La aleación maestra Al-10%Sr es una de las más usadas porque contiene algo de estroncio elemental en su microestructura, y no es tan reactivo como el estroncio puro. En cuanto a las características de disolución de esta aleación maestra, están dadas por las fases que se forman en su composición según el diagrama de fases binario (ver sección 1.3.2.). En el diagrama de fases binario Al-Sr las fases presentes a una composición de Al-10%Sr son: aluminio casi puro coexistiendo con un compuesto intermetálico Al_4Sr ; la disolución del estroncio en las aleaciones Al-Si es reactiva, es decir, al mezclarse producen algunos compuestos intermetálicos, como el $SrAl_2Si_2$.

La sobre-modificación de estroncio se da cuando la adición excede aproximadamente el 0.05%Sr en la aleación. Hay dos fenómenos asociados a esta sobre-modificación: uno de ellos es el engrosamiento de la estructura de silicio y la reversión de la fase refinada del silicio a una forma de placas interconectadas. El mecanismo de este crecimiento del silicio ha sido muy poco estudiado. El otro fenómeno asociado con la sobre-modificación es la aparición de fases intermetálicas, que con tienen estroncio en la microestructura, tales como las partículas de Al_4SrSi_2 . De los pocos estudios realizados sobre estos fenómenos se sabe que estos dos fenómenos no ocurren necesariamente de forma simultánea.

En este caso se usó una aleación Al-7%Si con adiciones de 0.05% (en peso) de Sr y 1% (en peso) de Sr por lo que se espera que haya una refinación laminar del eutéctico para el primer caso, y el segundo presente algún fenómeno de *sobre-modificación*.

La adición de modificadores están acompañadas usualmente por un incremento en contenido de hidrógeno [48]. Para el caso del estroncio, las aleaciones maestras pueden estar altamente contaminadas con este elemento y de hecho la solubilidad del hidrógeno en la aleación se incrementa después de agregar el modificador. Se recomienda que después de hacer una fundición adecuada y adicionar el modificador, se haga un flujo de gas inerte con niveles aceptables de hidrógeno. Sin embargo, al remover el hidrógeno con gases reactivos también se corre el riesgo de remover el modificador. En la práctica se usan intervalos de concentración de 0.015% (en peso) Sr a 0.05%(en peso) de Sr con buena modificación y hasta con 0.008 y 0.005% (en peso) de Sr se obtienen buenos resultados. Sin embargo hay que vigilar que no se exceda el nivel de concentración excesiva de Sr ya que puede haber una sobre-modificación y el eutéctico sufre un engrosamiento si se usa el Sr en cantidades excesivas.

1.5.2. Tamaño de grano.

Las propiedades de las aleaciones de aluminio que contienen una fracción grande de eutéctico (Al-Si por ejemplo), dependen en muy poca medida del tamaño de grano, por lo que hay poco interés en los tratamientos para refinar el grano en estas aleaciones. De hecho, sus propiedades están dadas principalmente por la modificación en la fase acicular del silicio (ver sección 1.5.1.) y por el espaciamiento *interdendrítico* determinado por la velocidad de enfriamiento (ver sección 1.42.).

Sin embargo, es importante tener una idea clara acerca de estos tres factores, ya que son mas ó menos independientes uno del otro: puede lograrse un refinamiento de grano sin que se modifique el silicio, ó cambie el espaciamiento *interdendrítico* (ver figura 1.14.). Cada grano contiene una familia de dendritas de aluminio, originadas por el mismo núcleo. El espaciamiento *interdendrítico* estará dado por la velocidad de enfriamiento y entre más rápido sea éste, menor será el tamaño de las dendritas. Entre los brazos de las dendritas está el silicio que se formó a la temperatura eutéctica, el cual puede o no estar *modificado*.

Uno de los mecanismos para refinar el tamaño de grano es adicionar con modificadores la aleación. Para la aleación A356 son comúnmente usados el titanio, boro, sodio y el estroncio. Todavía no se sabe con certeza el mecanismo que produce este refinamiento al adicionar estos elementos, y tampoco se sabe cuál es el mecanismo que promueve la formación de una cantidad considerablemente mayor de núcleos que más tarde serán los granos del material. Las concentraciones necesarias de estos modificadores de grano son muy pequeñas, por ejemplo, para el titanio las adiciones son del 0.01% en peso.

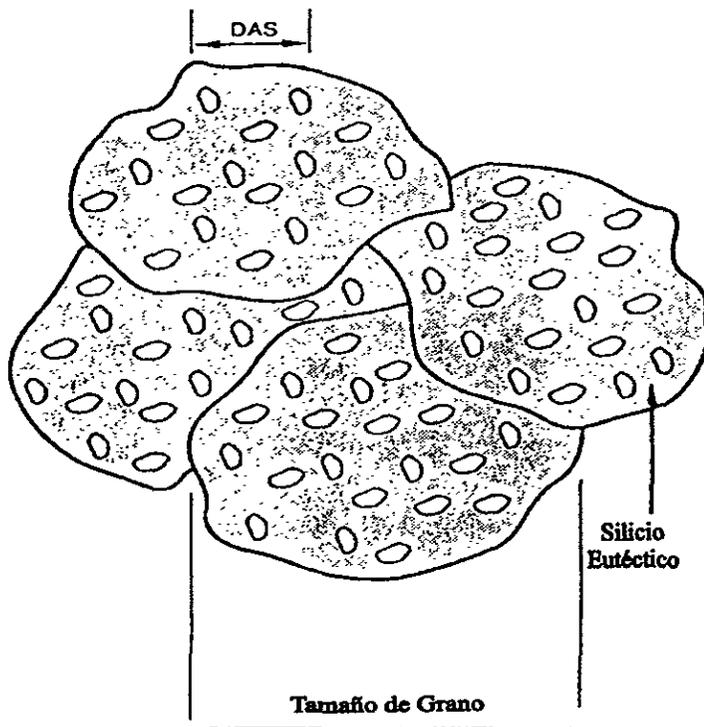


Figura 1.14 . Diferencia entre tamaño de grano, tamaño interdendrítico (DAS) y fase de silicio en el eutéctico.

El tamaño de grano tiene efectos sobre la porosidad y microestructura de las aleaciones. Un tamaño pequeño de grano minimiza la formación de rechupes al centro de la muestra⁴, disminuye la porosidad causada por el hidrógeno y propicia la formación de partículas intermetálicas mejor distribuidas y más finas. Los materiales modificados presentan mejores propiedades de tensión y mejoran su ductilidad, además, presentan mayor resistencia al rompimiento a altas temperaturas[54].

⁴ Rechupe [12]: La densidad en los metales en su forma líquida es menor que en su forma sólida, por lo que se contrae al solidificar. Esta característica debe considerarse para los metales que sirven como base para una aleación; una consecuencia de esta contracción es la forma en que se encoje el material. El rechupe se forma cuando la rapidez de solidificación de los lados del molde es mayor que la del fondo del mismo.

Capítulo 2:

*Preparación de
Muestras y*

*Técnicas
Experimentales*

Capítulo 2. Preparación de muestras y técnicas experimentales.

2.1. Introducción.

Para interpretar adecuadamente los resultados que se obtienen de las técnicas experimentales, es necesario saber cómo funcionan y qué información se obtiene de ellas. Este capítulo provee al lector de la información indispensable para entender los datos de las técnicas utilizadas y para comprender la interpretación que de ellos se hace; además se describen los procedimientos de preparación de las muestras para cada técnica.

Debido a que nuestro estudio se centra en la caracterización microestructural, deben usarse técnicas con características apropiadas para poder observar la microestructura de un material. La caracterización de la microestructura de una aleación se lleva a cabo identificando los tipos de fases presentes en el material y describiendo su distribución y forma. La identificación de fases cristalinas se obtiene por medio de la técnica de difracción de rayos X.

Para la descripción de las fases mismas (microestructura), se utilizan distintos tipos de microscopio. En general, un microscopio es un sistema que permite visualizar la imagen de un objeto, misma que puede amplificarse para observar los detalles morfológicos e incluso los detalles microestructurales dependiendo del sistema de amplificación que se use. Los microconstituyentes de las aleaciones metálicas generalmente son policristalinas.

Para observar estas características del material debe prepararse la muestra; el tipo de preparación para cada técnica es distinto y en este capítulo se describe la forma de preparación para cada una de ellas. Por ejemplo, para observar las muestras al M.O. basta con que las muestras estén pulidas, ó químicamente tratadas (ver sección 2.3.), mientras que para obtener imágenes más detalladas (MEB ó TEM) el método de preparación es distinto y un poco más complejo.

2.2. Preparación de Compuestos Al-SiC

2.2.1. Infiltración por vía líquida asistida por agitación mecánica.

Actualmente existen varias técnicas de fabricación de compuestos, entre las que se cuentan tres vías principales para mezclar la matriz con el refuerzo: la vía líquida, la metalurgia de polvos y la atomización. La técnica utilizada depende del tipo de componentes del compuesto así como del uso que vaya a dársele al material fabricado; en nuestro caso se eligió una técnica en particular que entra dentro de la técnica por vía líquida: la *infiltración por vía líquida asistida por agitación mecánica*. Para ampliar la información sobre ésta y las otras técnicas antes mencionadas, se dan a continuación las siguientes referencias ([9], [10], [24], [41], [57], [63]).

La vía líquida es una técnica que comprende la elaboración de compuestos por medio de infiltración a alta, media y baja presión. Entre los métodos más importantes se encuentran los de colada a baja presión, infiltración en preforma, y el de vórtex ó de infiltración asistida por agitación. El éxito de estas técnicas en la elaboración de los compuestos depende de que la aleación líquida humecte al refuerzo. En la sección 1.2. se explica con mas detalle el fenómeno de humectación, pero en términos generales se define el grado de humectación en la interfaz matriz-refuerzo como la propensión de la matriz líquida a incrementar su área de contacto con el material reforzante durante la consolidación del compuesto.

En este apartado se explica qué es y en qué consiste el método de infiltración por vía líquida asistida por agitación mecánica. Este método de fabricación es generalmente utilizado para fabricar compuestos con refuerzos cortos ó en forma de partículas [27], [4]; consiste en adicionar el material cerámico a un baño metálico, mezclando ambos componentes por medio de una agitación vigorosa. La agitación se lleva a cabo mecánicamente por lo que provoca una deformación de la superficie del metal fundido que da lugar a un vórtice, es por esta razón que generalmente se le llama método de vórtex [63].

De la experiencia en fabricación de compuestos por infiltración asistida por agitación se sabe que algunos compuestos presentan deficiencias en la humectación matriz-refuerzo; debido a que los costos de fabricación por medio de esta técnica son atractivos para la industria, se ha buscado la forma de resolver este problema para dichos compuestos. Se han encontrado varias soluciones posibles para este problema (ver sección 1.2.2.) entre las que se encuentra la adición de ciertos elementos aleantes que mejoran la humectación en la interfaz y proporcionan una buena adhesión interfacial.

Para el método de infiltración asistido por agitación, los parámetros importantes son:

1. - Parámetros de la matriz: densidad, punto de fusión y naturaleza química y física de la interfaz matriz-refuerzo.
2. - Parámetros del cerámico: densidad, precalentamiento de partículas, tamaño, forma y fracción volumétrica adicionada de refuerzo.
3. - Parámetros del proceso: rapidez de la adición de partículas al baño líquido, velocidad de agitación del baño y temperatura de colada.
4. - Reacciones interfaciales: cuando los compuestos se fabrican a temperaturas elevadas, pueden darse las condiciones para la difusión de las fases, por lo que pueden haber reacciones químicas complejas entre la matriz y el refuerzo. Si bien las reacciones de este tipo pueden resultar benéficas, generalmente se acepta que deterioran el comportamiento mecánico del compuesto (ver sección 1.2.5.).

Para nuestro estudio se fabricaron compuestos por infiltración en fase líquida asistida por un mecanismo de agitación [18]. Se utilizó el equipo mostrado en la figura 2.1., este equipo consta de un horno eléctrico para el contenedor de las partículas, un controlador de temperatura, un crisol de SiC y un sistema de incorporación ; el sistema de incorporación está formado por una flecha de agitación, un horno eléctrico, y un vibrador.

□ Método de Vórtice

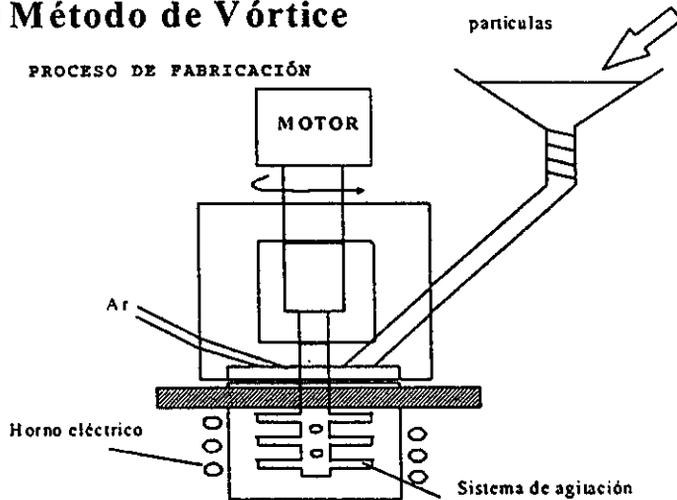


Figura 2.1. Figura del equipo utilizado para la elaboración del compuesto colado

Para fabricar el compuesto se partió de la aleación Al – 7% (en peso) de Si (A356.0) como matriz, fundida en cargas de 1Kg a una temperatura de 780°C, se adicionó el Sr en forma de aleación maestra Al – 10%Sr (para los compuestos con Sr) y se agregaron gradualmente las partículas de SiC (tamaño promedio 38 μ) precalentadas a 450°C en un porcentaje en volumen del 10%. Posteriormente se agitó la muestra a una velocidad aproximada de 1000 revoluciones por minuto durante 5 minutos y se desgasificó el compuesto con flujo lento de Ar por 1 minuto antes de efectuar la colada. Las condiciones y características anteriores para el refuerzo, son las adecuadas para evitar la formación de Al₄C₃ que es perjudicial al compuesto, así como para promover favorablemente la incorporación y distribución de las partículas [18] (ver sección 1.4.2.).

En esta primera etapa de elaboración se fabricó el compuesto sin Sr de la forma antes descrita. Asimismo se fabricaron las aleaciones: A356 colada (sin adición del refuerzo) y A356 + 0.05% (en peso) de Sr. Estas últimas se usaron como muestras de control.

La segunda parte del experimento consistió en la elaboración de compuestos con adiciones de estroncio. En la figura 2.2. se ilustran gráficamente las etapas de fabricación; en particular se puede observar que el Sr se adiciona justamente antes de iniciar la adición del SiC y empezar la agitación. Las concentraciones adicionadas de estroncio para la elaboración de estos compuestos fueron de 0.05% (en peso) de Sr, y de 1% (en peso) de Sr. Como se vió en la sección 1.5.2., las concentraciones de estroncio comúnmente utilizadas para modificar la fase de silicio en las aleaciones de aluminio van de 0.015% en peso a 0.05% en peso; para asegurar esta modificación en los compuestos se eligió utilizar una concentración mínima de 0.05% de estroncio. Con el fin de facilitar la detección, ubicación y observación de la ó las fases de estroncio que se forman al elaborar estos compuestos, se adicionó una concentración del 1% en peso de estroncio como concentración máxima. Una vez elaborados los compuestos se procedió a su preparación metalográfica (ver sección 2.3.).

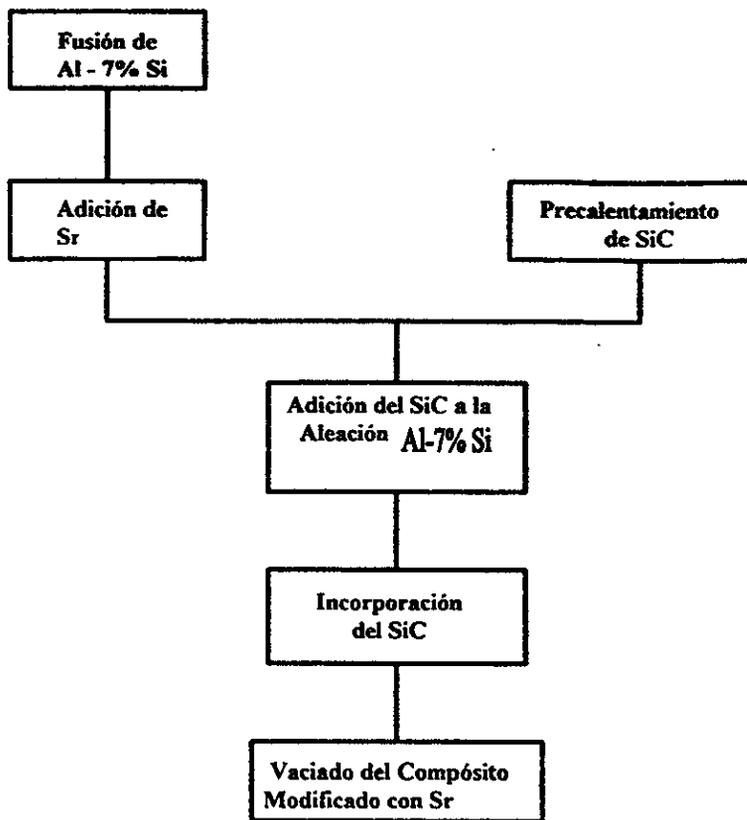


Figura 2.2. Esquema del proceso de fabricación de compuestos con adiciones de estroncio.

2.2.2. Parámetros controlados en la fabricación de compuestos

Los compuestos de matriz metálica tienen en general un fin mecánico, es decir, el propósito al fabricar estos compuestos es lograr buenas propiedades estructurales, las más importantes son el módulo elástico y el límite de cedencia. Sin embargo algunas otras propiedades se verán disminuidas, en particular la ductilidad y probablemente la tenacidad, siendo estos grupos de propiedades antagónicas no es posible poder aumentar unos sin disminuir los otros; esto lleva a una concepción diferente en el diseño de los materiales, en donde las propiedades del compuesto son calculadas expresamente para cierto tipo de aplicaciones muy particulares.

A pesar de trabajar con materiales industriales en este estudio, se buscó controlar lo más posible los parámetros experimentales:

- En la elaboración de las muestra se adicionó solo 10% en volumen de partículas para evitar al máximo la aglomeración.
- Se fabricó el compuesto con una velocidad de agitación tal que se evitara al máximo la flotación o la sedimentación del refuerzo durante la fabricación del compuesto.
- Se eligió la aleación de Al-Si con la cantidad de silicio mas adecuada que combinara un punto de fusión práctico y que soportara temperatura de trabajo generalmente utilizadas. Además se sabe que esta cantidad de silicio evita la formación de la fase Al_4C_3 que no es propicia a la humectación partícula-matriz y que es hidrolizable.
- Las fases secundarias encontradas fueron las mismas en todas las muestras, y aunque se sabe que éstas pueden influenciar negativamente las propiedades del material, su efecto resulta ser el mismo e introduce un error sistemático en el estudio de humectación.
- Cabe hacer notar que, al utilizar una aleación de aluminio A356 están presentes fases secundarias intermetálicas. La presencia de estas fases pueden ocasionar modificaciones no deseadas en las propiedades mecánicas del compuesto.

En términos generales, se espera que dentro del compuesto exista una buena transferencia de carga de la matriz hacia el refuerzo en operación. Sin embargo, este proceso no es fácilmente controlable, en realidad su existencia se infiere indirectamente a partir de resultados mecánicos (fractografías) en donde se observa la trayectoria de fisuras, se espera que estas sean detenidas o al menos desviadas por los elementos de refuerzo. La cohesión se logra por medio de enlaces de tipo físico ó químico en la interface, estos enlaces deben idealmente impedir a la fractura su propagación.

2.3 Análisis metalográfico.

2.3.1. Preparación de muestras.

Para observar la microestructura de un material compuesto ó de una aleación apartir del material vaciado en molde (ver sección 2.2.) debe obtenerse una superficie plana pulida a espejo.

Primero, se procede a cortar una parte pequeña que sea representativa del material. El tamaño y forma son arbitrarios, la única condición es que el corte deje expuesta una superficie plana y que el tamaño de la muestra no impida la posterior observación al microscopio de esta superficie.

Después, se procede a desbastar la superficie de la muestra que se obtiene del corte para remover la aspereza sobre la superficie ocasionado por éste. La profundidad de la aspereza depende del tipo de cortador empleado, de la velocidad de corte y de la dureza del material; en general, ésta puede llegar a tener una profundidad de 1mm. El desbaste se realiza lijando la superficie de la muestra con papel abrasivo cada vez más fino. Generalmente se comienza con papel abrasivo del número 100 y luego del no.240, 320, 400 y 600, desbastando la superficie de forma tal que el daño hecho por cada lija deberá ser eliminado con el siguiente, haciendo cada vez la superficie más lisa. Luego del lijado, se pule la superficie con un paño giratorio, usando una pasta hecha de polvo de alúmina con agua con tartrato como agente abrasivo para la muestra. El polvo de alúmina utilizado será cada vez más fino, y el tiempo de pulido con cada uno dependerá en gran medida del tipo de compuesto con el que se trabaje. La muestra quedará pulida a "espejo" cuando las marcas del lijado no sean visibles al microscopio óptico y se observe claramente la microestructura de la superficie pulida. Durante el pulido no deben introducirse impurezas que pudieran interferir cuando se analice de la muestra. Cuando se usa la pasta de alúmina, suele quedar algo de ésta en la superficie, pero estas impurezas son relativamente fáciles de eliminar limpiándolas en un recipiente con ultrasonido.

De esta forma la microestructura de la superficie pulida a espejo puede observarse en el microscopio óptico (M.O.) y en el microscopio de barrido (M.E.B.). Además pueden realizarse estudios de difracción de RX sobre estas muestras y hacérseles ensayos de microdureza.

Con ayuda del ataque químico preferencial es posible visualizar con mayor nitidez algunas fases presentes, tales como el ataque químico y el electropulido. Después del pulido, se procede a seleccionar el reactivo para el ataque químico. En la mayoría de los casos el ataque químico es un recurso para revelar microconstituyentes particulares de la microestructura o para revelar la estructura de grano. El ataque consiste en dar un tratamiento químico a la superficie pulida para revelar el detalle requerido de la microestructura.

Para poder revelar la microestructura del compuesto Al-SiC, se recurrió a la información específica sobre el tipo de reactivo que se debe emplear para este propósito. De la información recabada se determinaron dos tipos diferentes de reactivos que se utilizan generalmente como reveladores de grano de aluminio puro. A continuación se menciona la composición de dichos reactivos:

Reactivo para aluminio tipo Keller:

2ml de ácido fluorhídrico HF (48%).
3ml de ácido clorhídrico HCl (conc.).
20ml de ácido nítrico HNO ₃ (conc.).
175 ml de agua H ₂ O.

La muestra debe ser sumergida en este reactivo durante un tiempo aproximado de 10-20 segundos y posteriormente enjuagarse en agua.

Para observar el tamaño de grano del material se efectúa un ataque químico especial sobre la superficie pulida, comúnmente llamado macroataque. Este ataque resalta los límites de grano. La muestra se somete a este reactivo de la misma forma que para el reactivo anterior. Este ataque se realizó para el estudio de tamaño de grano.

Reactivo para aluminio tipo Tucker:

15 partes de ácido fluorhídrico HF (48%).
45 partes de ácido clorhídrico HCl (conc.).
15 partes de ácido nítrico HNO ₃ (conc.).
25 partes de agua H ₂ O.

Estos reactivos se emplean para revelar la estructura general y la estructura de grano bajo luz polarizada, pero difieren en su poder de ataque. Esta clase de reactivos son propuestos por las normas ASTM 407-70 [6].

2.3.2. Microscopía Óptica.

La microscopía óptica es una herramienta importante para el estudio microestructural de los materiales. Este estudio debe hacerse sobre muestras cuidadosamente cortadas y pulidas. Además de pulir las muestras, también puede hacerse un ataque químico para revelar la estructura de grano y las fases presentes. La selección de los reactivos depende de las fases que nos interesen observar.

Las propiedades principales de un microscopio, que determinan las características de la imagen son: la amplificación, la resolución, la profundidad de campo y el tipo de aberraciones que introduzcan las lentes. Los detalles más pequeños que pueden distinguirse con un microscopio óptico son del orden de 200nm, esto se debe a que la mínima distancia que puede detectar el ojo humano es de 0.2mm, por lo que amplificaciones mayores a 1000x sólo hacen los detalles mas grandes pero no puede distinguirse la separación entre ellos. Para un microscopio de luz monocromática verde 400nm y una apertura del lente de 1.7, la resolución es de 175nm. Su profundidad de campo es deficiente comparada con la que se puede alcanzar con el MEB pero su capacidad de muestreo es mayor que cualquier otra de las técnicas descritas en este capítulo. En el anexo 2 se muestra una tabla con el equipo utilizado.

2.3.3. Microscopía de Barrido.

La microscopía de barrido (MEB) es un medio muy versátil para investigar la microestructura y composición de materiales metálicos. El MEB ofrece posibilidades para obtener imágenes de superficies rugosas, gracias a su gran profundidad de campo (hasta de 40 μ m).

El voltaje de operación del MEB está entre 2KeV y 40KeV y el diámetro del haz utilizado está entre 2 y 10 nm. El haz es barrido através de la muestra por medio de unas bobinas deflectoras, mientras que un detector cuenta el número de electrones secundarios u otro tipo de radiación emitida por cada punto de la superficie (ver figura 2.3.). Al mismo tiempo el "punto" de un haz de rayos catódicos (CRT) es barrido a lo largo de una pantalla y la brillantez del punto es modulada, amplificando la corriente que sale del detector. El barrido se hace por un conjunto de rectángulos conocidos como el "raster" y la amplificación lineal del aparato se define como la razón entre la longitud lateral del CRT y la longitud lateral del raster que actúa sobre la muestra. Por ejemplo, si el haz de electrones barre un raster de 10 x 10 micras, y el tamaño del CRT es de 100x100 milímetros, la amplificación es de 100 000 x.

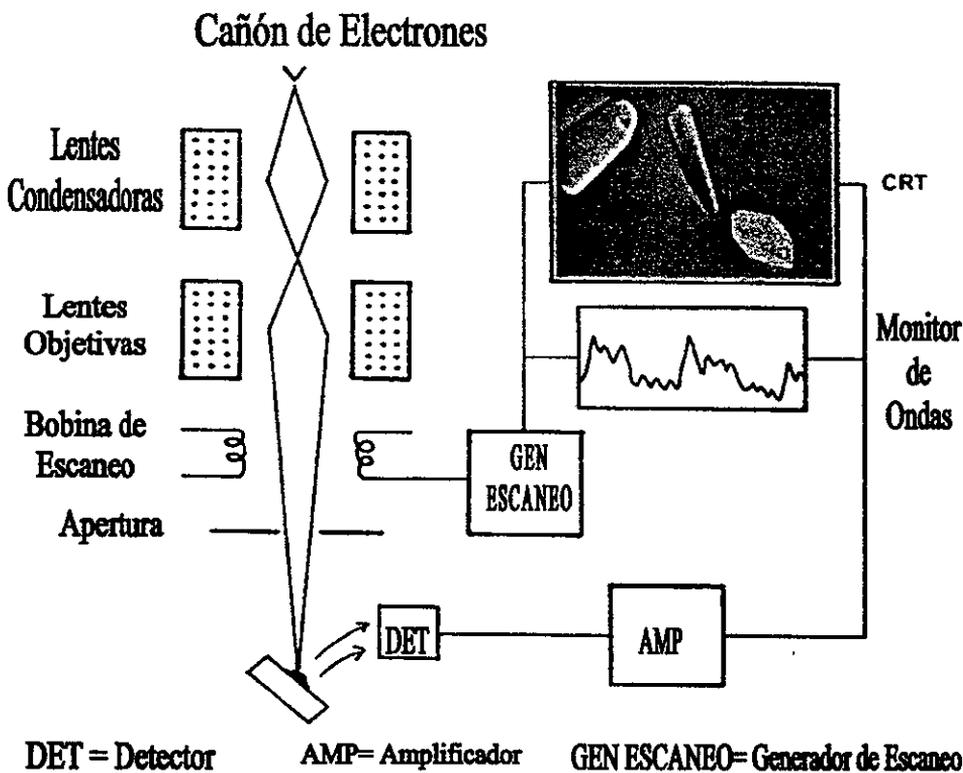


Figura 2.3. Sistema de operación del MEB para obtención de imagen.

Dentro de las funciones posibles en MEB está la espectroscopía de dispersión de energía (EDS), que permite cuantificar la composición y la cantidad de un elemento químico dentro del material. Este análisis hace uso de la radiación emitida (rayos X) por cada elemento, de la diferencia en energía - producto del "salto" de un electrón de una órbita superior a una inferior - y de las líneas espectrales de cada elemento para hacer la cuantificación. Para mayor detalle de esta técnica se recomienda consultar las siguientes referencias ([8], [33], [34], [50]).

Aunque esta técnica es muy útil y versátil, existe la limitación de que la muestra debe ser conductora, de no ser así, se formará una densidad superficial de carga negativa en su superficie que deflectaría el haz de electrones antes de interactuar con la muestra. Actualmente existen MEB de baja energía de 1 a 3KeV que pueden dar la misma resolución sin afectar a las muestras no conductoras. Además, con este análisis no se pueden identificar 2 líneas espectrales superpuestas en energía.

2.4. Difracción de Rayos X.

La técnica de difracción de rayos X permite caracterizar y determinar la estructura de un sólido cristalino. Para este estudio resulta de interés identificar la estructura de las fases presentes en el material. Esta información nos servirá para diferenciar entre las fases de tipo primario y las que son producto de reacciones químicas entre los elementos presentes.

Principio físico

Cuando un haz de rayos X incide sobre el metal a un ángulo θ ocurren varios fenómenos en el cristal. Uno de ellos es la dispersión de Thomson en la que la interacción, entre los electrones de los átomos del cristal y la longitud de onda emitida (λ), causa la emisión de radiación electromagnética con la misma longitud de onda incidente λ lo que produce un efecto de difracción (ver figura 2.4.).

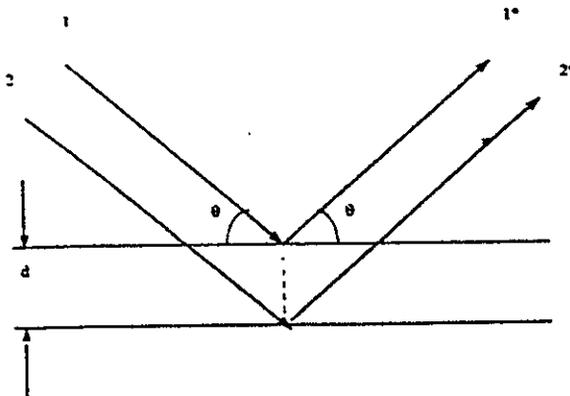


Figura 2.4. Difracción de planos en un cristal. Los haces paralelos 1 y 2 inciden sobre los planos - separados por una distancia d - a un ángulo θ y salen dispersados con ese mismo ángulo.

La difracción debida a la dispersión de Thomson producirá una reflexión fuerte desde el cristal si se cumple que:

1. - El ángulo de reflexión sea igual a θ .
2. - Si se satisface la condición de Bragg (Ecuación 2.1.).

$$n\lambda = 2d \text{ sen } (\theta) \quad (\text{Ec.2.1.})$$

Donde: d = distancia entre los planos del cristal.

Sin embargo, es posible que aunque las dos condiciones anteriores se cumplan, no se produzca el haz dispersado. Esto se debe a que los átomos entre los planos difractados podrían estar en posiciones que provoquen una interferencia destructiva en el haz [20].

Cuando un haz es dirigido con una λ fija al material y resulta ser paralelo a una dirección de un plano del arreglo cristalino, la difracción total será ocasionada en realidad por las familias de planos paralelos de este arreglo. Cada familia de planos orientados en cierta dirección contribuirán con cierta intensidad al haz difractado en esa dirección. Por lo que, cuando los rayos difractados son colectados en forma de pulsos eléctricos, los picos más intensos en el difractograma corresponderán a un mayor número de planos orientados en esa dirección.

La información sobre la estructura cristalina se obtiene por medio de las distancias entre los planos del cristal (d), calculadas con la ecuación 1.2. Actualmente se cuenta con una amplia base de datos con la información que asocia directamente los ángulos de difracción e intensidades de los picos correspondientes a una gran cantidad de fases. Para una descripción más detallada sobre esta técnica, se recomiendan las siguientes referencias ([8], [30], [34]).

2.5. Ensayos de Microdureza

La dureza se define como la resistencia que opone un material al tratar de ser penetrado. Cualquier técnica de dureza se basa en el principio mediante el cual un material supuesto duro (indentador) penetra al material muestra, formándole una huella. Por consiguiente, cuanto más pequeña sea la huella obtenida en condiciones normalizadas, más duro será el material ensayado.

En este trabajo se realizaron ensayos de dureza para comprobar la resistencia nominal de los compuestos y para averiguar si se formaron en la matriz precipitados coherentes debido a los cuales haya aumentado la resistencia del material por adición de estroncio.

En caso de ser coherente el precipitado, los planos de átomos en la red del precipitado están relacionados continuamente con los planos de la red de la matriz. La acción de este tipo de precipitados se extiende a toda la red de la matriz y obstaculiza el movimiento de una dislocación [5] (ver inciso b de la figura 2.5.).

De no apreciarse una diferencia en la dureza entre materiales con y sin Sr se deducirá que de haber precipitados de Sr, éstos no son coherentes, es decir, que el precipitado puede interrumpir de manera no apreciable la estructura de la matriz circundante. Esto implica que el precipitado impedirá un deslizamiento sólo si éste se encuentra directamente en la trayectoria de las dislocaciones (ver inciso a de la figura 2.5.).

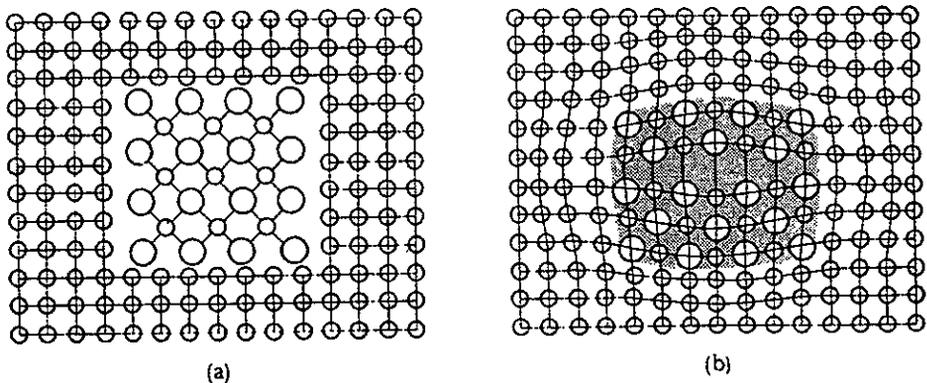
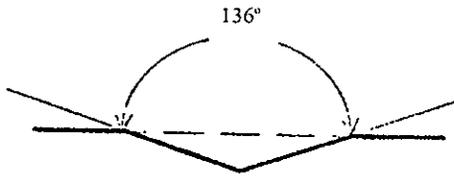
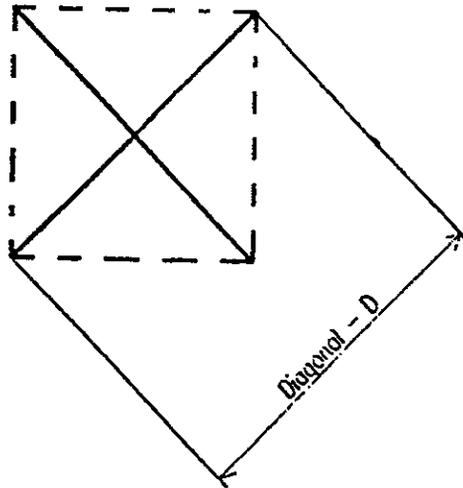


Figura 2.5. Precipitados no coherentes (a), y coherentes (b), en una red cristalina. La diferencia estriba en el alcance de la influencia del precipitado en la red cristalina.

La separación entre las partículas de SiC es tal que resulta imposible hacer una medición exclusiva de la matriz con los durómetros convencionales (Rockwell, Brinell) con los cuales se obtendrían dimensiones de huellas demasiado grandes, que falsearían los resultados; es por esto que se usó el método de microdureza Vickers que resulta más precisa para nuestras mediciones. Este método consiste en hincar el penetrador (pirámide cuadrada de diamante con caras de 136° como se muestra en la figura 2.6.) en la superficie pulida del material bajo una carga (en gramos) determinada previamente que se aplicará por un tiempo de 10 a 15 segundos. A continuación se hace uso de un microscopio óptico y se calcula el área superficial de la huella por la medida de sus dos diagonales D y de su valor medio. Finalmente se divide la carga aplicada por el área superficial de la huella para obtener el número de dureza Vickers (ver ecuaciones 4 y 5).



A) Vista Lateral de la muestra con huella



B) Forma de la huella vista al microscopio

Figura 2.6. Ejemplo de ensayo de microdureza en Vickers. A) Vista lateral de la superficie en el lugar donde dejó su huella el indentador. B) Diagonal de la huella.

$$HV = \frac{2F \operatorname{sen}\theta/2}{d^2} \times 1000 \quad (\text{Ec.4})$$

Donde F es la carga en gramos (g), θ es 136° y d es la longitud de la diagonal media de la huella en μm . Esto da como resultado la siguiente ecuación:

$$HV = \frac{1854.4 F}{d^2} \quad (\text{Ec.5})$$

Por otra parte se dispone de tablas de conversión con la finalidad de poder interpretar las lecturas del ocular del microscopio y así obtener la medida directamente en números de dureza. Los detalles de este método se pueden obtener en las siguientes referencias ([51], [58]).

2.6. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).

2.6.1. Preparación de Muestras.

Las muestras ideales para microscopía electrónica de transmisión (TEM) deben ser delgadas, planas, con lados paralelos - para evitar variaciones fuertes en el contraste de masa -, estables y representativas del material. Durante la preparación hay dos pasos básicos, el corte y el adelgazamiento. El tamaño recortado de la muestra debe ser de 1mm ó menos de espesor y unos 3 milímetros de diámetro [20].

Partiendo de las muestras pulidas descritas en la sección 2.3.1. se requieren tres etapas de corte y desbaste mecánico [60].

1° Cortar una rebanada del compuesto colado en forma cilíndrica de dimensiones: 3mm de diámetro por 300 mm de longitud (ver inciso a de la figura 2.7.).

2° Cortar una rebanada de 200 μ m con la ayuda de un disco con filo de diamante, o desbastar con cuidado con lija de 100 hasta lograr un espesor del cilindro entre 100 y 200 μ m (ver inciso b de la figura 2.7.).

3° Adelgazar la muestra mecánicamente en forma cóncava en el aplomo del compuesto y sobre las dos caras, obteniendo un espaciamento residual de 20 μ m.

El procedimiento de adelgazamiento varía según el tipo de material; para muestras no conductoras, muy frágiles para prepararse manualmente ó que contienen fases diferentes que se corroen a velocidades diferentes, se usa el bombardeo iónico. El desbaste se lleva a cabo por medio de un espurreo en la parte central de la muestra con iones de argón ó un haz de átomos neutros, hasta lograr una perforación sobre la muestra (ver incisos c y d de la figura 2.7.).

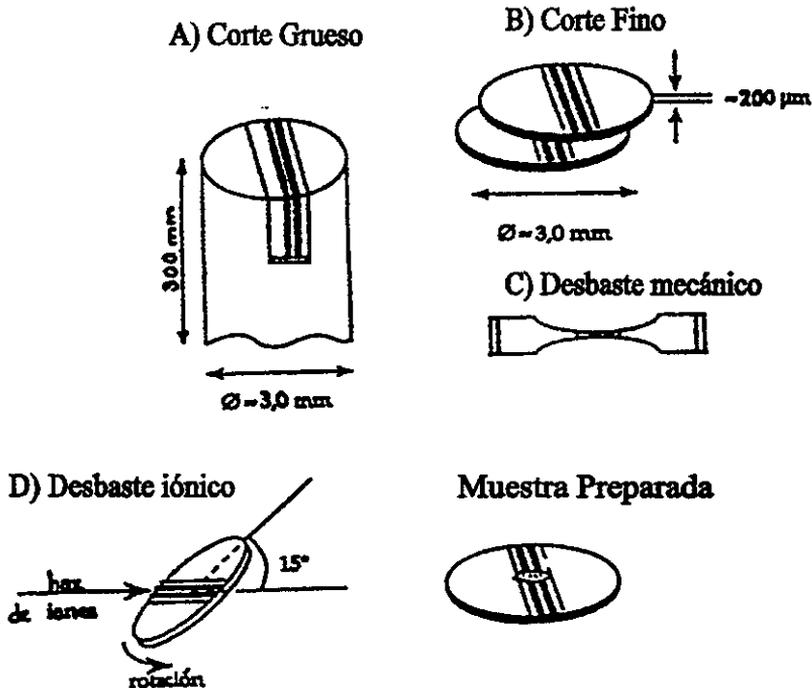


Figura 2.7 . Ejemplo de preparación de la muestra para TEM. A) corte grueso, B) corte fino, C) desbaste mecánico, D) desbaste iónico.

La capa delgada de material (100Å a 200Å), que queda alrededor de la perforación, será la zona visible en el microscopio de transmisión. Para información más detallada de este proceso referirse a [20].

2.6.2. Formación de Imágen (Principio Físico)

Esta técnica se utiliza para hacer estudios minuciosos del material, con gran resolución. Provee información sobre las heterogeneidades del material como son: defectos, deformaciones, inclusiones, precipitados y germinación de nuevas fases en el primer estadio de formación. La preparación de las muestras necesaria para su análisis en microscopio electrónico de transmisión (TEM) es laboriosa, como ya se describió en la sección 2.5.2.

El microscopio electrónico de transmisión permite obtener información acerca de la estructura del material pudiendo observar objetos a escalas comparables a las

distancias interatómicas medias (4.5Å). Este microscopio usa como fuente de radiación un haz de electrones acelerados por una diferencia de potencial de 10 a 120KeV, (ver (1) de la figura 2.8.) proporcionándoles la energía suficiente para ser transmitidos a través de una muestra delgada de aproximadamente 100Å a 200Å (ver (4) de la figura 2.8.). A su paso, los electrones son dispersados por el material y al salir de la muestra, son enfocados por medio de “lentes” electromagnéticas, hacia la pantalla fluorescente (ver (9) de la figura 2.8.). La radiación así producida puede ser proyectada en un plano de dos formas: como patrón de difracción (ver (6) de la figura 2.8.) ó como imágen del objeto [20] (ver (7) de la figura 2.8.).

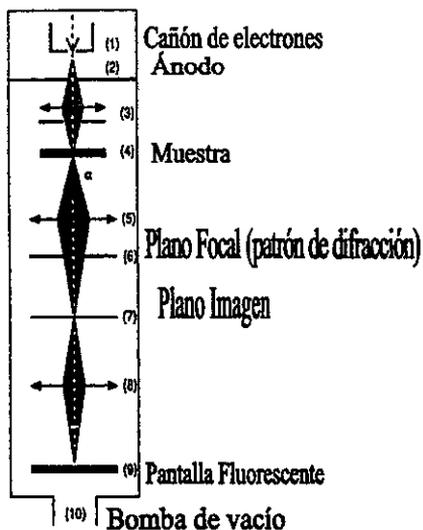


Figura 2.8. Partes de un microscopio electrónico de transmisión TEM. 1)Cañón de Electrones con voltaje V_0 . 2) Ánodo puesto a tierra. 3) Sistema Condensador. 4) Muestra delgada. 5) Lentes Objetivas. 6) Plano focal anterior 7) Plano imagen. 8) Sistema de proyección de las lentes. 9) Pantalla Fluorescente. 10) Bombas de Vacío.

Se obtiene una u otra proyección situando la lente proyectora en el plano focal de la lente objetiva, en cuyo caso se obtendrá el patrón de difracción, o bien en el plano imagen, en cuyo caso se obtiene la imágen del objeto. En ambas proyecciones se obtiene información acerca de la estructura cristalina de la muestra, pero la contienen en forma distinta; la relación existente entre ambas proyecciones y sus diferencias, pueden esbozarse a partir de la óptica geométrica que sigue el haz de electrones al salir de la muestra: Los patrones de difracción electrónicos son proyecciones en 2D del espacio recíproco, mientras que las proyecciones en el plano focal son las

proyecciones en 2d del espacio real. La distancia entre dos puntos en el patrón de difracción va como el inverso de la distancia entre esos puntos en el espacio real. (i.e. $\text{dist}_{(\text{esp. recíproco})} \propto \text{dist}_{(\text{esp. real})}$) [59].

El punto más intenso situado en el centro del patrón de difracción (ver sección 3.4.7.) es resultado del haz que no fue difractado por el material y sirve como punto de referencia para medir la distancia entre los puntos con respecto al centro. La distancia entre los puntos vecinos, a la cual se conserva la periodicidad, es una medida del grado de orden que hay en el arreglo de átomos en el material. En el caso de un sólido cristalino, los puntos se repetirán periódicamente hasta el límite que marque la abertura del haz, en el caso de un material amorfo, solamente la distancia a primeros vecinos está bien definida, por lo que solamente se verán los primeros vecinos del punto central. Si la zona seleccionada para difractar posee muchos cristales, entonces el patrón de difracción estará formado de anillos y no de puntos discretos. Si los granos son poco cristalinos, entonces solamente se apreciará correctamente el primer anillo (primeros vecinos).

2.6.3. Limitaciones de la técnica.

Para ver muestras en TEM éstas deben ser suficientemente delgadas como para ser “transparentes” a los electrones. Un espécimen que cumpla con esta condición podrá transmitir suficientes electrones para producir la intensidad necesaria para proyectarse en una pantalla o película fotográfica. Generalmente esta condición es función tanto de la energía del electrón como del número atómico promedio del espécimen. Típicamente para electrones de 100KeV, los especímenes de aleaciones de aluminio deben alcanzar un espesor del orden de cientos de angstroms, de hecho, entre más delgado sea el espécimen mejor. El espesor puede ser mayor cuando se usan voltajes altos, y debe ser estrictamente menor cuando se usa HRTEM (TEM de alta resolución). El proceso de adelgazamiento debe ser tal que se dañe lo menos posible la estructura y la química del espécimen. También deben identificarse los artefactos mas comunes que se generan en el espécimen adelgazado con los proceso standard.

Por otra parte, esta técnica es pésima para el muestreo. Sólo es visible una mínima parte de la muestra a la vez (0.6 mm^3) pero se obtiene una muy buena resolución. Es por esto que antes de hacer uso de esta técnica, deben usarse otras técnicas con menor resolución pero con una mayor capacidad de muestreo como M.O. y MEB.

En comparación con MEB, en TEM, la imagen se observa en 2D (dos dimensiones) en vez de en 3D y por esto hay que tener cuidado en la interpretación de las imágenes. En TEM generalmente todo el espécimen puede enfocarse al mismo tiempo, independientemente de su topografía, debido a que éste resulta ser transparente a los electrones. Así, la topografía del espécimen no puede distinguirse ya que todos los planos (a distintas alturas del espécimen) se ven enfocados.

Debido a que el TEM no es sensible a la profundidad, toda información que obtengamos de esta técnica (imágenes, patrones de difracción, y espectros) es en realidad un “promedio” a través del espesor del espécimen. Así que resulta necesario usar previamente alguna técnica sensible a 3D.

2.7. Análisis térmico.

2.7.1. Análisis térmico diferencial (DTA.)

Para estudiar las muestras por análisis térmico diferencial (DTA) fue preciso obtener un espécimen que pesara alrededor de 30 gramos. El corte de los especímenes se hizo cortando pequeños cuadros de la muestra cilíndrica con una cortadora de diamante.

El analizador térmico diferencial mide la diferencia de temperatura entre una muestra y una referencia cuando ambas están expuestas al mismo proceso de calentamiento, y están situadas simétricamente con respecto al horno (ver figura 2.9.).

El material de referencia es cualquier sustancia con aproximadamente la misma masa térmica que la muestra, y que no sufre alguna transformación en el intervalo de temperatura de interés.

La diferencia de temperaturas se mide por medio de las diferencias en voltaje. El termopar (hecho de un material sensible a las diferencias de temperatura) cuenta con dos terminales, una está en contacto con la base de la muestra y la otra está en contacto con la base de la referencia (ver figura 2.9.). La temperatura se mide a través de la diferencia de voltajes de los terminales de la muestra o de la referencia; generalmente sólo se mide en uno de éstos. Cuando la muestra sufre una transformación de fase, absorberá (si es endotérmica, se funde) o liberará calor (si es exotérmica, se solidifica)[55].

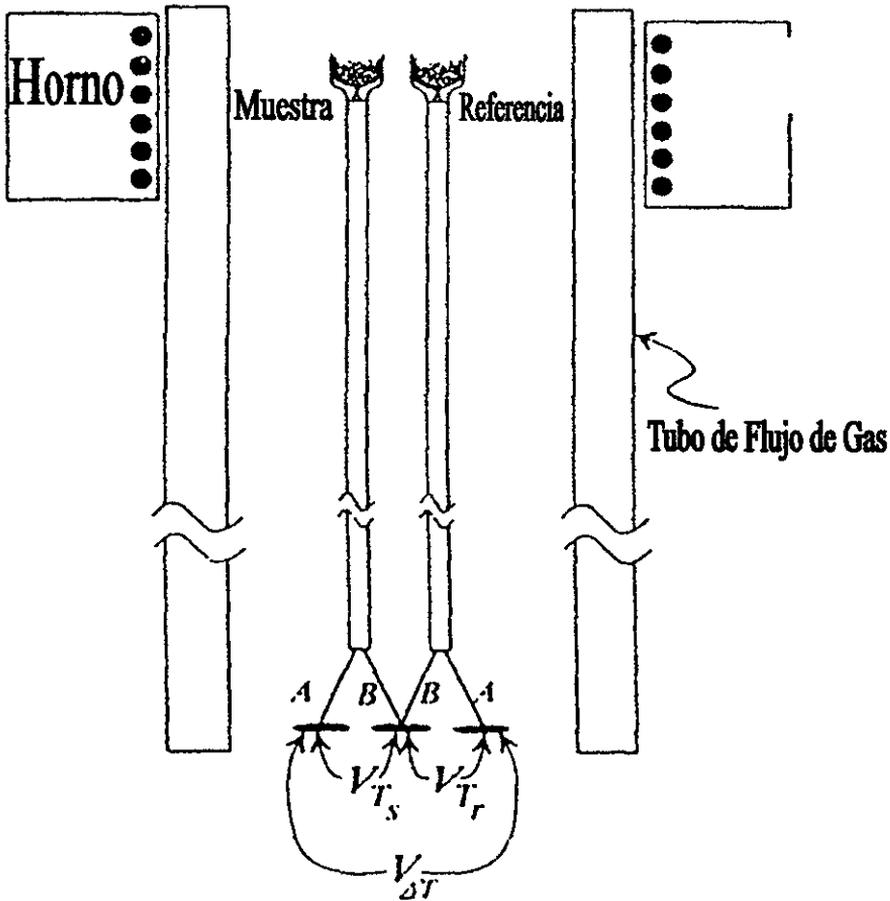


Figura 2.9. Sistema de operación de un analizador térmico diferencial.

El aparato detectará entonces que la muestra es más fría que la de referencia e indicará que hay una transformación por medio de una gráfica de temperatura diferencial (Δt) Vs tiempo. Si la muestra y la referencia están expuestas a una velocidad de calentamiento constante, el eje X se denota como temperatura, ya que cambia en forma proporcional al tiempo. De la gráfica así generada, se obtienen las temperaturas de transformación de fase; ejemplos de estas gráficas pueden verse en el capítulo 3.

2.7.2. Curvas de enfriamiento

Para hacer el estudio de curvas de enfriamiento a los compuestos y a las aleaciones de aluminio se necesitaron muestras con un peso aproximado de 120 gramos para que al solidificar pudieran ser contenidas en el interior del molde. La muestra se fundió previamente para vaciarse en el molde, el cual estaba conectado en ese momento al analizador térmico.

Durante el proceso de solidificación de una aleación, ocurre liberación de calor (ver sección 1.3.1.). La cantidad de calor liberado depende de las fases que se formen durante el enfriamiento del material. Las curvas de enfriamiento son gráficas del tiempo (eje X) contra la temperatura (eje Y), y estas curvas proporcionan información útil acerca del proceso de enfriamiento del material (ejemplos de estas curvas se pueden ver en la sección 3.3.3.). Entre más compleja sea la aleación, más compleja será su curva de enfriamiento. Las aleaciones fundidas son muy distintas de las aleaciones binarias simples, su comportamiento de solidificación se caracteriza por una serie de reacciones que se suceden progresivamente conforme disminuye la temperatura. Estas reacciones son usualmente del tipo eutéctico (ver sección 1.3.) e involucran dos ó más fases sólidas. Sin embargo, siempre es posible observar la solidificación primaria del aluminio. [56]

Para el estudio de curvas de enfriamiento, se utilizó un equipo de análisis térmico que grafica la disminución de temperatura como función del tiempo. El aparato está formado por un graficador conectado a una de las terminales de un termopar. La otra terminal del termopar, está conectada con el molde que contiene a la muestra.

El molde es un recipiente cilíndrico de arena base silicato con un diámetro interior de 2.5 cm y una altura interior de 6.5cm. Este molde tiene colocado un termopar ubicado en la parte central interior del molde y es colocado allí, haciendo un pequeño orificio en la parte inferior central del molde. La muestra a analizar se vacía ya fundida en este molde, como se explicó en la sección 2.3.1.

Para calibrar el equipo se grafica primero la curva de enfriamiento correspondiente a una muestra de aluminio de alta pureza (99.99%), posteriormente se obtienen las gráficas de las curvas de enfriamiento de los compuestos y aleaciones con matriz de aluminio.

2.8. Factores de error intrínsecos a la fabricación

Es necesario relativizar algunas de las afirmaciones y modelos propuestos en la discusión con base en variables que, dada la complejidad del sistema, no son fácilmente controlables y que afectan la reproductibilidad de las muestras, a continuación se describen algunas de ellas:

A) Imposibilidad de trabajar con interfaces controlables

El interés de estos materiales radica en mayor medida en obtener materiales económicos ligeros y de alta resistencia mecánica, sin embargo, la exigencia económica conlleva a la utilización de materiales industriales para su fabricación. Es decir materiales que poseen las impurezas propias de estos procesos. Por otro lado la comprensión de los fenómenos básicos requiere eliminar lo más posible las fuentes de error y de esa manera controlar todos los parámetros, eso garantiza la reproductibilidad y la certeza de las correlaciones que se obtengan. En nuestro caso, esto no es posible de asegurar, pero se tiene la virtud de lograr un material con especificaciones mecánicas aceptables aún y cuando se ignoren aún el origen de algunas fallas.

B) Presencia de Hidrógeno

Se sabe que el hidrógeno aumenta su solubilidad en el aluminio fundido al aumentar su temperatura, y es expulsado durante la solidificación del material formando burbujas, un cierto porcentaje de estas burbujas sale al exterior, pero existe cierta cantidad de éstas que permanece en el aluminio, causando defectos de porosidad en la pieza sólida[29].

En los compuestos, la porosidad por gases puede nuclear heterogéneamente sobre la superficie de los reforzantes durante la solidificación y provocar la flotación de los mismos, la succión de partículas y burbujas juntas en el vórtice, puede resultar en combinaciones de burbuja-partícula flotando en la aleación fundida. Las partículas se pueden adherir a las burbujas durante su movimiento dentro del metal fundido. Estos mecanismos son responsables de la creación de la porosidad en la interfaz matriz.

Existen varios factores que pueden generar hidrógeno, entre los que destacan:

- I. Humedad atmosférica
- II. Productos químicos presentes en el metal.
- III. La agitación y formación del vórtice en el proceso de fabricación.

La existencia de burbujas puede ser monitoreada por métodos de ultrasonido, al menos aquellas que superan cierto tamaño crítico, sin embargo este control que es necesario sobre todo para las pruebas mecánicas no se llevó a cabo, el interés de este trabajo reposa sobre todo en los aspectos termodinámicos.

C) Existencia de óxidos iniciales

Aunque la proporción de partículas adicionada (10%vol.) da lugar a una buena distribución, existen en algunas zonas con partículas aglomeradas con una forma característica de media luna (ver figura 3.14.); su aspecto es ocasionado por el método de fabricación del compuesto. Esta dispersión no homogénea del refuerzo en la matriz pudiera ser ocasionada por la formación de una película de óxido de aluminio (Al_2O_3) en el metal fundido, por la velocidad de incorporación y agitación del cerámico. Esto se apoya en la evidencia experimental de las fotos de M.O. con partículas aglomeradas en forma de media luna y la detección de Al y O en el estudio de esta zona realizada por MEB.

Capítulo 3:

Resultados y Discusión

Capítulo 3: Resultados y discusión general

3.1. Introducción

La microestructura de un material compuesto es una propiedad que depende de la historia térmica y mecánica a la que éste sea sometido. Las pruebas mecánicas realizadas en los compuestos Al-SiC revelan que sus propiedades se ven deterioradas principalmente por la baja humectación del refuerzo por la matriz de aluminio. Se ha observado que el Mg produce mejoras en la humectación entre la matriz y el refuerzo en este tipo de compuestos (ver sección 1.2.2.); debido a la similitud química que tiene el Sr y el Mg, en este trabajo se lleva a cabo el estudio metalográfico de la microestructura del compuesto, para observar el efecto del Sr en la humectación del compuesto: aleación Al-7% (en peso) Si con refuerzo de partículas de SiC y con adiciones de Sr.

La caracterización microestructural se efectuó por medio de 6 técnicas según el tipo de información que se quisiera obtener. A continuación se menciona brevemente cada una de ellas así como la importancia de éstas en este estudio. Tanto el principio físico como el tipo de información que puede obtenerse de las técnicas antes mencionadas se detalla en el capítulo 2 de este trabajo.

Un primer análisis que se efectúa en una muestra para caracterización microestructural es el de detección de fases cristalinas por medio de la técnica de *difracción de rayos X*. Esta técnica es útil para detectar la formación de nuevas fases después de elaborado un compuesto, siempre y cuando la proporción en volumen de estas fases sea mayor al 2% (este dato depende del número atómico Z del elemento).

Por medio de la técnica de *Microscopía Óptica (M.O.)* se realiza un estudio que permite observar las características globales de la microestructura tales como: la presencia y morfología de fases visibles con tamaño hasta de 0.1mm, distribución de partículas en la superficie de las muestras, existencia de porosidad, etc. En los resultados obtenidos mediante esta técnica se manifiesta la importancia del uso de microscopía óptica en la identificación cualitativa y global de los cambios en la microestructura de los compuestos estudiados, ocasionados por las adiciones de estroncio.

Por *microscopía de barrido (MEB)* se obtuvieron imágenes a las que se les hicieron análisis de tipo elemental (EDS) alrededor de las fases de interés. La microscopía de barrido tiene la ventaja de proporcionarnos imágenes con mayor profundidad de campo que el de un microscopio óptico, por lo que resulta ser la técnica adecuada para obtener imágenes más definidas de la interfase partícula-matriz. También es posible obtener de esta imagen un análisis elemental ya sea de toda la imagen o de una zona específica de ésta si se utiliza la Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS).

Se realizó el *análisis térmico* de los compuestos con y sin estroncio por medio de dos técnicas: por análisis térmico diferencial, y por curvas de enfriamiento. Este análisis se llevó a cabo para determinar las transiciones de fase asociadas a los elementos en nuestras muestras y en particular para el compuesto con estroncio. De ser posible detectar la temperatura de transformación asociada al estroncio, se obtendría más información sobre la forma en que solidifica nuestro sistema. Adicionalmente se *realizaron ensayos de microdureza* para detectar la presencia de precipitados coherentes en la matriz (ver sección 2.5.).

Finalmente se realizó un estudio de *microscopía de transmisión de electrones* (TEM) a la muestra del compuesto con menor concentración de estroncio, con el fin de observar con más detalle la interfaz partícula-matriz y para buscar alguna fase de estroncio que allí se formara.

3.2. Matriz de Aluminio (A356) y con impurezas de Estroncio.

3.2.1. Morfología de fases

A) Matriz sin estroncio

La microestructura original de la matriz del compuesto (ver sección 1.3.), obtenido por el método de infiltración asistida por agitación (ver sección 2.2.), es un punto de referencia para conocer las características propias de las fases formadas durante su solidificación (ver sección 1.3.3.). Conociendo la morfología de las fases presentes en la matriz se pueden distinguir los posibles efectos que sobre ella pudieran tener las adiciones de estroncio. La importancia de este estudio radica en conocer la microestructura de la matriz de aluminio para compararla con la de la matriz con estroncio; de esta forma se hace posible identificar las modificaciones en la microestructura de la matriz debido a la presencia de Sr, y detectar eventualmente la formación de fases secundarias.

Se observó al M.O. la superficie pulida de una muestra de la aleación A356 colada, y presentó las siguientes características:

1) La presencia de 2 microconstituyentes característicos de la aleación, homogéneamente repartidos en la superficie observada. En la figura 3.1. se presenta una zona representativa de la muestra en donde se aprecian dos fases principalmente: en un primer plano se observa la fase de silicio en su forma acicular (gris oscuro, alargada y discontinua) repartida en toda la fotografía con tamaños de 5 a 15 μm {Si}, esta fase es parte del eutéctico (ver sección 1.3.1.); en un segundo plano se observa la solución sólida que ocupa el resto del espacio de la fotografía (gris claro, continua){alfa}(ver figura 3.1.).

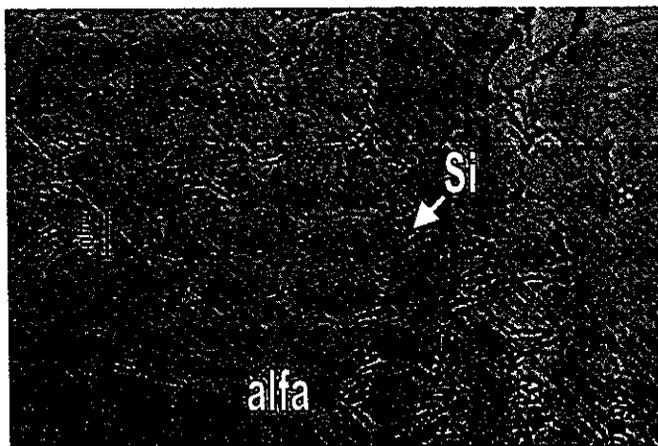


Figura 3.1. Fotografía por M.O. de aleación A356 colada. Microconstituyentes primarios: alfa y eutéctico (alfa + silicio).

2) Se observa que la solidificación de la fase dendrítica es no direccional. En la figura 3.2. se observa una fotografía de la misma muestra con menor aumento que la figura anterior con el fin de que se aprecie la forma de crecimiento de las dendritas. El tamaño de las dendritas puede alcanzar una longitud hasta de $190\ \mu\text{m}$ como la dendrita que se señala en la figura 3.2. La fase de silicio no se puede resolver con este aumento pero hace resaltar los contornos de las dendritas .



Figura 3.2 . Fotografía por M.O. de la aleación A356 colada. Crecimiento no direccional de las dendritas.

3) Se observa la presencia de algunas fases secundarias por análisis metalográfico comparativo. En la figura 3.3. se muestran dos de estas fases que se encuentran con mayor frecuencia en la muestra: una de ellas está ubicada en la parte inferior izquierda de la figura, tiene forma de fibras alargadas y se conoce como la fase CuAl_2 $\{f_s1\}$ con un tamaño de $5\mu\text{m}$ a $20\mu\text{m}$; la otra fase, situada en la parte media del lado derecho de la imagen, tiene forma de escritura china por lo que puede identificarse con la fase alfa $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{Al}_9$ ó la fase $\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{Al}_{12}$ $\{f_s2\}$, en particular, la fase de esta figura mide $5\mu\text{m}$. La presencia de estas fases es común en las aleaciones Al-Si (ver sección 1.4.).

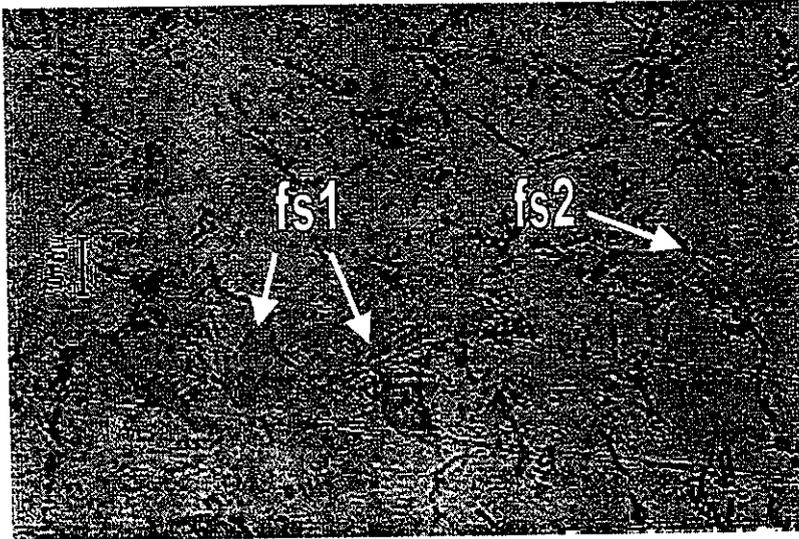


Figura 3.3 . Fotografía por M.O. de la aleación A356 colada. Presencia de fases secundarias: la fase CuAl_2 $\{f_s1\}$ en forma de fibras y la fase alfa $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{Al}_9$ ó $\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{Al}_{12}$ $\{f_s2\}$ con forma de escritura china.

Los resultados de esta parte, respecto a la microestructura de la matriz A356 son que: se obtuvo su perfil interdendrítico y se identificaron los microconstituyentes característicos de la matriz. Estas observaciones servirán como punto de comparación al examinar las muestras de matriz adicionadas con estroncio y las muestras de la matriz reforzada (compuesto).

A continuación se enuncian las modificaciones observadas en la matriz con adición de 0.05% (en peso) Sr con respecto a la microestructura de la matriz sin esta adición.

Se observó al M.O. la superficie pulida de una muestra de la aleación colada A356 + .05% (en peso) Sr, y presentó las siguientes características:

B) Matriz con estroncio

1) Nuevamente se aprecian las dos fases primarias características de la aleación ya antes descritas: la fase α (fase gris claro) {alfa} y la fase eutéctica, formada por matriz alfa y silicio (ver figura 3. 4.). La única diferencia es que la fase de Silicio {Si} presenta una forma globular y su tamaño se reduce considerablemente ($2\mu\text{m}$ ó menos)(ver sección 1.5.). Nótese que el tamaño dendrítico es mayor, con respecto a la matriz sin estroncio, y el silicio se concentra en zonas más pequeñas.

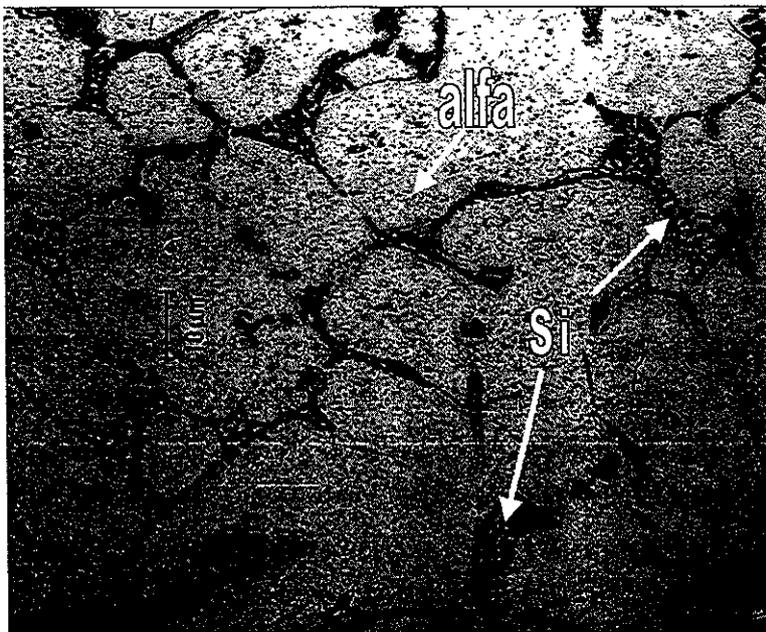


Figura 3.4. Fotografía por M.O. de aleación A356 colada. Microconstituyentes primarios α {alfa} y eutéctico con silicio modificado {Si}.

2) Se observa que la solidificación de la fase dendrítica es no direccional (ver figura 3.5.). Al igual que en la matriz sin estroncio, se observa que el crecimiento de las dendritas es no direccional (comparar con figura 3.2.). Obsérvese que el crecimiento dendrítico es mayor debido al menor tamaño del silicio y a que se concentra en áreas más pequeñas en las zonas interdendríticas.

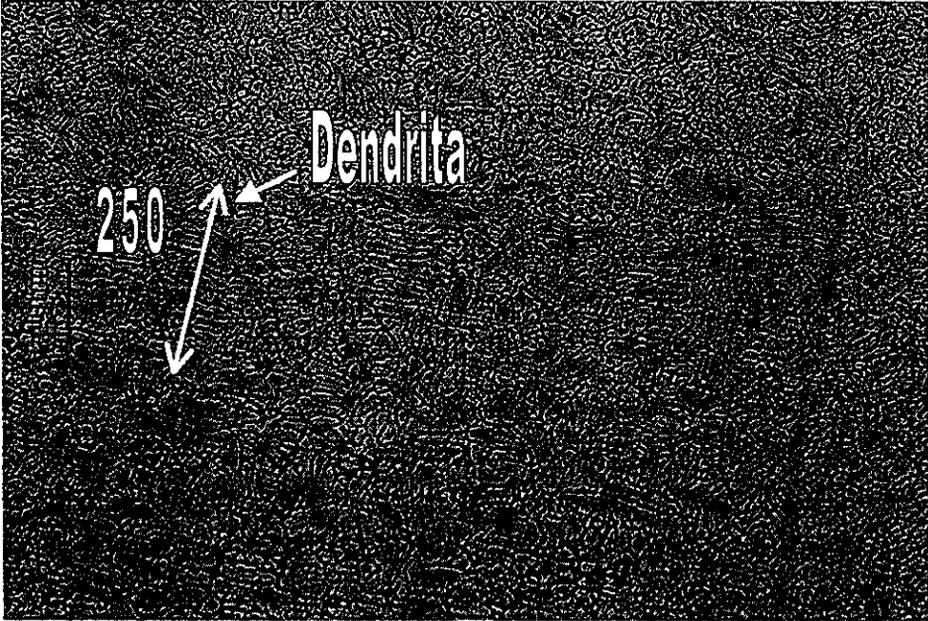


Figura 3.5. Fotografía por M.O. de la aleación A356 colada. Crecimiento no direccional de las dendritas.

3.2.2. Tamaño de grano y DAS

Uno de los efectos conocidos de la adición de algunos aleantes es su efecto de refinación de tamaño de grano. Para evaluar de manera cuantitativa el efecto que tiene el estroncio en la aleación A356 se hizo un estudio comparativo de tamaño de grano. Se tomó como referencia el tamaño para la muestra sin estroncio, el cual se comparará en la discusión con los datos obtenidos para la muestra de la aleación con estroncio (inciso b de esta sección) y del compuesto con estroncio (inciso c de esta sección). Se hizo un histograma de tamaño en muestras con ataque químico tipo tucker (ver sección 2.3.) en su superficie, el cual sirve para revelar los límites de los granos.

A) Matriz sin Sr

Se realizó un muestreo de tamaño de grano en la superficie de la muestra de la aleación A356 con un diámetro de 1.5 cm (ver figura 3.6). El análisis estadístico realizado a los datos dió un promedio de tamaño de 0.26mm^2 con una desviación estándar de 0.10mm^2 . La moda de tamaño está en 0.23mm^2 con 51 datos de 103 mediciones realizadas en total. Como puede apreciarse en la figura 3.6., no fue posible hacer una buena estadística de tamaño debido al número reducido de granos y es por esta razón que la dispersión del tamaño promedio fue de aproximadamente la mitad del promedio.

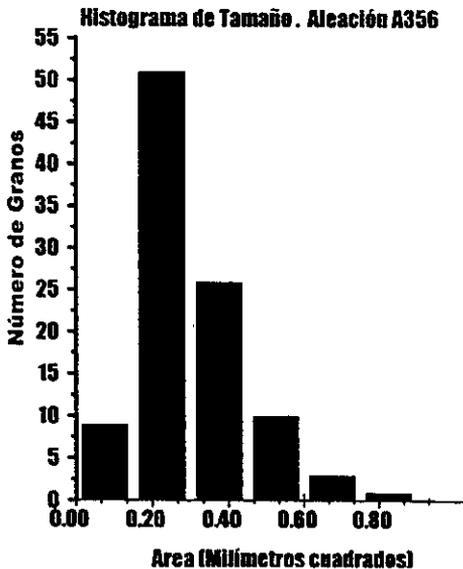


Figura 3.6. Histograma de Tamaño de grano de la muestra de aleación A356 con macroataque (ver sección 2.3.)

En la fotografía de la muestra (ver figura 3.7.) se observa que los granos que están más cerca de la orilla de la superficie {1} tienen forma alargada y su tamaño (0.3cm aproximadamente de largo) es mayor con respecto a los granos ubicados en el centro (0.2cm aproximadamente de diámetro.){2}. Estos granos alargados tienen la particularidad de estar orientados con un extremo hacia la orilla de la superficie y el otro extremo hacia el centro de ésta.

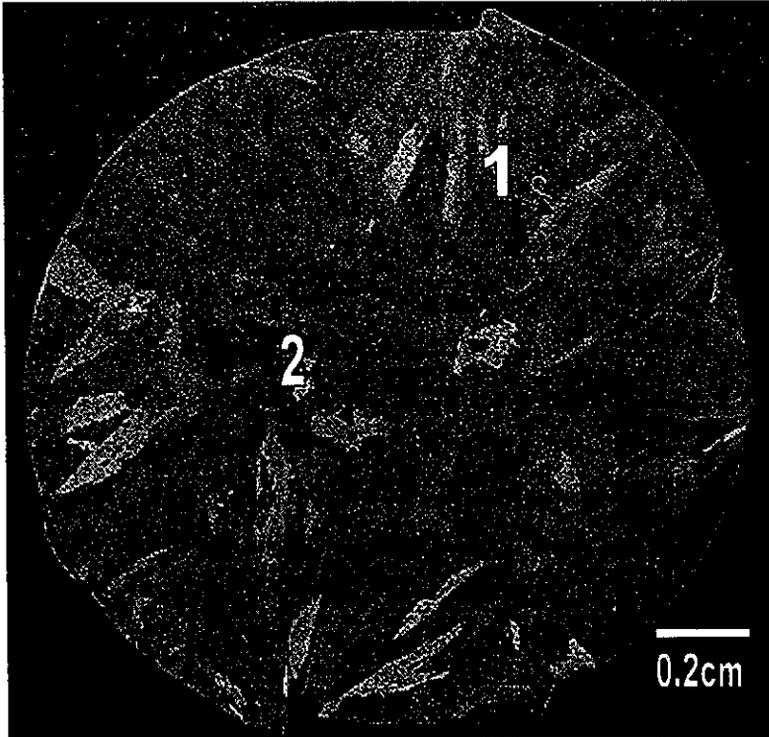


Figura 3.7. Tamaño de grano de la muestra de aleación A356 con macroataque (ver sección 2.3.)

B) Matriz con 0.05% Sr

Se realizó también un muestreo de tamaño de grano en la superficie de la muestra de la aleación A356 + 0.05% (en peso) Sr con diámetro de 1.5 cm (ver figura 3.8.). Del análisis estadístico de los datos se obtuvo un promedio de tamaño de 0.077mm^2 con una desviación estándar de 0.036mm^2 . La moda de tamaño es de 0.077mm^2 con 62 granos de 150 mediciones en total. Como puede apreciarse en la figura 3.8., para esta muestra se obtuvo una mejor estadística debido a que aumentó el número de granos en la superficie y en este caso se obtuvo una dispersión del tamaño promedio de menos de la mitad del promedio.

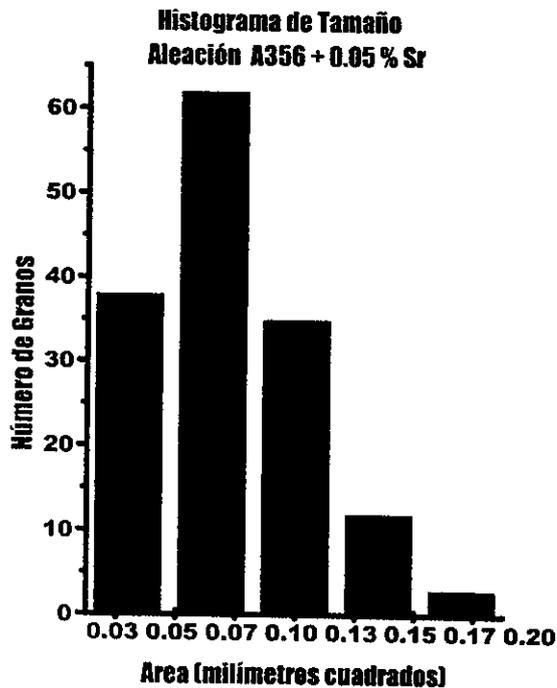


Figura 3.8. Histograma de Tamaño de grano de la muestra de Aleación A356 + 0.05% (en peso) Sr

En la fotografía de la muestra (ver figura 3.9.) se observa que el tamaño de grano es menor para esta muestra en comparación con la de la aleación sin estroncio (ver figura 3.8. en el inciso a de esta sección). En cuanto al tamaño y forma de los granos, resultan ser más homogéneos a lo largo de toda la superficie y además son equiaxiales, es decir, no están orientados en alguna dirección en particular; su forma no está bien definida pero en primera aproximación se podría describir como esférica.

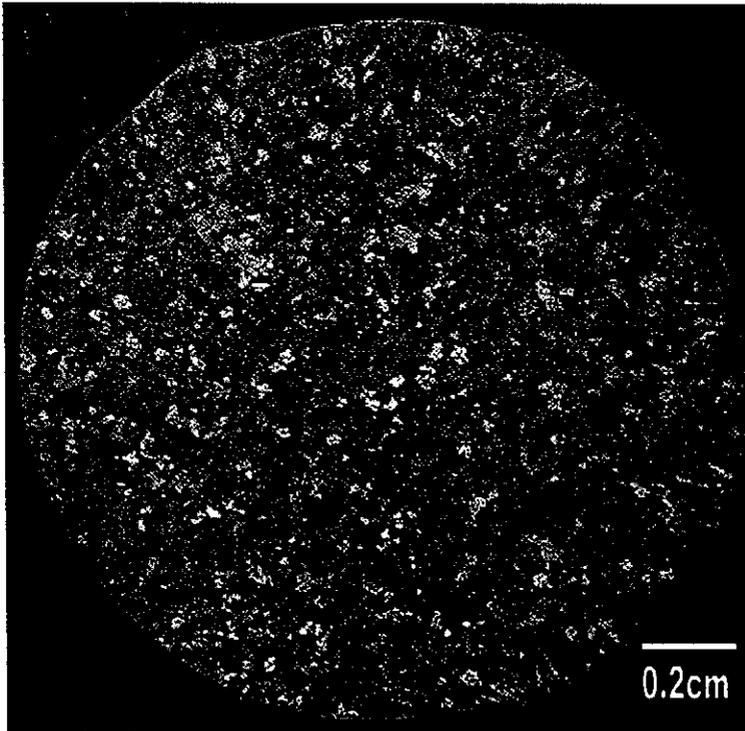


Figura 3.9. Fotografía por M.O. de la aleación A356 + 0.05% (en peso) de estroncio; Tamaño de grano.

En resumen: para la aleación con Sr se observó una disminución del tamaño de grano del 72% con respecto a la aleación sin Sr; esta disminución no resulta ser un refinamiento de grano significativo comparado con el refinamiento que puede causar el titanio (100% con adiciones de 0.1% atómico) ó el boro (1000% con adiciones de 0.1% atómico) en este tipo de aleaciones.

C) Espaciamiento Dendrítico (DAS)

En este caso no se detectó ninguna diferencia entre la matriz con y sin estroncio. Para evaluar de manera cualitativa la incorporación de las partículas en el refuerzo, se usó como parámetro de referencia el espaciamiento interdendrítico (ver sección 1.4.2.), se tomaron imágenes en el MEB (ver sección 2.3.3.) de partes representativas de las siguientes muestras: aleación A356 + 0.05% (en peso) Sr, compuesto A356+ 10%vol.SiC(p) (ver sección 3.1.2.4.), compuesto A356 + 10%vol.SiC(p) + 0.05% (en peso) Sr, y compuesto A356 + 10%vol.SiC(p) + 1% (en peso) Sr (ver sección 3.2.4.).

Como se verá más adelante en los resultados, se observó una compatibilidad con el modelo propuesto por Surappa (ver sección 1.4.2.) en cuanto a la dependencia del atrapamiento de las partículas en el compuesto con el DAS (parámetro de la velocidad de enfriamiento del material). Los valores reportados de espaciamiento interdendrítico en relación al tamaño de partícula, permiten esperar una buena distribución de partículas dentro de la matriz.

En esta sección se reportan los resultados obtenidos para la muestra de la aleación A356 + 0.05% (en peso) de estroncio cuya relación con las demás muestras se presenta en la discusión. Para revelar las dendritas en estas muestras se atacó químicamente la superficie con reactivo tipo tucker (ver sección 2.3.).

Se tomó una imagen de una zona representativa de la muestra en donde se delinean las dendritas. En la figura 3.10. se aprecia la forma y tamaño aproximado de las dendritas (150 a 200 μm) {dendrita} que cubren casi la totalidad de la superficie. El crecimiento de las dendritas no tiene alguna orientación preferencial y sus bordes son distinguibles por la morfología característica del silicio modificado (ver figura 3.5.). En cuanto al espaciamiento interdendrítico (DAS), definido como la distancia entre las partes medias de dos brazos secundarios de a dendrita {DAS} (ver sección 1.4.), es aproximadamente de 20 μm .

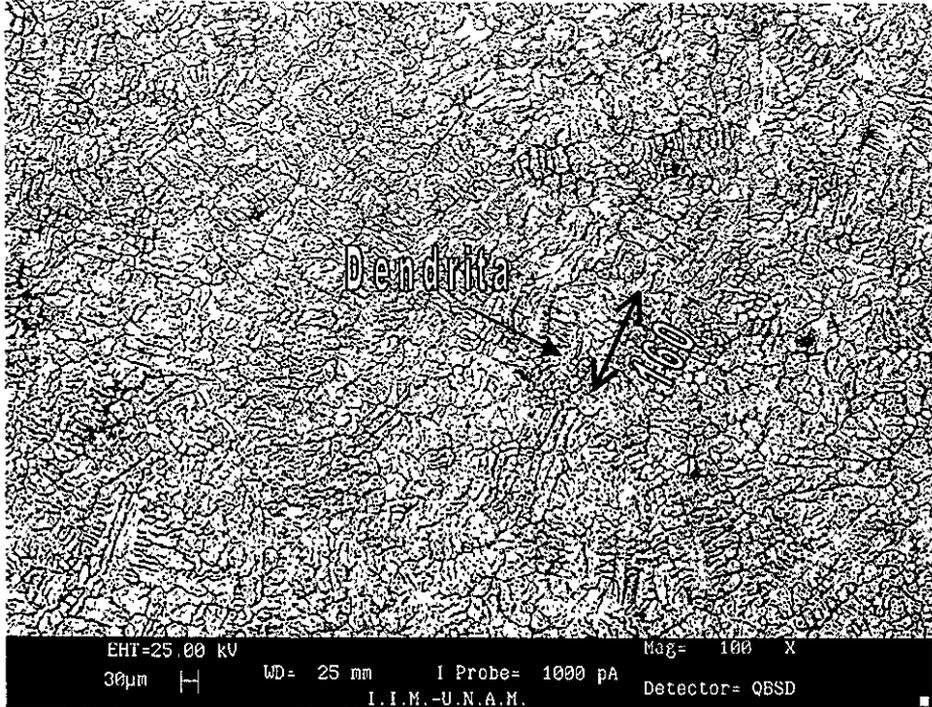


Figura 3.10. Muestra de aleación A356+ 0.05% (en peso) Sr. Con macroataque.

3.2.3. Análisis Térmico

Dado que las transformaciones de fase del sistema Al-Si son ampliamente conocidas, únicamente se llevarán a cabo las calorimetrías en el sistema con estroncio. Este estudio se efectuó con el fin de detectar las transformaciones de las fases de Sr en el compuesto con 1% (en peso) de estroncio. Se realizó el análisis térmico de las muestras: A356 + 1% (en peso) Sr y compuesto A356 + 10% vol. SiC(p). Los resultados correspondientes a la muestra sin refuerzo se presentan en esta sección mientras que los resultados de la muestra con refuerzo se presentan en la sección 3.2.5. Se calentaron las muestras hasta 750° C y se graficaron las curvas de enfriamiento correspondientes hasta los 520° C (la descripción de la técnica se detalla en el capítulo 2 de este trabajo).

Aleación A356 + 1% (en peso) Sr: Se observan en la figura 3.11. dos transformaciones en la curva de enfriamiento de esta muestra, una en 622.4 ° C y la otra en 571.5 ° C. En la primera transformación se observa una recalcancia pequeña de 2 ° C y la temperatura de transformación es de 7° C mayor respecto a la transformación líquidus (ver tabla 3.1.) en el diagrama de fase binario (ver sección 1.3.). La segunda transformación no presenta una recalcancia apreciable y se observa una diferencia de 6 ° C por debajo de la temperatura eutéctica (ver tabla 3.1.) referida en el diagrama binario Al-Si (ver inciso a de la sección 1.3.2).

Las diferencias observadas entre las temperaturas reportadas en el binario y las obtenidas al pasar al ternario son comunes y entran dentro de los límites de lo esperado.

Transformación	Tipo	Temperatura (ref.*)	Temperatura (Exp.**)
L → α +L (cruce de la curva de liquidus)		615 ° C	622.4 ° C
L → Al + Si	<i>eutéctico</i>	577 ° C	571.75 ° C

*ref.= diagrama de fase binario Al-Si, Exp.** = experimental del sistema Al-Si-Sr.

Tabla 3.1. Asociación de transformaciones de fase de la aleación A356 + 1% (en peso) de estroncio con respecto a las transformaciones del diagrama Al-Si.

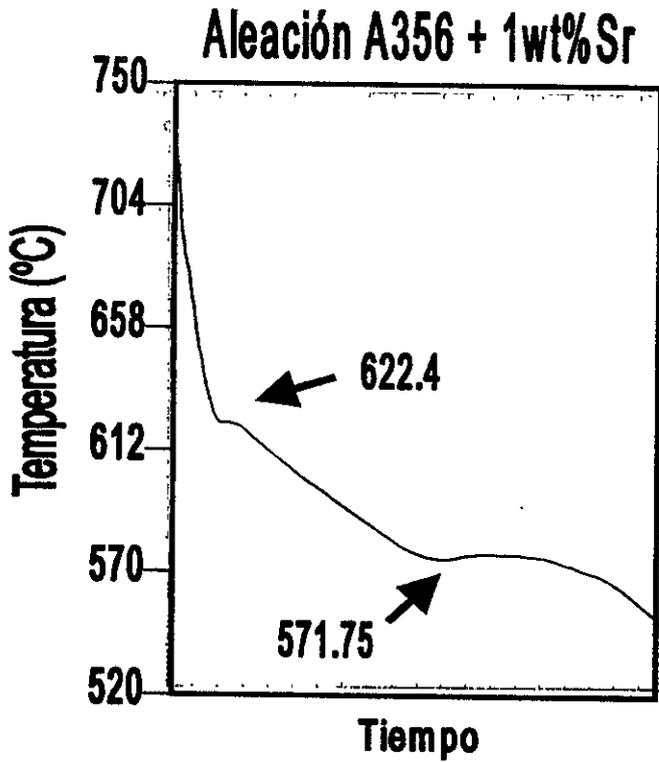


Figura 3.11. Curva de enfriamiento de la aleación A356 + 1% (en peso) Sr. Se detectan las transformaciones liquidus y eutéctico del binario Al-Si.

3.3. Compuesto: Matriz con refuerzo.

3.3.1. Identificación de fases cristalinas

La difracción de rayos X es una técnica que nos permite detectar las fases cristalinas presentes en las muestras. La relevancia del uso de esta técnica para nuestro estudio está en detectar las fases con estructura cristalina que se forman antes y después de la elaboración del compuesto; con esto se puede tener un control en la detección de las nuevas fases que pudieran formarse como resultado de las adiciones de estroncio durante su elaboración.

Se procedió a analizar la muestra del compuesto A356+ 10%vol.SiC(p) para tener un punto de referencia en cuanto a las fases presentes al comparar el difractograma con los de las muestras del compuesto con adiciones de Sr.

En dicho espectro (ver figura 3.12.) se evidencian los picos característicos de este material asociados a los siguientes elementos: Al, y Si. (ver tabla 3. 2.)

Elemento	Angulo (2 theta)	Distancia (Angstroms)	Plano (hkl)	Intensidad	Ficha ICPOD
Al	38.47	2.33	1 1 1	100	4- 787
	44.73	2.02	2 0 0	47	
	65.13	1.43	2 2 0	22	
	78.22	1.22	3 1 1	24	
Si	28.42	3.135	1 1 1	100	27- 1402
	47.3	1.92	2 2 0	55	
	56.12	1.63	3 1 1	30	

Tabla 3.2. Planos de Difracción de fases presentes. Muestra: aleación A356 +10 % vol. de SiCp.

En la figura 3.12. se observan los primeros cuatro picos más intensos correspondientes al aluminio {Al} y los primeros tres picos del silicio {Si}. Cabe mencionar que en las aleaciones utilizadas el componente aleante presente en mayor concentración es el silicio. Los picos correspondientes al SiC se ubican en la posición $2\theta = 34.75$ (100%) y 38.15 (94%) y no son visibles a esta escala.

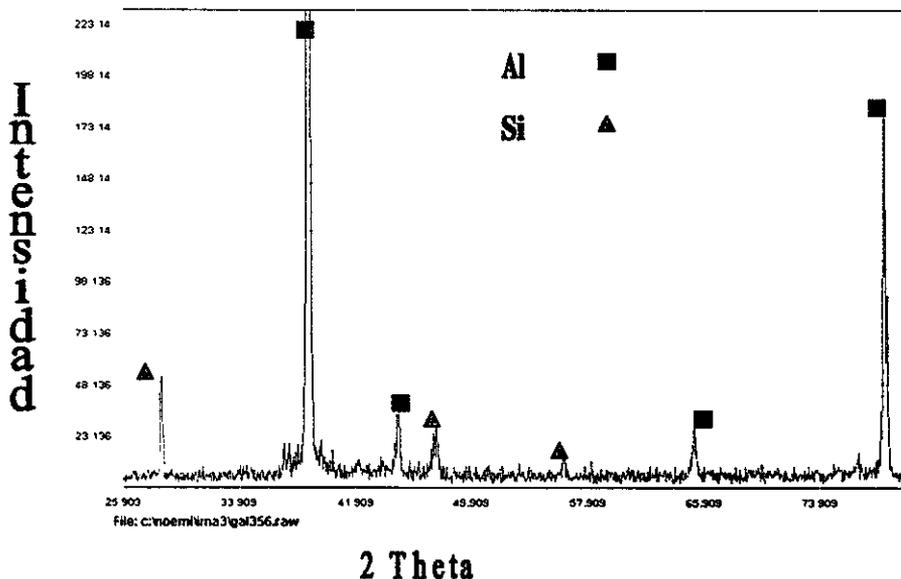


Figura 3.12. Difractograma de Rayos X Fases presentes en el compuesto: aleación A356 + 10%vol.SiCp.

A partir de estos resultados, se puede afirmar que no existen otras fases cristalinas en el compuesto aparte de las ya reportadas. Las cantidades de óxido en la muestra no son detectables por esta técnica (concentraciones menores al 5%).

3.3.2. Morfología de fases y DAS.

A) Observación por M.O. Distribución de partículas

El compuesto elaborado por el método de infiltración líquida, asistida por agitación, sin adiciones de Sr nos permite observar los efectos del refuerzo sobre la microestructura original de la matriz y sirve para diferenciar la microestructura obtenida con los compuestos con Sr.

Se observó al M.O. la superficie pulida de una muestra de la aleación colada A356 + 10%vol..SiC(p), y presentó las siguientes características:

Un factor importante en la fabricación de los compuestos de matriz metálica es la forma en que se distribuye el refuerzo en la matriz, que en este caso está en forma de partículas. La figura 3.13. es una zona representativa de la muestra en donde se observa que, mientras en algunas zonas hay buena distribución de partículas de SiC {1}, en otras existen zonas de aglomeración de partículas {2}, y en otras más las partículas aglomeradas fueron arrancadas durante el proceso de abrasión {3} debido a la poca o nula cohesión entre ellas. Con ello se advierte que el criterio de espaciamiento interdendrítico no es garantía absoluta de la buena distribución de partículas en la matriz.

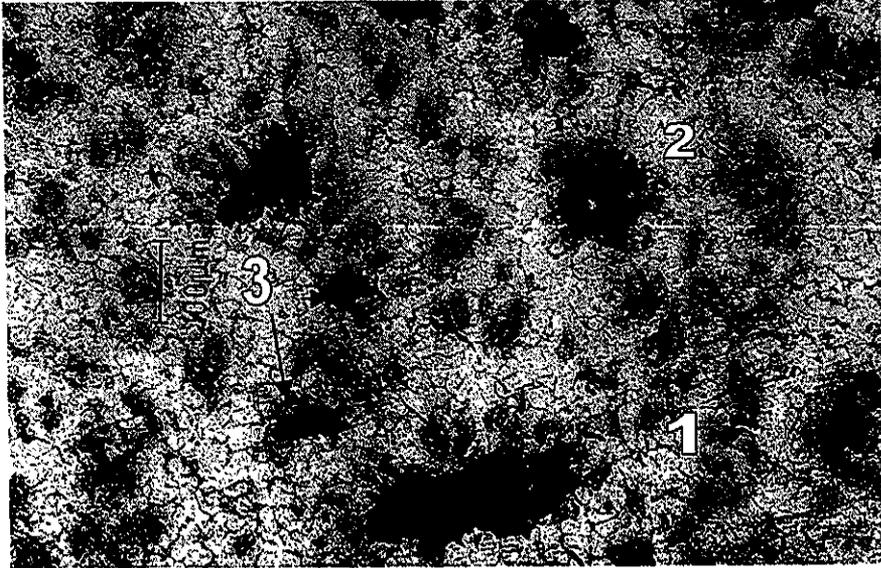


Figura 3.13. Incorporación de partículas en la matriz.

2) Una particularidad en este compuesto como se aprecia en la figura 3.14. en cuanto a la distribución de partículas es que, en algunas zonas, éstas se distribuyen en forma de media luna {media luna}. Esta particularidad se presenta principalmente en la zona central de la muestra , y el radio promedio de la media luna es de $250\mu\text{m}$. Como se vió en la sección 2.8. este efecto se debe a un atrapamiento de partículas por una capa de Al_2O_3 . La forma de las partículas es consecuencia de la agitación a la cual es sometida la matriz.

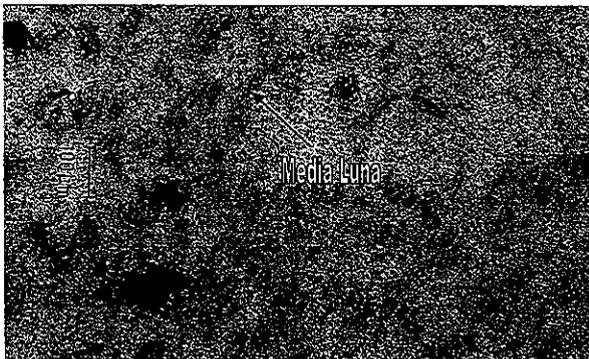


Figura 3.14. Aglomeración de partículas en forma de media luna

3) Esta forma de media luna también se observa en las zonas donde las partículas fueron arrancadas durante el proceso de abrasión. En la figura 3.15. se pueden observar partículas tanto en la orilla {1} como en el interior {2} de la media luna. Estos huecos dejados por las partículas son ubicados con más frecuencia en la zona periférica de la superficie observada.

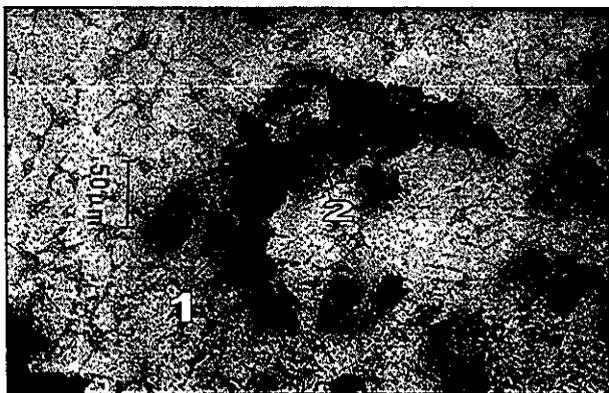


Figura 3.15. Detalle de media luna mostrando desprendimiento de partículas.

B) Observación por M.E.B. Composición de Microconstituyentes

Una vez identificadas las características principales de las muestras por microscopía óptica, se procede a analizar con mayor detalle las zonas de interés de cada muestra por microscopía de barrido. Como se dijo en la sección 3.1. esta técnica resulta particularmente útil para obtener imágenes de zonas interfaciales de las cuales se obtienen análisis elementales (EDS) de zonas específicas.

1) Fases primarias. Se observó una muestra del compuesto A356 + 10%vol.SiC(p) de la cual se obtuvo una imagen con las siguientes características: De la figura 3.16. se observan, en la zona diagonal de arriba hacia abajo, algunas partículas de SiC en un tono gris oscuro {1}, y la fase acicular de silicio ubicada en las zonas interdendríticas con un gris más claro que la solución sólida {2} y la solución sólida α (zona gris oscuro repartida en toda la imagen de forma continua {3}).

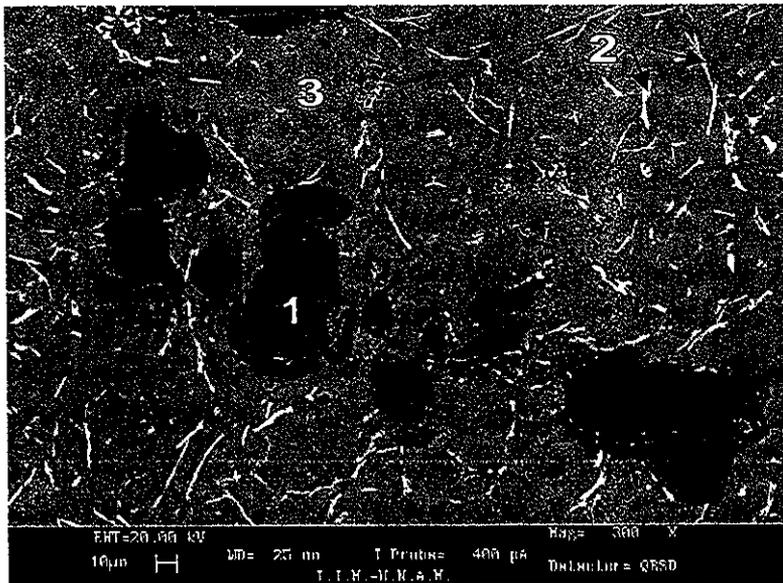


Figura 3.16. Imagen con MEB en modo de electrones retrodispersados. Microestructura del compuesto sin estroncio.

La identificación de estas fases se realizó por análisis elemental. En la zona de las partículas (figura 3.17.) se detectaron Al, Si y C, y en la zona dendrítica se detectaron Al y Si (figura 3.18.)

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

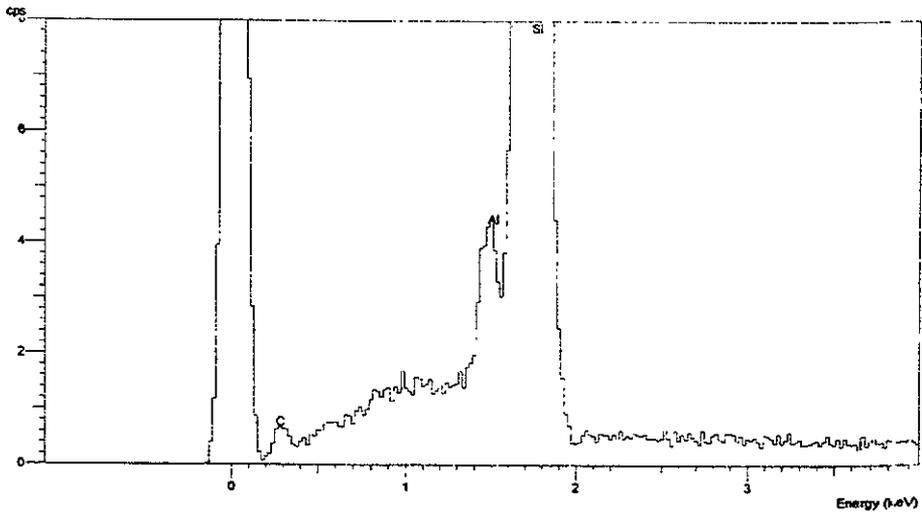


Figura 3.17. (EDS) Análisis puntual sobre una partícula de SiC: Al, Si y C. correspondiente a la zona {1}.

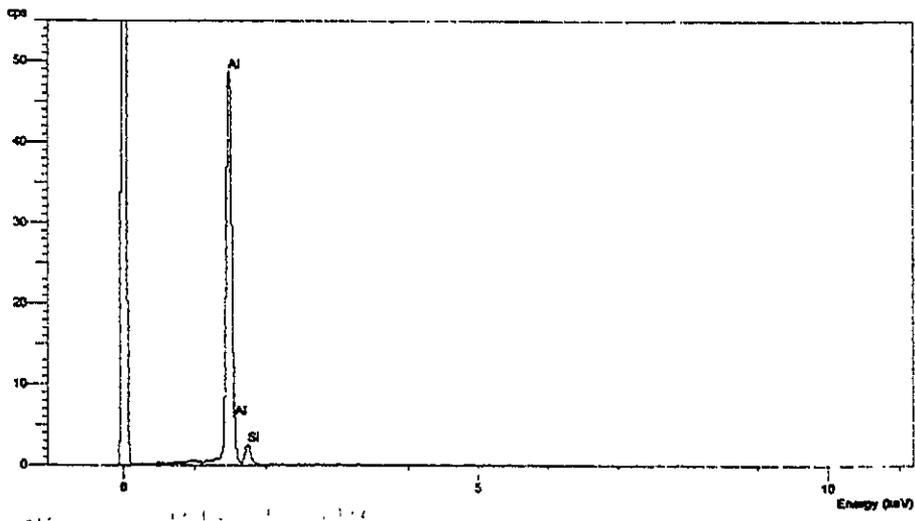


Figura 3.18. Análisis elemental de la imagen anterior puntual sobre la dendrita (EDS): Al y Si. correspondiente a la zona {2} y {3}.

2) Fases secundarias. De forma complementaria y con el fin de determinar la composición de algunas fases secundarias, se obtuvo una imagen de la fase comúnmente llamada de "script chino" (ver figura 3.19.) y se realizó un análisis puntual sobre esta zona, obteniéndose los siguientes elementos: Al, Si, Fe, Mn, Cu. De acuerdo con la morfología de las fases comúnmente encontradas en las aleaciones de aluminio (ver sección 1.4.) se identifica esta fase con alguna fase del sistema Al-Fe-Si (ver figura 3.20.) y probablemente dentro del área abarcada por el EDS se detectó también CuAl_2 .

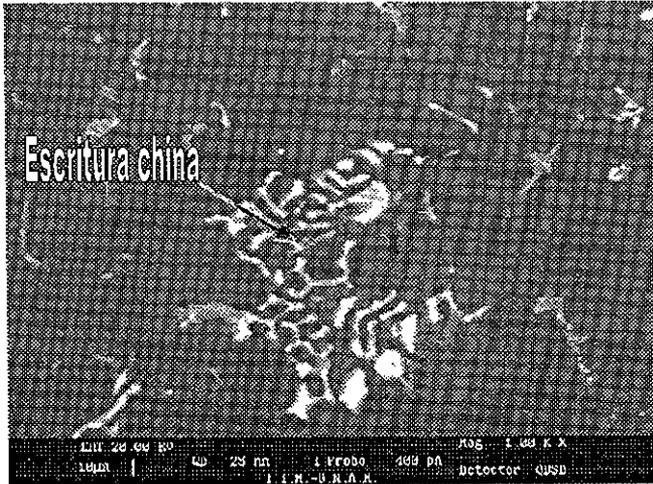


Figura 3.19. Imagen de SEM fase secundaria script chino.

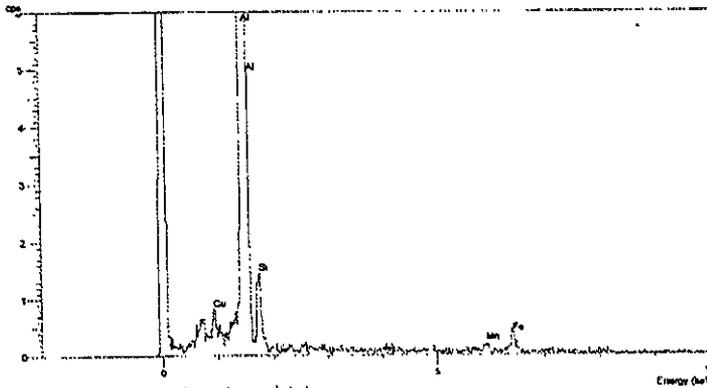


Figura 3.20. (EDS) Análisis puntual sobre la fase de "escritura china": Al, Si, Cu, Mn, Fe.

La presencia de estas fases es inevitable cuando se parte de aleaciones de aluminio industriales, su efecto sobre la humectabilidad del SiC es supuesta marginal.

3) Espaciamiento Interdendrítico. Con el fin de apreciar la relación que existe entre el DAS y la incorporación de las partículas en el compuesto A356 + 10%vol.SiCp se tomó una imagen de una zona representativa de la muestra en donde se delinean las dendritas alternadas con las partículas de SiC. En la figura 3.21., comparada con la imagen de la muestra de la aleación con 0.05%Sr (ver figura 3.10.), se aprecia que la forma de las dendritas ya no es tan uniforme y se observa que las partículas quedaron atrapadas durante el crecimiento de las dendritas {1}. En cuanto al tamaño aproximado del DAS (15 μm) se observa que es menor respecto al tamaño de partícula (38 μm) y se observan además algunas zonas con aglomeración circular de partículas {2}.

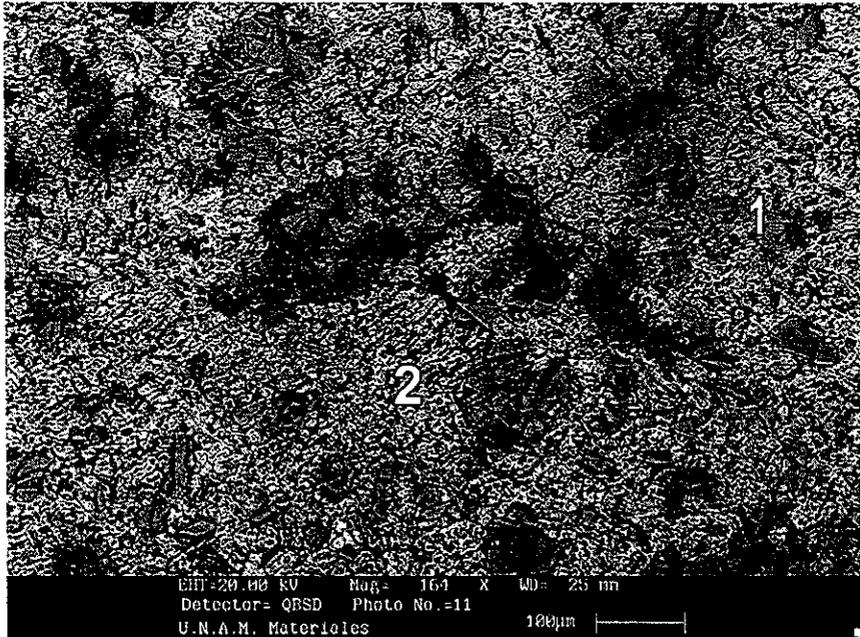


Figura 3.21. Muestra de compuesto A356 + 10vol.% SiCp; Características de la muestra: 1) atrapamiento de las partículas de SiC por las dendritas., 2) aglomeración circular de partículas de SiC.

3.3.3. Curvas de enfriamiento.

Como parte del estudio térmico comparativo descrito en la sección 3.2.3. se graficó la curva de enfriamiento para el compuesto sin estroncio. En la figura 3.23. se observan dos transformaciones, una en 616°C y la otra en 569°C. Se les asocian los mismos tipos de transformación que para la aleación con estroncio (ver tabla 3.4.) pero haciendo notar que la primera transformación es 1°C mayor que la transformación líquidus, y la segunda transformación es 8°C menor que la temperatura eutéctica.

Tabla 3.3. Asociación de transformaciones de fase del compuesto sin estroncio.

Transformación	Tipo	Temperatura (ref.*)	Temperatura (Medida)
L → α (cruce de la curva de líquidus)		615 ° C	616.6 ° C
L → Al + Si	<i>eutéctico</i>	577 ° C	569.0 ° C

*ref. = referida en la literatura (transformaciones de la aleación A356)

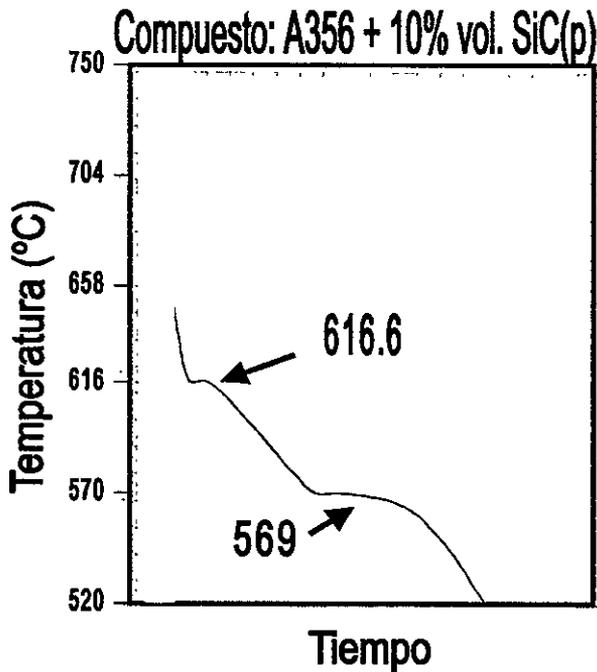


Figura 3.22. Curva de enfriamiento del compuesto: A356 + 10%vol. SiC(p). Se detectan las mismas dos transformaciones que para la aleación sin partículas y con adición de estroncio.

Si se comparan los resultados obtenidos en las curvas de enfriamiento para la aleación con 1%Sr (ver sección 3.2.3.) y para el compuesto sin estroncio, se observa que en ambos estudios hubo dos transformaciones. La primera corresponde a la transformación del líquido a la solución sólida α y la segunda corresponde a la transformación eutéctica Al-Si; los datos experimentales de uno y otro estudio no difieren mucho entre sí.

3.4. Compuesto adicionado con estroncio (Sr)

3.4.1. Ubicación de las fases de Sr

Los compuestos con adiciones de 0.05% (en peso) de Sr y de 1% (en peso) de Sr respectivamente presentan cambios apreciables con respecto al compuesto sin estas adiciones. Por medio de la microscopía óptica es posible observar el efecto global del Sr sobre el compuesto, ubicar las fases secundarias formadas como consecuencia de esta adición y observar su morfología.

Se sabe que el Sr es un buen modificador de la fase de Si en el eutéctico de las aleaciones Al-Si. En este estudio se pretende, además de observar esta modificación en la matriz, averiguar cómo se comporta el estroncio con respecto a las partículas, saber si las fases predichas en el diagrama de fase Al-Si-Sr se observan en estos compuestos, y saber si este efecto es homogéneo sobre las superficies observadas.

A) Compuesto adicionado con 0.05% en peso de estroncio

1) En la figura 3.23. se muestra una zona representativa en donde se observa que las partículas están mejor distribuidas que en el compuesto sin estroncio y se ubican en las zonas interdendríticas junto con la fase de silicio modificado. En general las partículas presentan dos características principales respecto a las dendritas de la matriz: 1) están rodeadas parcial ó totalmente por las dendritas {1}, o bien, 2) se encuentran rodeadas por la fase de silicio principalmente (zonas oscurecidas por el ataque químico) {2}.

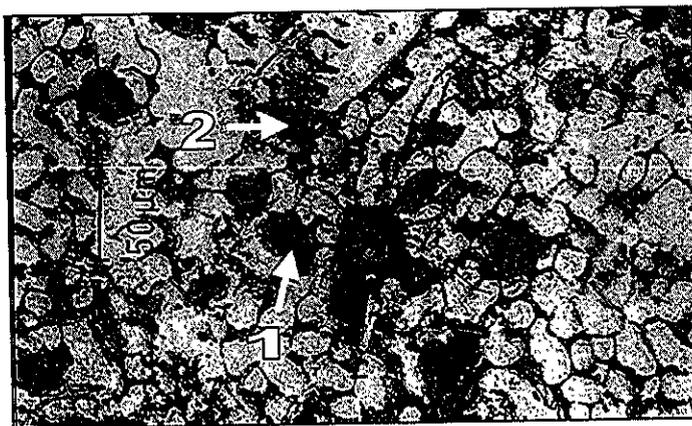


Figura 3.23. Fotografía de M.O. Compuesto con AlSi5Mg + 10%vol. SiC + .05% (en peso)Sr con ataque keller en su superficie por 30 segundos. {1} partículas rodeadas ya sea por el silicio o por dendritas y {2} partículas ubicadas en zonas interdendríticas.

2) Con el fin de observar mejor la distribución de partículas se tomó una fotografía con mayor aumento que la imagen anterior. En esta figura, se observa que las partículas están significativamente mejor distribuidas en la superficie y hay menos aglomeración respecto al compuesto sin estroncio {1}(ver figura 3.24.). Sin embargo persiste la aglomeración de partículas{2}, cuya ubicación respecto a las partículas arrancadas sucede alrededor de éstas{3}; esta característica se observó con mayor frecuencia en este compuesto que en el compuesto sin estroncio. En las zonas donde no se observa aglomeración de partículas se puede distinguir el contorno de las partículas y de la matriz{1}.

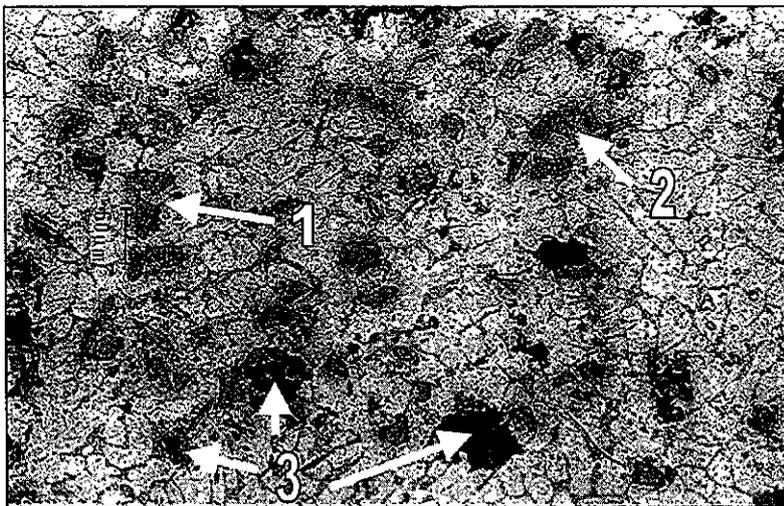


Figura 3.24. Fotografía de M.O. Compuesto con A356 + 10%vol. SiC + 0.05% (en peso)Sr. 1)Buena distribución de partículas, 2) Poca aglomeración de partículas, 3) Zonas de partículas arrancadas.

En el compuesto con 0.05%Sr se observa una mejora apreciable en la distribución de las partículas y una disminución en la porosidad. En el compuesto con 1%Sr se observa nuevamente porosidad y aglomeración de partículas equiparables al compuesto sin Sr y la formación de una nueva fase rectangular; se comprueba entonces que la adición excesiva de Sr no tiene el mismo efecto sobre el compuesto que cuando se adiciona en pequeñas cantidades.

B) Compuesto adicionado con 1% en peso de estroncio

Se observó al M.O. la superficie pulida de una muestra de la aleación colada A356 + 10%vol.SiC(p) + 1% (en peso)Sr, y presentó las siguientes características:

1) Fases primarias. Se observa una microestructura similar al compuesto con 0.05% (en peso) Sr con una diferencia notable: hay una fase diferente a las antes observadas, ubicada preferencialmente alrededor de las partículas pero sin rodearlas por completo, tiene un tamaño que oscila entre 10 y 20 micras y su color es casi negro respecto a los demás componentes {1}; se atribuye la aparición de esta nueva fase al estroncio debido a que ésta es la única diferencia respecto a las demás muestras. Tanto por el tamaño como por la morfología de esta fase fue posible su observación al microscopio óptico. Como se puede apreciar en la figura 3.25., el contorno de las partículas no es claramente visible a altos aumentos debido a la poca profundidad de campo que puede obtenerse en el microscopio óptico (ver sección 2.3.) , debido a lo cual se verá un estudio más detallado de este compuesto por microscopía de barrido (ver sección 3.4.2) posteriormente.



Figura 3.25. Compuesto con A356 + 10%vol.SiC + 1% (en peso)Sr: 1) fase de Sr preferencialmente ubicado en la interfase partícula -matriz.

2) Fases secundarias. Además de esta diferencia, no se encontró alguna otra que no se hubiera observado ya para las demás muestras. En la figura 3.26. se muestra una zona con fases secundarias en la muestra del compuesto con 1% (en peso) de estroncio. Su aparición en la muestra es indistinta y más ó menos frecuente. Se encuentran principalmente dos fases con distinta morfología: una de ellas tiene una morfología que generalmente es descrita como “escritura china” con un largo aproximado de 20 micras {1}, y la otra es casi hexagonal y mide aproximadamente 10 micras de ancho {2}. En esta figura también se puede apreciar la fase de silicio modificado que se ubica en las zonas interdendríticas {3}.

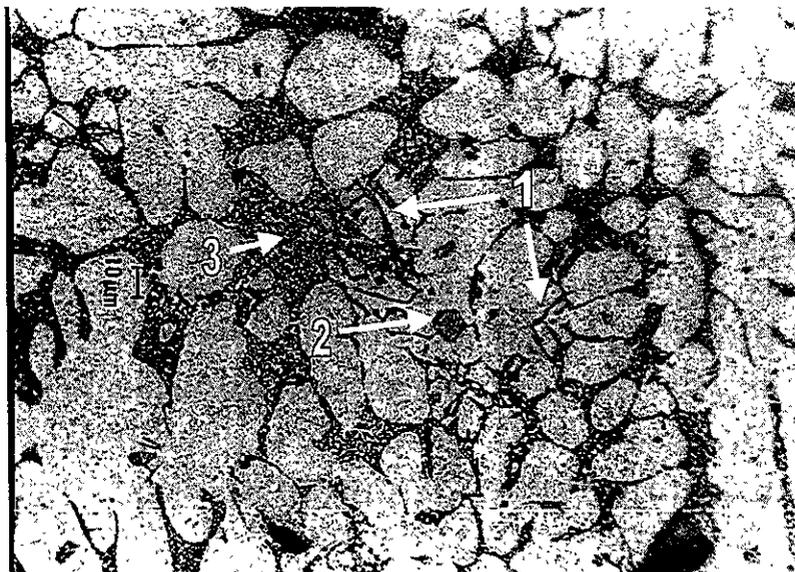


Figura 3.26. Foto de M.O. del compuesto A356+ 10%vol.SiC(p)+ 1% (en peso)Sr. Mismas fases secundarias que en las demás muestras. 1) fase de script en zona interdendrítica, 2) fase globular, 3) silicio modificado.

3.4.2. Morfología de las fases de Sr

A) Compuesto adicionado con 0.05% en peso de estroncio.

Una vez detectada la presencia del Sr en el compuesto por difracción de Rayos X e identificada la ubicación y morfología de la fase atribuible al Sr en el estudio metalográfico se procede a ubicar con mayor precisión dicha fase y a realizar un análisis elemental sobre ésta para determinar su composición.

Se observó una muestra del compuesto con 0.05% (en peso) Sr y se hizo un acercamiento a las partículas para observar la interfase partícula matriz. En la figura 3.27. se puede ver, gracias a la profundidad de campo que se obtiene con esta técnica, que las partículas están perfectamente delimitadas {1} y que no se forma ninguna fase de estroncio alrededor de ellas {2}.

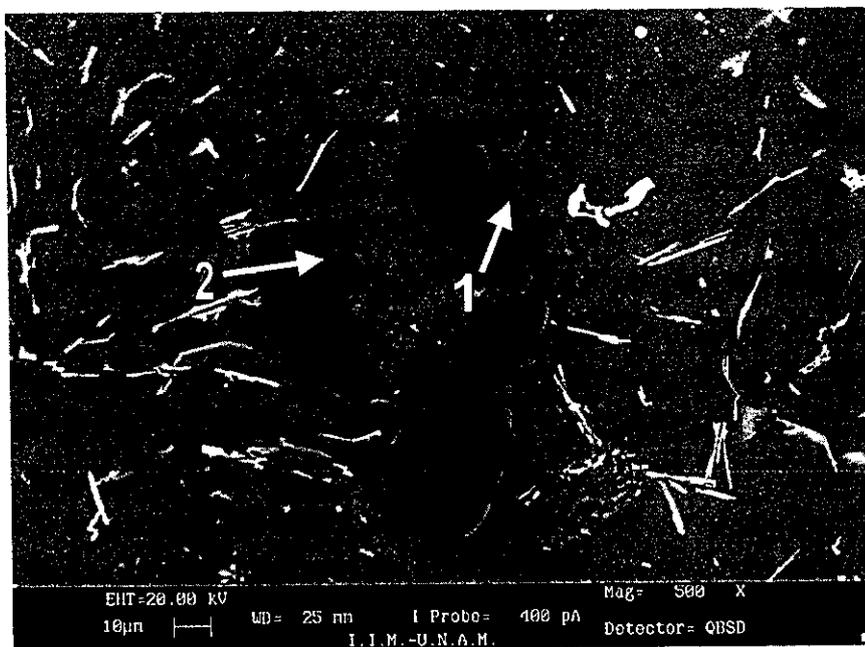


Figura 3.27. Imagen de SEM. Muestra del compuesto con 0.05% (en peso) Sr. 1) No se observa fase de Sr ubicada alrededor de las partículas, 2) se delinea bien el contorno de las partículas.

B) Compuesto adicionado con 1% en peso de estroncio

1) Se observó al microscopio de barrido la muestra del compuesto A356 + 10%vol.SiC(p)+1% (en peso)Sr de la cual se obtuvo una imagen con las siguientes características: de forma similar al compuesto sin estroncio, pueden observarse las partículas {1}, la solución sólida α {2}, y el silicio modificado {3}. Pero la diferencia notable que puede apreciarse en la ver figura 3.28. es la presencia de una fase rectangular de un gris claro que se ubica preferencialmente alrededor de las partículas {4}.

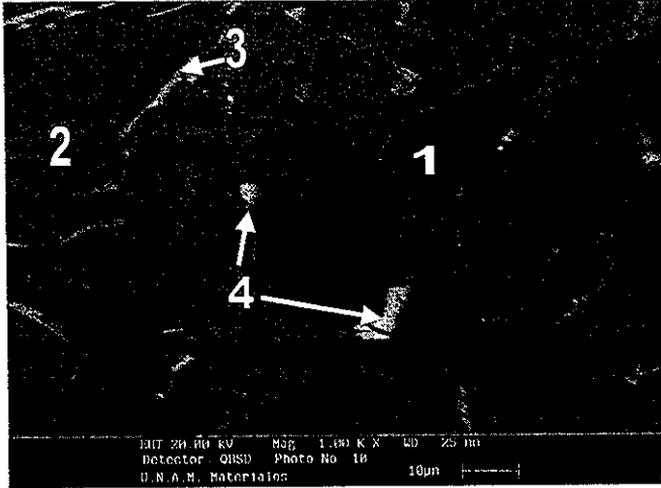


Figura 3.28. Imagen al MEB del compuesto con 1% (en peso)Sr , 1)partícula de SiC, 2) solución sólida α , 3) silicio, 4) fase de Sr alrededor de las partículas.

Se realizó el análisis correspondiente a la figura 3.29. En la zona 4 que confirmó la presencia de Sr en esta zona. En dicha zona se detectaron: Al, Si, Sr, O.

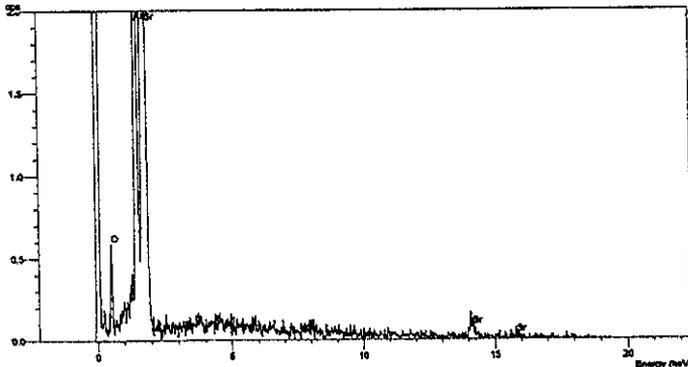


Figura 3. 29. Espectroscopia de la zona cercana a la fase rectangular del Compuesto con 1% (en peso)Sr (EDS).Se detectó Al,Sr, y O.

2) Con el fin de confirmar este resultado se realizó un mapeo por Rayos X y se procedió a rastrear la presencia de Sr en esta zona por medio de un mapeo específico de estroncio alrededor de la partícula. El Mapeo por Rayos X realizado sobre esta fase detectó abundancia de Sr alrededor de las partículas de SiC {SiC} (ver figura 3.30.). En la fotografía tomada de este mapeo se puede apreciar que los puntos blancos {Sr}, que indican la presencia de Sr, dibujan el contorno y rellenan la zona de la fase rectangular.

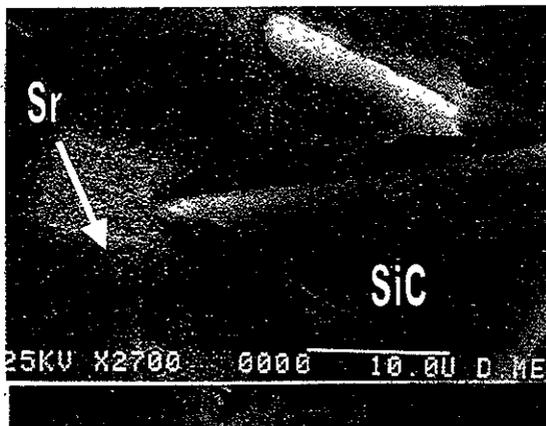


Figura 3.30. Mapeo por RX de la partícula rodeada de la fase de Sr.

Como complemento de este estudio, se realizó un análisis cualitativo (ver figura 3.31.) que reveló la presencia de Al, Si, Sr, Fe y Cu.

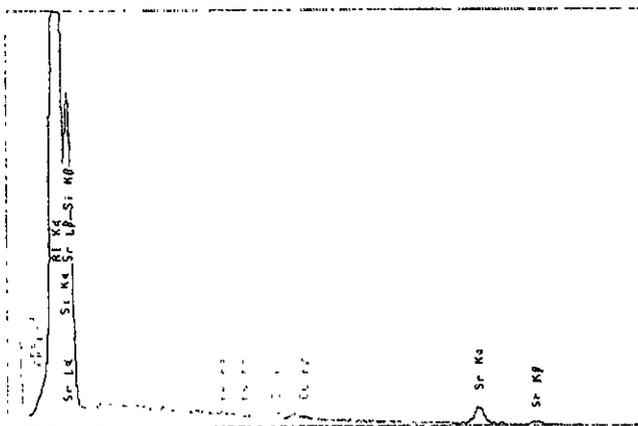


Figura 3.31. EDS cualitativo de las fases presentes en el compuesto.

3.4.3. Composición de las fases de Sr

A) Compuesto con 0.05% (en peso) Sr

Una vez identificadas las fases cristalinas detectables por difracción de rayos X (sección 3.3.1.) para el compuesto sin estroncio, se realizó el estudio para la muestra del compuesto con 0.05% (en peso)Sr. Por medio de esta técnica se detectaron los siguientes elementos del compuesto: Al, Si.(ver figura 3.32. y tabla 3.4.).

Elemento	Angulo (2 Theta)	Distancia (Angstroms)	Plano (hkl)	Intensidad (ficha JCPDS)
Al	38.47	2.33	1 1 1	100
	44.73	2.02	2 0 0	47
	65.13	1.43	2 2 0	22
	78.22	1.22	3 1 1	24
Si	28.42	3.13	1 1 1	100
	47.3	1.92	2 2 0	55
	56.12	1.63	3 1 1	30

Tabla 3.4. Planos de Difracción de fases presentes. Muestra: Aleación A356 +10%vol.SiC(p) + 0.05% (en peso)Sr.

En la figura 3.32. se observan los cuatro primeros picos del Aluminio {Al} y los tres primeros picos del Si {Si} al igual que para la muestra sin estroncio. La búsqueda de la fase Al_4Sr , expuesto en la secuencia de la figura 3.33. no parece confirmar la presencia de esta fase. Un análisis similar permite también excluir la fase Al_2Si_2Sr .

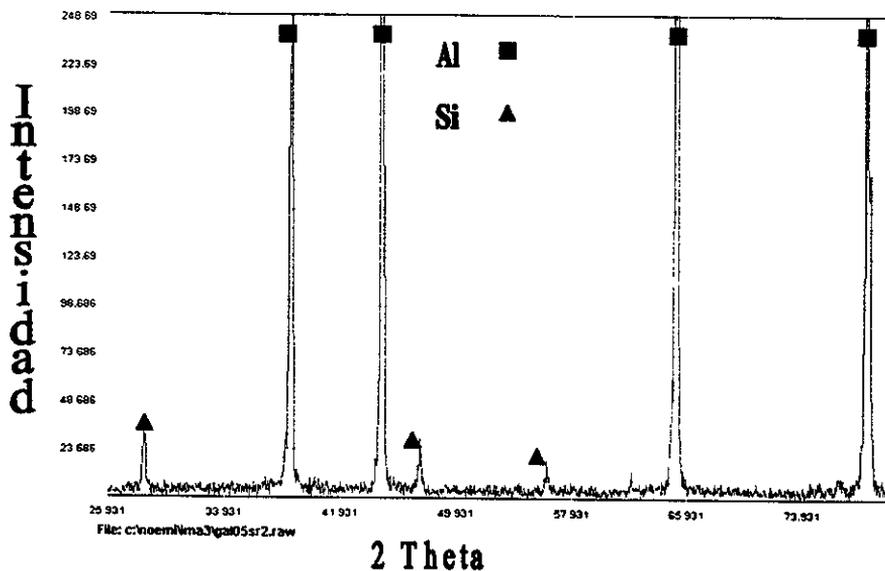


Figura 3.32. Espectro de difracción de rayos X de la muestra del compuesto : Aleación A356 +10%vol.SiC(p) + 0.05% (en peso)Sr.

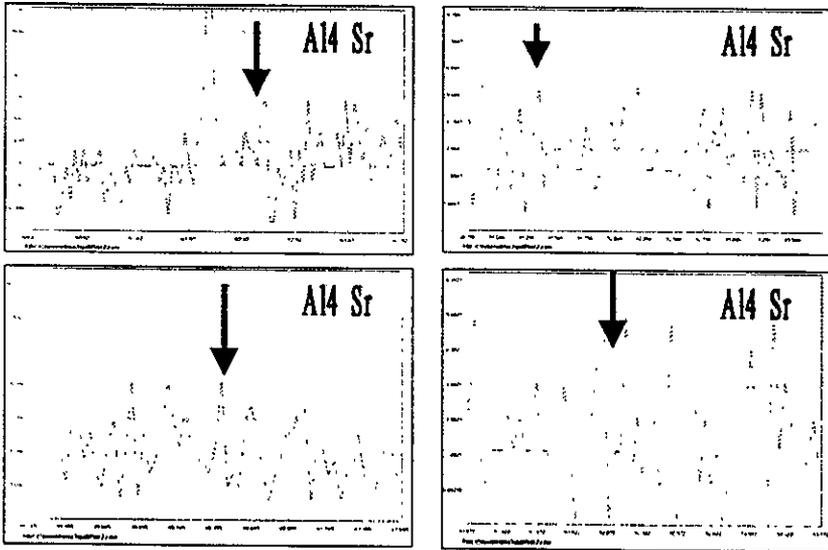


Figura 3.33. Acercamiento a los intervalos de ángulos para buscar los picos de la fase Al_4Sr . Espectro de difracción de rayos X de la muestra del compuesto: Aleación A356 - 10% vol. $SiC(p)$ + 0.05% (en peso) de estroncio.

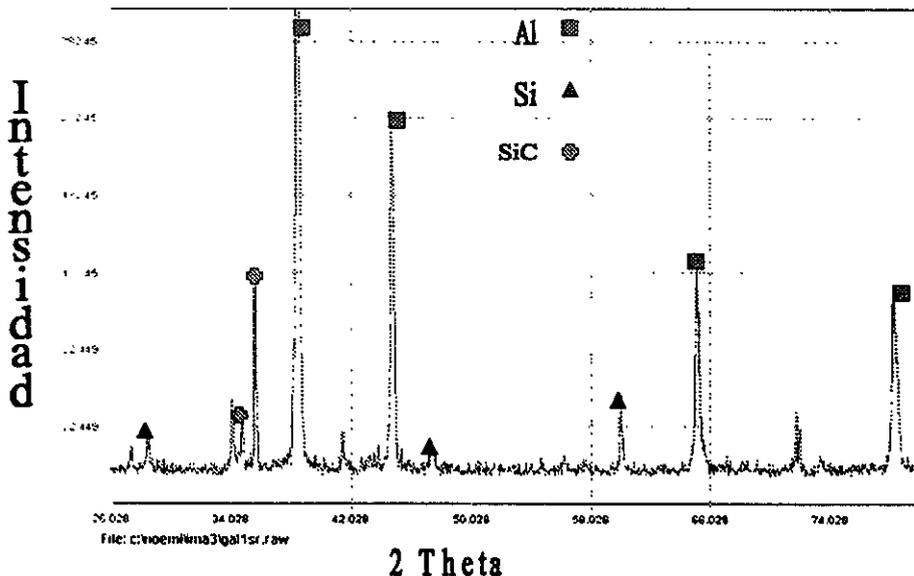
B) Compuesto con 1% (en peso) de Sr

Se procedió por último a obtener el espectro de difracción para el compuesto con 1% (en peso)Sr. Para esta muestra se detectaron tres picos asociados a tres planos de difracción de la fase Al_2Si_2Sr (ver tabla 3.5.) Por medio de esta técnica de control fue posible identificar las fases ricas en Sr en el compuesto (ver figura 3.34.).

Elemento	Ángulo (2 theta)	Distancia (Angstroms)	Plano (hkl)	Intensidad (ficha JCPDS)
Al	38.47	2.33	1 1 1	100
	44.73	2.02	2 0 0	47
	65.13	1.43	2 2 0	22
	78.22	1.22	3 1 1	24
Si	28.44	3.13	1 1 1	100
	56.12	1.63	3 1 1	55
	47.3	1.92	2 2 0	30
SiC	34.75	2.57	1 0 1	100
	38.15	2.35	1 0 2	94
	35.67	2.51	0 0 4	65
Al_2Si_2Sr	27.35	3.25	0 1 1	100
	34.53	2.59	0 1 2	65
	43.16	2.09	1 1 0	55
<i>Nota : En el difractograma se considera un corrimiento del +.09 con respecto a los valores reportados en las fichas JCPDS.</i>				

Tabla 3.5. Planos de Difracción de fases presentes. Muestra: Aleación A356+ 10%vol.SiC(p)+1%(enpeso)Sr.

En la figura 3 34. se observan los cuatro primeros picos del Aluminio {Al}y los tres primeros picos del Si {Si}al igual que para las muestras anteriores. Pero a diferencia de la muestra con poca concentración de estroncio (ver figura 3.32.) sólo se detectaron picos correspondientes a la fase $Al_2 Si_2Sr$ (ver acercamientos de este espectro en las figuras 3 35.)



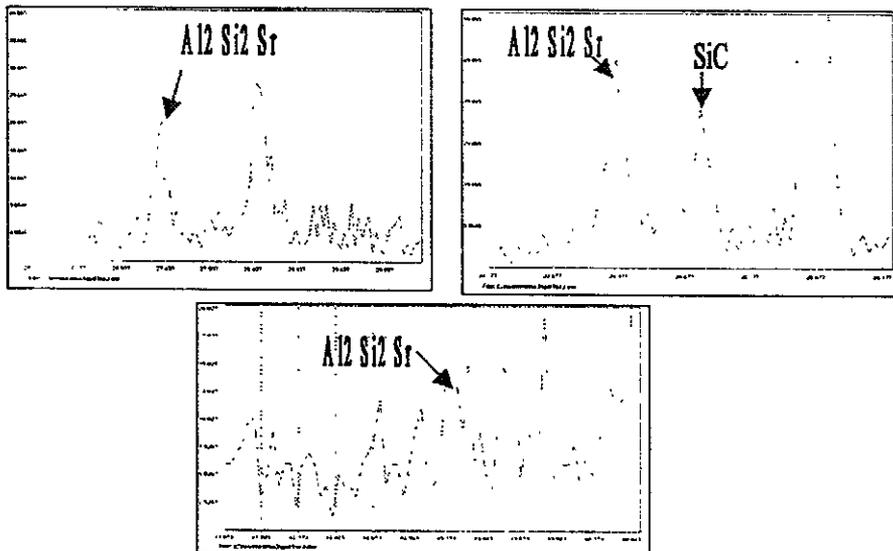


Figura 3.35. Difractograma de Rayos X de fases presentes. Acercamiento del espectro de la muestra: aleación A356 + 10%vol.SiC + 1% (en peso) Sr

Comparando los resultados obtenidos por la técnica de Rayos X para el compuesto con 0.05% (en peso) de Sr y 1% (en peso) de Sr se observa lo siguiente: en ambos compuestos se detectan los componentes más abundantes en la matriz: Al y Si. En el difractograma del compuesto con 1% (en peso) de Sr se observa además la fase Al_2Si_2Sr .

3.4.4. Tamaño de grano y DAS

A) Compuesto adicionado con 0.05% Sr

Uno de los efectos conocidos del estroncio sobre las aleaciones de aluminio es el refinamiento del tamaño de grano. Como parte del estudio comparativo de tamaño para muestras con y sin estroncio con y sin refuerzo (ver sección 3.2.2.), se realizó una estadística de tamaño de grano para la muestra del compuesto A356+ 0.05% (en peso)Sr+10%vol SiC(p) con un diámetro de 2.5 cm. (ver figura 3.36.).

El análisis estadístico dió un promedio de tamaño de 0.08mm^2 con una desviación estándar de 0.03mm^2 . La moda de tamaño es de 0.07mm^2 con 50 de 100 mediciones en total. Como puede apreciarse en la figura 3.36., para esta muestra se obtuvo una dispersión del tamaño promedio aproximadamente. de un tercio del promedio.

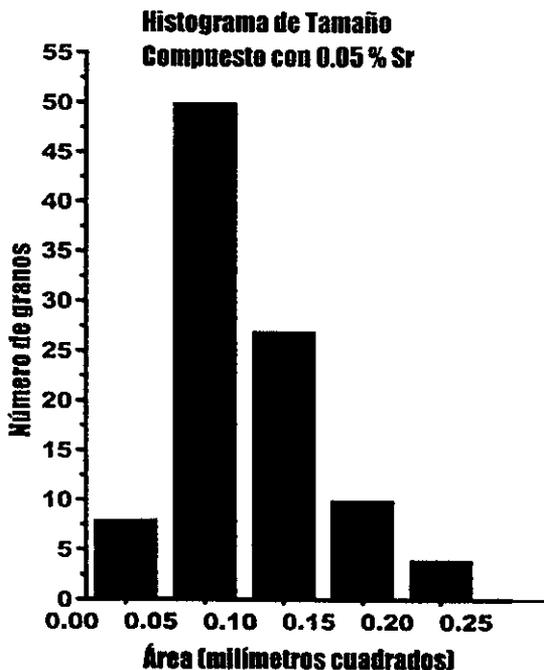


Figura 3.36. Muestra del Compuesto A356+ 0.05% (en peso)Sr+10%vol SiCp. Histograma de Tamaño de grano.

En la fotografía de la muestra (ver figura 3.37.) se observa, al igual que para la aleación con estroncio (ver figura 3.8.), que el tamaño de grano es menor para esta muestra en comparación con la de la aleación sin estroncio (ver figura 3.6.). En esta muestra las fronteras de grano no están tan bien definidas debido a la presencia del refuerzo (que no se puede resolver a este aumento, sin embargo se logra apreciar la homogeneidad del tamaño de grano a lo largo de toda la superficie y no se observa alguna orientación preferencial entre ellos.

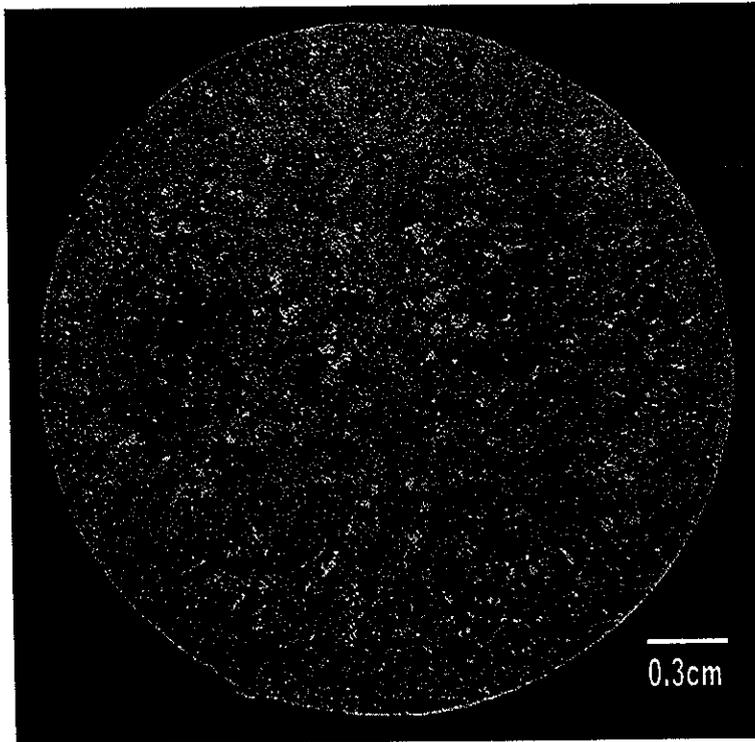


Figura 3.37. Fotografía por M.O. del Compuesto A356 +10%vol SiCp + 0.05% (en peso)Sr. Tamaño de grano.

Para la muestra con 1% en peso de Sr no se aprecia una diferencia apreciable con respecto a la muestra con 0.05% en peso de estroncio. Estas similitudes son de esperarse ,ya que en ambos compuestos, las concentraciones de estroncio no difieren mucho y de acuerdo con los resultados reportados para el estroncio no se esperan cambios significativos en cuanto a tamaño de grano.

Haciendo un análisis comparativo de los estudios de tamaño de grano hasta aquí realizados se puede concluir que: en la aleación colada sin estroncio (inciso a de la sección 3.2.2.) se aprecia un alargamiento de los granos en las orillas de la superficie de la muestra y presentan una forma globular en la zona central. Debido a que el número de granos en la superficie era muy pequeño, no fue posible hacer una buena estadística de los datos y es por esto que se obtuvo una gran desviación estándar con respecto al valor promedio.

En la aleación con Sr (inciso b de la sección 3.2.2.) se observó una disminución del tamaño de grano del 72% con respecto a la aleación sin Sr; esta disminución no resulta ser un refinamiento de grano significativo comparado con el refinamiento que puede causar el titanio (100 % con adiciones de .1%at.)ó el boro (1000 % con adiciones de .1%at.) en este tipo de aleaciones (ver sección 1.5.). El compuesto con refuerzo y adición del 0.05wt%Sr, el tamaño de grano promedio presentó una disminución de tamaño del 64% con respecto a la aleación colada. La correspondiente disminución de porosidad y mejora en la distribución de microrechupes, debido al refinamiento de grano para este compuesto no se espera que sean muy significativas por las razones antes expuestas.

B) Incorporación de partículas en la matriz (DAS)

1) Como parte del estudio comparativo del atrapamiento de partículas en función del DAS (ver inciso c de la sección 3.3.2.) se tomó una imagen de una zona representativa de la muestra del compuesto A356 + 10%vol.SiCp + 0.05% (en peso)Sr, en donde se delinear las dendritas alternadas con las partículas de SiC.

En la figura 3.38, similarmente con la figura del compuesto sin estroncio (figura 3.6.) se observa la morfología característica dendritas y la ubicación de las partículas en las zonas interdendríticas. En cuanto al tamaño aproximado del DAS (20 μm) se observa que es menor respecto al tamaño de partícula (38 μm). También se observan características del compuesto ya antes descritas (sección 3.3.): el tamaño de los huecos dejados por las partículas arrancadas (parte superior izquierda de la figura) es considerablemente más pequeño y poco frecuente aunque, similarmente al compuesto sin Sr, siguen estando delimitados por partículas {1}. También se observan algunas zonas con poca aglomeración de partículas {2} pero es mas frecuente una buena distribución de éstas {3}.

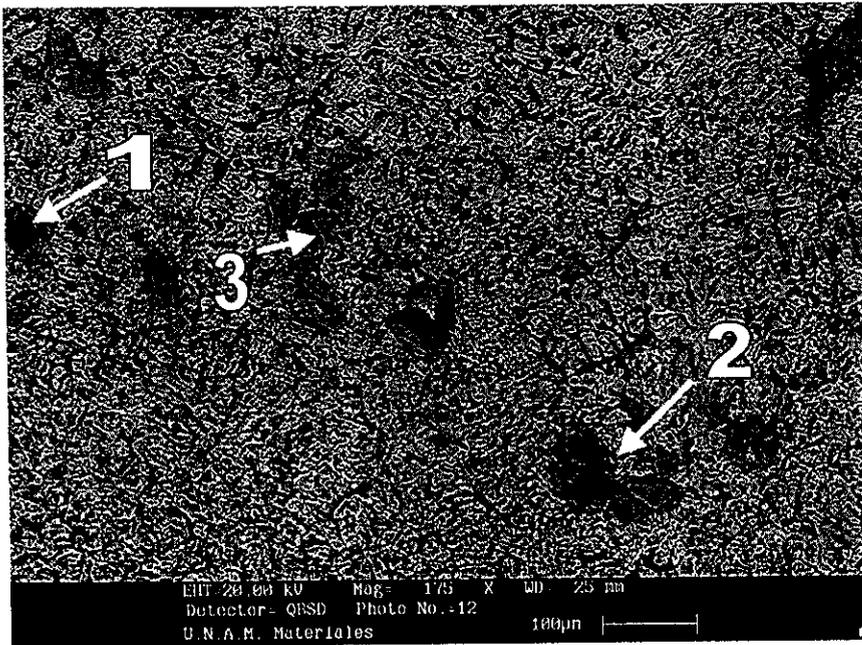


Figura 3.38. Muestra de compuesto A356 + 10vol.% SiCp + 0.05% (en peso)Sr Características: 1) Huecos de partículas de SiC arrancadas, 2) poca aglomeración de partículas de SiC, 3) buena distribución de partículas

2) Compuesto A356 + 10%vol.SiCp +1% (en peso) de estroncio. Se tomó una zona representativa de la muestra donde se delinean las dendritas alternadas con las partículas de SiC {1}. En la figura 3.39. se observa que, al igual que para el compuesto con 0.05% (en peso) de Sr, las partículas quedan atrapadas por las dendritas {2} y que los brazos secundarios frecuentemente tocan las orillas de las partículas{3}. En cuanto al tamaño aproximado del DAS ($11\mu\text{m}$), no visible en esta foto, resultó ser menor respecto al tamaño de partícula ($38\mu\text{m}$).

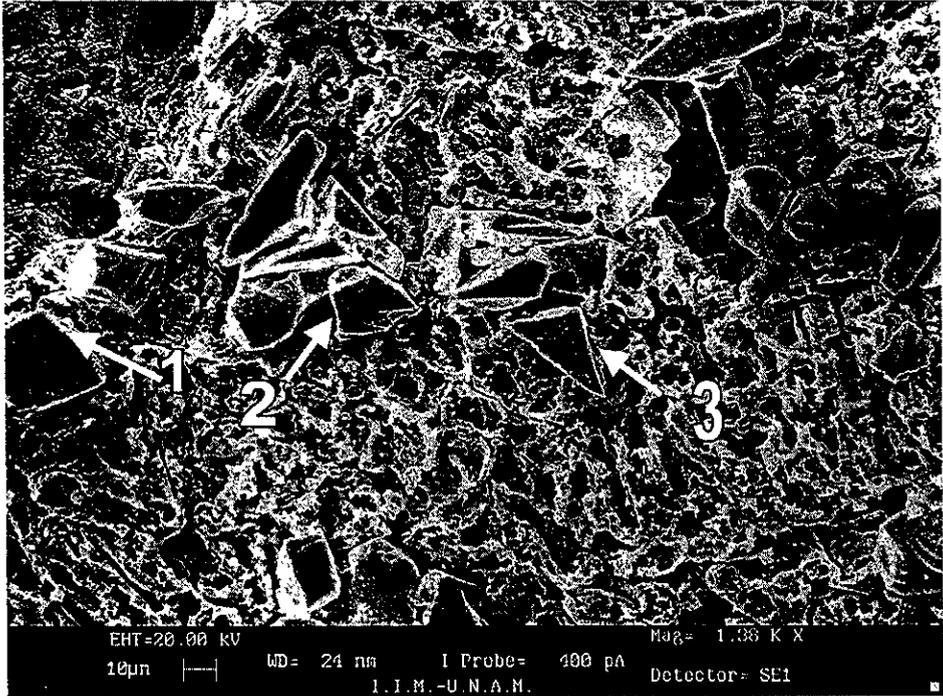


Figura 3.39. Muestra de compuesto A356 + 10vol.% SiCp+ 1% (en peso)Sr. 1) las partículas están perfectamente delineadas, 2) las dendritas rodean a las partículas, 3) los brazos secundarios tocan las orillas de las partículas.

Los resultados más importantes en esta sección fueron: el haber observado un refinamiento de grano en el compuesto adicionado con 0.05% (en peso) de Sr y que el DAS para los compuestos con 0.05% (en peso) de Sr y con 1% (en peso) de Sr son menores que el tamaño de partícula; con base en lo antes dicho en la sección 1.4., esto significa que hubo buena incorporación de partículas.

3.4.5. Análisis Térmico Diferencial (DTA)

1) Compuesto de A356 + 10%vol.SiC + .05%Sr: En la figura 3.41, básicamente se observan las mismas dos transformaciones endotérmicas que para el compuesto sin estroncio, una en 615 °C y la otra en 585 °C con las mismas características relativas en cuanto al flujo de calor. Sin embargo en la temperatura para la primera transformación sólo hay una pequeña diferencia con respecto a la temperatura liquidus en el binario Al-Si, mientras que para la segunda transformación se observa una gran diferencia respecto a la transformación eutéctica (ver tabla 3.7.). Con esta concentración de estroncio no se logra detectar alguna transformación que corresponda a alguna fase con estroncio.

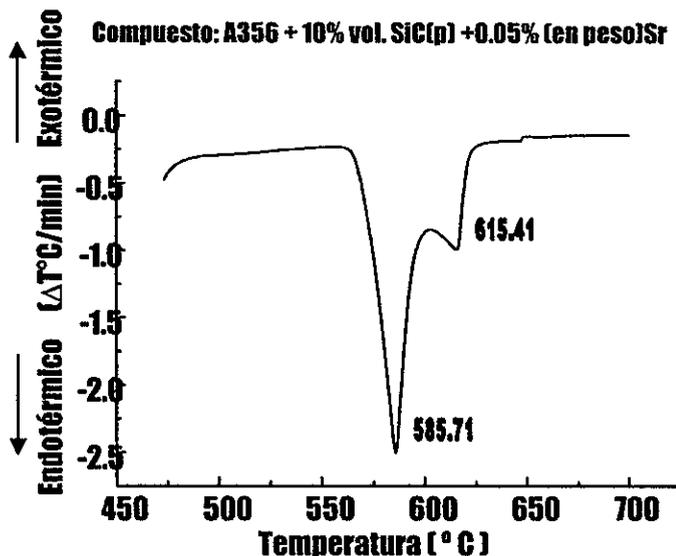


Figura 3.41. Análisis Térmico Diferencial (DTA) del compuesto A356 + 10%vol.SiC + 0.05% (en peso)Sr; se detectan las mismas dos transiciones que para el compuesto sin estroncio.

Transformación	Tipo	Temperatura (ref.*)	Temperatura (Medida)
L T α	(cruce con la curva liquidus)	615 °C	615.41 °C
L T Al + Si	eutéctico	555°C	585.71 °C

*ref.= transformaciones reportadas en la literatura (transformaciones de la aleación A356).

Tabla 3.7. Transformaciones detectadas para el compuesto A356 + 10%vol.SiC + 0.05% (en peso) de estroncio.

2) Compuesto de A356 + 10%vol.SiCp + 1%Sr: En la figura 3.42. nuevamente se observan las mismas dos transformaciones endotérmicas que para los compuestos con y sin estroncio, una en 624 °C y la otra en 584 °C con la misma característica relativa en cuanto al flujo de calor. Esta vez la temperatura de transformación para la primera transformación cambia significativamente respecto a la líquidus del binario aumentando 9°C, mientras que para la segunda transformación se observa la misma diferencia que para el compuesto con poco estroncio respecto a la transformación eutéctica (ver tabla 3.8.). Con esta concentración de estroncio tampoco se logra detectar alguna transformación que corresponda a alguna fase con estroncio.

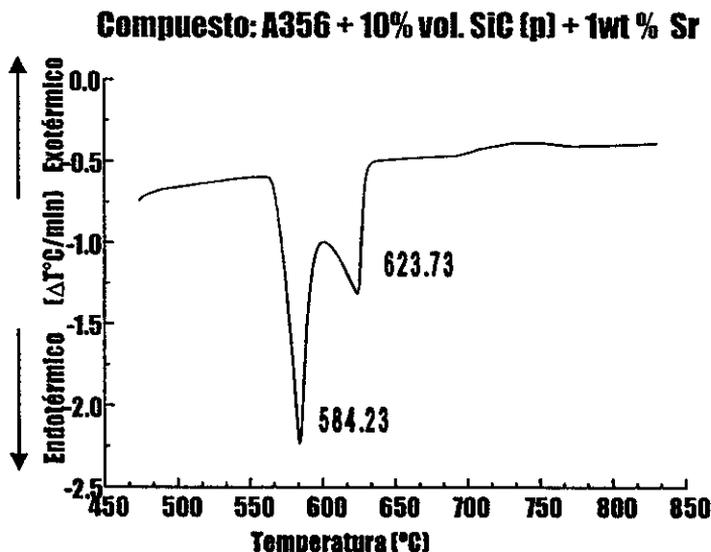


Figura 3.42. Análisis Térmico Diferencial (DTA) del compuesto A356 + 10%vol.SiCp + 1% (en peso)Sr; se detectan las mismas dos transiciones que para el compuesto sin estroncio.

Transformación	Tipo	Temperatura (ref.*)	Temperatura (Medida)
L T α (cruce con la curva líquidus)		615 °C	623.73°C
L T Al + Si	eutéctico	555°C	584.23°C

*ref.= transformaciones reportadas en la literatura (transformaciones de la aleación A356).

Tabla 3.8. Transformaciones detectadas para el compuesto A356 + 10%vol.SiC + 1% (en peso) de estroncio.

3.4.6. Ensayos de Microdureza .

Se realizaron ensayos de microdureza en las muestras de los compuestos: A356+ 10%vol.SiC(p), A356+ 10%vol.SiC(p)+ 0.05% (en peso)Sr, y A356+ 10%vol.SiC(p)+ 1% (en peso)Sr para determinar el posible efecto de precipitados en la matriz, sobre la microdureza. Los ensayos se llevaron a cabo con una carga de 50gf (gramos/fuerza) aplicados durante 15 segundos en la matriz, no muy cerca de las partículas de SiC; en estas condiciones se realizaron 10 mediciones para cada muestra y se obtuvieron los siguientes resultados:

En el compuesto sin Sr se obtuvo un tamaño de diámetro de huella promedio de $d = 29.9\mu\text{m}$ lo que corresponde a una dureza de 104.0 vickers (ver sección 2.5.). El compuesto con 0.05% (en peso)Sr dió un tamaño promedio $d = 31\mu\text{m}$ que corresponde a 97.2 vickers; la diferencia en microdureza con respecto al compuesto sin Sr es de 6%. El compuesto con 1% (en peso)Sr dió un tamaño promedio $d = 31.1\mu\text{m}$ que corresponde a 96 vickers; la diferencia en microdureza con respecto al compuesto sin Sr es de 8% y la diferencia con respecto al compuesto con 0.05% (en peso)Sr es de 1%.(ver tabla 3.8.)

Tabla 3.8 . Resultados de ensayos de microdureza

Compuesto*	Dureza Vickers HV (DPH)	Desv. Stand.**
Sin Sr	104.0	10.5
Con 0.05wt% Sr	97.2	10.60
Con 1wt% Sr	96.0	7.50

* Compuesto = aleación A356+ 10%vol. SiCp.

** Desv. Stand. = Desviación Stantard

De los resultados obtenidos se observa una variación muy pequeña (<10%) y los intervalos de error de los datos se translapan para los compuestos con y sin estroncio; como se verá en la discusión, esta variación es atribuible más a la estadística de los datos que a una variación real con respecto a la coherencia en los precipitados (ver sección 2.5.).

3.4.7. Otras fases encontradas por TEM.

Compuesto con 0.05% estroncio: Con el fin de descubrir detalles finos de la interfaz matriz-cerámico se observó al microscopio electrónico de transmisión una muestra del compuesto Al-7%Si + 10%vol.SiCp con adición de 0.05% (en peso) Sr. Para este compuesto en particular, no se observaron precipitados de Sr con ninguna técnica utilizada.

Cabría la posibilidad entonces de encontrar algún cristal de alguna de estas fases, a pesar de su baja concentración en el compuesto, y con la condición adicional de que éste se ubicara en la zona observable de la muestra preparada para TEM (ver sección 2.6.1.). A continuación se presentan los resultados obtenidos para la muestra del compuesto Al-7%Si + 10%vol.SiCp con adición de 0.05%.

A) Zona 1: Precipitado cerca de la interfaz partícula-matriz.

1) En la figura 3.42. se observa una región gruesa con un borde parecido al de las partículas de carburo de Silicio (borde punteado), y en la orilla de la partícula se aprecian dos zonas más delgadas: una de ellas es ligeramente más gruesa que la otra {zona 1} y está localizada justo en la interfaz entre la partícula y la otra zona {zona 2}. Los bordes de esta primera zona delimitan suficientemente a esta zona y aunque se sitúa en la interfaz sólo toca una pequeña parte de la partícula de SiC. Se presume que la segunda zona sea aluminio, debido a su ubicación y a que es el elemento más abundante en el material.

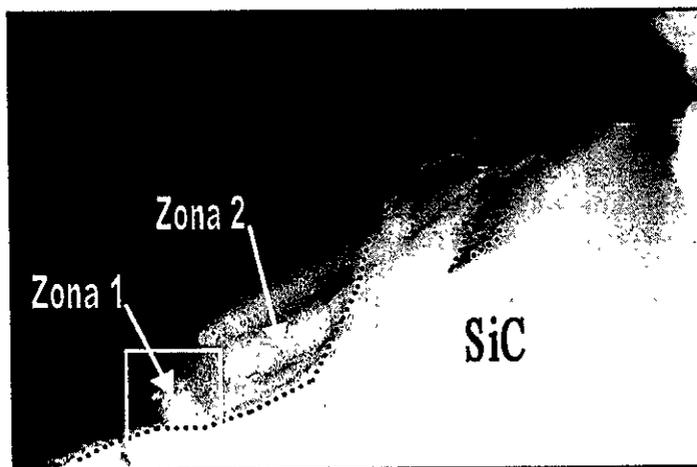


Figura 3.42. Zona 1: Precipitado cercano a una partícula de SiC. Muestra del compuesto Al-7%Si + 10%vol.SiCp con adición de 0.05% (en peso) Sr observada al TEM.

2) En la figura 3.43. se muestra el patrón de difracción del cristal en la interfaz de la zona 1; Para identificar la estructura cristalina de este precipitado, se midieron las distancias entre el punto del centro: {a} hacia el punto inmediato en dirección horizontal, {b} hacia el punto inmediato en dirección vertical, {c} hacia el punto inmediato en dirección diagonal; y los ángulos respectivos entre estas direcciones. Esta estructura no es compatible alguna de las fases esperadas en el diagrama ternario, ni con alguno de los componentes del compuesto; en el supuesto de que sea una red ortorrómbica tipo P, se muestran en la tabla 3.9. las mediciones correspondientes al patrón de difracción de la figura 3.42.

Sistema :	Ángulo entre c y b	Ángulo entre a y c
Parámetros de red: a = 3.65 Å b = 2.04 Å c = 2.40 Å	74.90	93.00

Tabla 3.9. Mediciones hechas del patrón de difracción de la Zona 1.

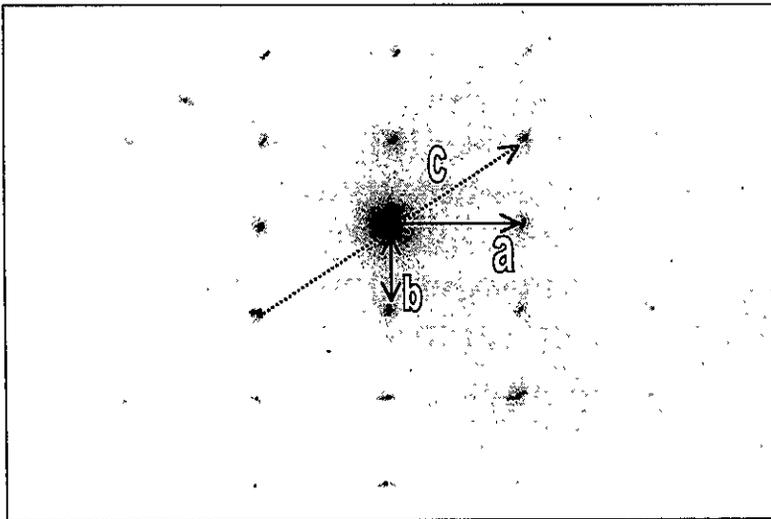


Figura 3.43. Patrón de difracción de la Zona 1. Muestra del compuesto Al-7%Si + 10%vol.SiCp con adición de 0.05% (en peso)Sr observada al TEM.

B) Zona 2: Precipitado junto al aluminio

1) En la figura 3.44. se observa una región gruesa con un borde parecido al de las partículas de carburo de Silicio (borde punteado), y en la orilla de la partícula se aprecian dos zonas más delgadas: una de ellas es ligeramente más gruesa que la otra {zona 1} y está localizada justo en la interfaz entre la partícula y la otra zona {zona 2}. Los bordes de esta primera zona delimitan suficientemente a esta zona y aunque se sitúa en la interfaz sólo toca una pequeña parte de la partícula de SiC. La zona 2, región intermedia entre la partícula de SiC y la zona uno debe ser aluminio por su ubicación y porque es el elemento más abundante en el material.

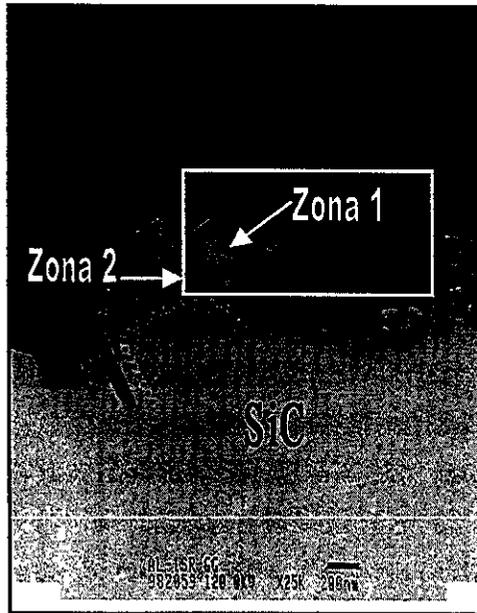


Figura 3.44. Zona 2: Precipitado cercano al aluminio. Muestra del compuesto Al-7%Si + 10%vol.SiCp con adición de 0.05% (en peso)Sr observada al TEM.

2) En la figura 3.45. se muestra el patrón de difracción del cristal en la interfaz de la zona 1; Para identificar la estructura cristalina de este precipitado, se utilizó el mismo método de medición que para el caso 1 y se observó que: hacia el punto inmediato en dirección horizontal{a}, hacia el punto inmediato en dirección vertical{b}, hacia el punto inmediato en dirección diagonal{c}; y los ángulos respectivos entre estas direcciones. Como hipótesis para la indexación de dicho patrón se propone una malla de tipo tetragonal con parámetros de red: $a = 4.8 \text{ \AA}$ y $c = 23.6 \text{ \AA}$ y Eje de zona $[1\ 0\ 0]$, visto desde la dirección $[0\ 0\ 1]$. Los ángulos entre a y c es 90° .

Este precipitado de la zona 2, con estructura tetragonal, no es compatible con alguna fase esperada el sistema ternario en equilibrio ni con algún componente del compuesto. Cabe mencionar además que muy pocos compuestos tienen parámetros de red tan grandes (23.6 \AA) como los que se midieron para este caso.

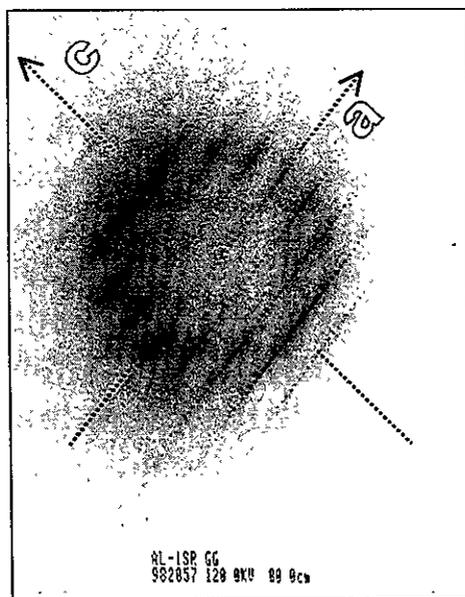


Figura 3.45. Patrón de difracción de la Zona 2. Muestra del compuesto Al-7%Si + 10%vol.SiCp con adición de 0.05% (en peso)Sr observada al TEM.

Como resultado de la observación de la muestra Al-7%Si + 10%vol.SiCp con adición de 0.05% (en peso)Sr observada al microscopio electrónico de transmisión se encontraron 2 precipitados cerca de la interfaz partícula-matriz. Sin embargo, las estructuras correspondientes sus parámetros de red no corresponden a ninguna fase reportada en la literatura.

3.5. *Discusión final*

A continuación se discuten los resultados principales obtenidos por las distintas técnicas utilizadas, para las muestras presentadas.

Antes de iniciar formalmente la discusión es útil recordar de forma breve los objetivos planteados. Se persiguieron en general tres metas: la primera era conocer la influencia del Sr sobre la humectación de las partículas de SiC por el aluminio, la segunda era determinar la aplicabilidad del diagrama ternario Al-Si-Sr en la predicción de fases en el compuesto, y la tercera era observar el efecto modificador del estroncio sobre la microestructura de la matriz en el compuesto en vista de la presencia de las partículas de SiC.

De acuerdo con los objetivos planteados y con base en los resultados y la discusión expuestos en el capítulo anterior, podemos afirmar que:

Aunque sí se observa la modificación del Sr sobre el silicio en la solución sólida α de la matriz, no se observa una formación homogénea de fases ricas en estroncio que rodee completamente a las partículas de SiC.

Por M.O. se observa efectivamente en el compuesto con 1% (en peso) de Sr la presencia de la fase secundaria Al_2Si_2Sr ubicada preferencialmente alrededor de las partículas. Por MEB-EDS se comprueba que esta fase secundaria contiene Sr, estos mismos resultados son vistos con mapeos de Rayos X. Como ya se comentó en la sección de resultados, para el compuesto con 0.05 % (en peso) de Sr no fue posible identificar precipitados con estroncio por ninguna de las técnicas utilizadas. A pesar de que la existencia de la fase Al_2Si_2Sr es predicha en el diagrama de fases Al-Si-Sr para ambas adiciones de estroncio sólo se logró detectar para el compuesto con mayor concentración de estroncio.

La formación de precipitados de fases ricas en Sr en la interfaz partícula-matriz no es similar al del Mg, ya que los precipitados que se observan cubren una superficie de la partícula mucho menor a la que cubren los precipitados de $MgAl_2O_4$, la frecuencia de aparición de estos precipitados sobre las partículas no es grande, y su morfología es completamente distinta a la observada para la espinela. Es decir, que de haber una mejora en la humectación debida a la formación de esta fase, el mecanismo sería diferente del sugerido para el caso de las aleaciones con magnesio.

Se intentó buscar por TEM la presencia de precipitados coherentes en donde la energía elástica asociada pudieran alterar las energías interfaciales y con ello la humectabilidad de las partículas, sin embargo no se tuvo éxito en esta búsqueda.

Los estudios de microdureza, muy sensibles a la formación de precipitados coherentes, tampoco arrojaron ningún resultado. Es decir, las variaciones de la microdureza no fueron significativas, por lo que se deduce que los precipitados son incoherentes.

La aplicabilidad del diagrama ternario se confirma, ya que se detectó por DRX las fase predichas en dicho diagrama. Es decir, el procedimiento de elaboración de las muestras permite a éstas alcanzar su estado de equilibrio termodinámico. El haber trabajado con una composición cercana al 7% Si permitió inhibir la formación de Al_4C_3 .

Adicionalmente, por medio de técnicas más locales, como la microscopía electrónica de transmisión (TEM), se lograron detectar fases secundarias producto de reacciones con elementos minoritarios en la muestra. Cabe mencionar que en este estudio solamente se destacó su existencia sin discutir su posible interés en la humectación.

Conclusiones

Conclusiones

Los principales resultados de este trabajo se enumeran a continuación:

- El estroncio, adicionado a la aleación A356, modifica la microestructura del compuesto aún a muy bajas concentraciones (1% y 0.05% en peso). Estas modificaciones pueden agruparse en tres categorías: modificación sobre la fase del Si, refinamiento del tamaño de grano y formación de fases secundarias.

Una fase rica en estroncio precipita cerca de la interfaz SiC-Al, esta fase detectada por RX es Al_2Si_2Sr . No se tienen elementos suficientes para señalar a esta fase como responsable de una mejora en la humectación.

- Las cantidades de material involucrado en estas transformaciones de fase no dieron suficiente señal en pruebas de calorimetría para detectar su temperatura de transformación, solamente pudo ser visto el efecto del estroncio sobre la matriz, al bajar la temperatura del eutéctico.
- El estroncio, ó una fase rica en éste, no cristaliza de manera similar al Mg alrededor de las partículas. De existir un efecto humectante debido al Sr, el mecanismo debe ser diferente al del Mg.
- De acuerdo a los resultados de TEM, la precipitación de Al_2Si_2Sr no es coherente dentro de la matriz lo cual es compatible con la invariabilidad de la microdureza en la aleación.

Perspectivas

De este trabajo se desprenden una serie de estudios que se recomiendan efectuar para aclarar puntos aún no resueltos:

Microscopia de alta resolución HREM. Se propone esta técnica con el fin de visualizar el precipitado de Al_2Si_2Sr directamente, ver su repartición espacial e identificarlo mediante sus patrones de difracción característicos.

Se requieren efectuar estudios de calorimetría de más resolución, que permitan discriminar las transformaciones Al_2Si_2Sr , $Al_{16}Si_{30}Sr_8$ y Al_4SrSi_2 que se predicen en el diagrama ternario Al-Si-Sr.

Bibliografia

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Aluminum and Aluminum Alloys, 9th Edition ASM Metals Handbook Speciality Handbook, Materials Park OH, Vol.2, (1993), 784 pags.
- 2.- Amateu. M. F., "*Progress in the Development of Graphite-Aluminum Composites Using Liquid infiltration Technology*", Journal of Composite Materials, Vol.10, Oct. (1976), pp. 279-295.
- 3.- Arsenault R.J. and Wu S. B., "*A comparison of PM Vs Melted SiC/Al Composites*", Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 22, (1988), pp. 767-772.
- 4.- Arsenault R.J., Fisher R.M., "*Microstructure of fiber and particulate SiC in 6061 Al composites*", Scripta Metallurgica et Materialia, Vol.17, (1983), pp.67-71.
- 5.- Askeland D.R., "The Science and engineering of materials", 2nd Edition. London: Chapman and Hall, (1990), 880 pags.
- 6.- ASTM E 407 – 70 Standard Test Methods for Microetching Metals and Alloys, Annual Book of ASTM Standards, Vol.03 #1, (1993).
- 7.- Bardal A., "*The effect of antimony on the interfaces of cast AlSr-SiC composites*", Journal of Materials Science, Vol. 28, (1993) pag. 2699-2705.
- 8.- Bertin E.P., Principles and practice of X-Ray Spectrometric Analysis, Plenum Press, New York, (1975), 679 pags.
- 9.- Chou T.W., Kelly A., and Okura A., "*Fibre-reinforced metal matrix composites*", Composites, Vol.6 # 3, (1985), pp. 187-206.
- 10.- Cook C.R., Yun D.I., Hunt W.H., "*System optimization for Squeeze Cast composites*", Proceedings on International Symposium on Advances In Cast Reinforced Metal Composites, Chicago U.S.A., (1988), pp. 195-204.
- 11.- Cornie J. A., Oh S.Y. and Rusell K. C., "*Wetting of Ceramic Particulates with Liquid Aluminum Alloys: Part I. Experimental Techniques*", Metallurgical Transactions A., Vol.20A, March (1989) pp. 527-541.
- 12.- Cotrell A.H., "An Introduction to metallurgy", London: Arnold, (1967), 548 pags.
- 13.- Dahl N. and Johnsen T.E., "*The effect of magnesium and nickel as alloying elements in Al-Cu-SiC composites*", Materials Science and Engineering, Vol. A 135, March (1991), pp. 151-155.

- 14.- Defay R., Everett D.H., et al., Tension superficielle et adsorption, Paris: Dunod, (1951), 295pags.
- 15.- Delannay F., Froyen L. and Derogttere A., "Review. The wetting of solids by molten metals and its relation to the preparation of metal-matrix composites", Journal of Materials Science, Vol.22, (1987), pp. 1-16.
- 16.- Dhandaponi S.P., Jayaran V. and Surappa M.K., "Growth and Microstructure of Al_2O_3 -SiC-Si(Al) Composites prepared by reactive infiltration of Silicon Carbide Preforms", Acta Metallurgica et Materialia, Vol. 42 #3, (1994), pp. 649-656.
- 17.- Dhindaw B.K., Moitra A., Stefanescu D.M. and Curreri P., "Metal Matrix Composites", Metallurgical Transactions A. Vol. 19, August (1988) pp. 1899-1904.
- 18.- Dutta B., Sucheta M., Surappa M.K., "Solidification Studies in Aluminium Matrix Composites", Inorganic Matrix Composites, (TMS) U.S.A., (1995), pp. 15-30.
- 19.- Duval-Rivière M.L., Coster M., Chermant L., "Morphological characterization of hot pressed α -SiC with Al-based additives deformed by compression at high temperature", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 15 #1, June (1996), pp.71-80.
- 20.- Eberhart J.P., Structural and chemical analysis of materials, Edit. John Wiley & Sons, England, (1991), 545pags.
- 21.- Erich, D. L., "Metal-Matrix Composites: Problems. Applications and Potential in the P/M Industry", International Journal of Powder Metallurgy, Vol. 23 #1, (1987), pag 45.
- 22.- Foltz J.V., Metal - Matrix Composites, 3th Edition Vol. 2, Metals Handbook, (1990), 912 pags.
- 23.- Fujii H. and Nakae H., "Equilibrium contact angle in the magnesium oxide/ aluminium system", Acta materialia, Vol.44 #9, (1996), pp. 3567-3573.
- 24.- Fukunaga H., "Squeeze Casting processes for fibers reinforced metals and their mechanisms properties", Proceedings on International Symposium on Advances in Cast Reinforced Metal Composites, Chicago U.S.A., (1988). pp. 101-107.
- 25.- Ganiev I.N., Vakhobov, Dzhuraev T.D., " Phase Diagram of the Aluminium-Silicon-Strontium System", Russian Metallurgy, Vol.4, (1977), pp. 175-179.
- 26.- González G., Salvo L., Suéry M., "Interfacial Reactions in Al-Mg Metal matrix composites reinforced with (Sn/Sb) oxide coated SiC particles", Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 33 #12, (1995), pp. 1969-1975.

- 27.- Girot, F.A., Quenisset J. M. and Naslain R., "*Discontinuously- Reinforced aluminum matrix Composites*", Composites Science and Technology, Vol. 30, (1987), pag. 155.
- 28.- Growris and Samuel F.H., "*Effect of Cooling Rate on the Solidification Behavior of Al-7 Pct Si-SiC Cp Metal-Matrix Composites*" Metalurgical Transactions A. Vol. 93A, December (1992), pp. 3369 - 3376.
- 29.- Gruzleski E.J., Closset M.B., "*The Treatment of Liquid Aluminun-Silicon Alloys*", The American Foundrymen's Society Inc.(AFS), USA, (1990), 256 pags.
- 30.- Guinier A., *Théorie et technique de la radiocristallographie*, 2nd edition, Paris: Dunod, (1956), 736 pags.
- 31.- Hanna M.D. and Hellawell A., "*Modification of Al-Si Microstructure - The Al-Si phase diagram from 0-20wt.%Si and 0-5wt.%Sr*", Materials Research Society Symposium Proceedings, Elsevier Science Publishing Co. Inc., Vol.19, (1983), pp. 411-416.
- 32.- Hanumanth G.S. and Irons G.A., "*Particle Incorporation by melt stirring for the production of Metal- Matrix Composites*", Journal of Materials Science, Vol.28, (1993) pp. 2459-2465.
- 33.- Hearle J.W.S., Sparrow J.T. and Cross P.M., *The use of the Scanning Electron Microscope*, Pergamon Press LTD Great Britain, (1973), 278 pags.
- 34.- Heinrich K.F.J., *Electron Beam X-Ray Microanalysis*, Van Nostrand Reinhold Company USA, (1981), 514pags.
- 35.- Islam M.U. and Wallace W., "*Carbon Fibre Reinforced Aluminium Matrix Composites*" *A critical review*, Advances in Materials Manufacturing Process, Vol. 3 #1, (1988), pag. 1.
36. - Jacob S., "*Modification de L'A-S7G06 par le Sodium, L'Antimoine et le Strontium*", Fonderie, #363, (1977), pp.13-25.
- 37.- Johnson R.E.Jr., "*Conflicts between gibbsian thermodynamics and recent treatments of interfacial energies in solid - liquid - vapor systems*", Journal of Physical Chemics, Vol.63, (1959) pp.1655-1658.
- 38.- Kikuchi T., Song K., Yoshida M., "*Effect of Strontium on the Modification of Al-Si Alloys*", The Minerals, Metals & Materials Society (TMS) USA, (1993), 336 pags.
- 39.- Kolsgaard A., Arnberg L. and Brusethaug S., "*Solidification microstructures of AlSi7Mg-SiC particule composite*", Materials Science and Engineering A, Vol. 173, (1993), pp.243-250.

- 40.- Kosuge, K., Chemistry of non-stoichiometric compounds, Oxford Science publications, Oxford university Press Inc. New York, (1993), 262 pags.
- 41.- Lee S.M., International encyclopedia of composites, VCH Publishers, Vol.3, (1988), 526pags.
- 42.- Long S., Zh'Ang Z. and Flower H.M, "*Characterization of liquid metal infiltration of a chopped fibre preform aided by external pressure. I. Modeling of liquid Metal infiltration process*" Acta Metallurgica et Materialia, Vol.43 #9, (1995), pp.3499-3509.
- 43.- Lu, Shu-Zu and Hellawell A., "*The Mecanism of Silicon Modification in Aluminum-Silicon Alloys: Impurity Induced Twinning*" Metallurgical Transactions A., vol.18A, (1987), pp. 1721-1733.
- 44.- Mc Danels D.L., "Analysis of Stress-Strain, Fracture, and Ductility Behavior of Aluminum Matrix composites Containing Discontinuos Silicon Carbide Reinforcement", Metallurgical Transactions A, Vol. 16A, June (1985), pp.1105-1115.
- 45.- Mondolfo L.F., Aluminium alloys: Structure and Properties, London: Butterworths, (1976), 971 pags.
- 46.- Mortensen, Cornie J.A. and Flemings M.C., "*Solidification Processing of Metal - Matrix Composites*", Journal of Metals (JOM), February (1988), pp. 12-19.
- 47.- Mortensen A. and Jin I., "*Solidification Processing of Metal Matrix Composites*", International Materials –Reviews, Vol. 37 #3, (1992), pp. 101-128.
- 48.- Murray J.L., Bennet L.H., et al., Binary Alloy Phase Diagrams, ASM Metals Park OH, Vols. 1 y 2, (1986).
- 49.- Ponce F.A., Vand de Walley C.G. et al., "*Atomic arrangement at the AlN/SiC interface*", Physical Review B, Vol. 53 #11, March (1996), pp. 7473-7478.
- 50.- Pouchou J.L., Pichoir F., "*Un Nouveau modèle de calcul pour la microanalyse quiantitative par spectrometrie de Rayons X*", La Recherche Aerospatiale, #3, (1984), pp. 167-192.
- 51.- Richards C.W., La Science des Matériaux de L'Ingénieur, Dunod: Paris, (1965).
- 52.- Samuel A.M. Liu H. and Samuel F.H., "*Effect of Melt, solidification and heat - treatment processing parameters on the properties of Al-Si-Mg/SiC(p) composites*", Journal of Materials Science, Vol.28, (1993), pp. 6785 – 6798.
- 53.- Shu-Zu Lu, Hellawell A., "*Modification of Al-Si Alloys: Microstructure, Thermal Analysis and Mechanisms*", Journal of Metals (JOM), Vol. 47 #2, (1995), pp.38 – 40.

- 54.- Sigworth G.K. and Guzowski M.M., "*Grain Refining of Hypoeutectic Al-Si Alloys*", American Foundrymen's Society (AFS) Transactions, Vol. 93, (1985), pp.907-912.
- 55.- Speyer R.F., Thermal Analysis of Materials, Edit. Marcel Dekker Inc., (1994).
- 56.- Tenekedjiev N. Closset B. et al., "*Microstructures and Thermal Analysis of Strontium-Treated Aluminum-Silicon Alloys*", Edit. American Foundrymen's Society, Inc. (AFS) , 79 pags.
- 57.- Toth I.J., Brentnall W.D., Menke G.D., "*Fabricating aluminum matrix composites*", Journal of Metals (JOM), Vol.24 #9, September (1972), pp. 19-25.
- 58.- Vernon J., Testing of Materials, Hampshire: Macmillan Education LTD, (1992), 143pags.
- 59.- Verhoeven J.D., Fundamentals of Physical Metallurgy, New York: Wiley, (1975), 567pags.
- 60.- Viala J.C., Bouix J., Gonzalez G., Esnouf C., "*The chemical reactivity of aluminium with boron carbide B₄C*", J. Mat. Sci., Vol. 32 #17, September (1997), pp. 4559-4573.
- 61.- West D.R.F., Ternary Equilibrium Diagrams, 2nd Edition, Chapman and Hall, (1982), 149pags.
- 62.- Williams D.B., and Carter C.B., Transmission Electron Microscopy (Basics), New York: Plenum Press, Vol.1, (1996), 173pags.
- 63.- Zhang Z., "*A Literature survey on fabrication methods of cast reinforced metal composites*", Proceedings on International Symposium on Advances in Cast Reinforced Metal Composites, Chicago U.S.A., (1988), pp. 93-99.

A n e x o 1

Anexo 1: Conceptos de Termodinámica

HUMECTACIÓN: el fenómeno de humectación se da cuando 2 ó más superficies están en contacto. Por ejemplo, cuando están en contacto un sólido y un líquido, y este último está rodeado por gas, la humectación entre estas tres superficies está dado por la ecuación:

$$\gamma_{(lo)} \cos \theta = \gamma_{(so)} - \gamma_{(sl)}$$

donde:

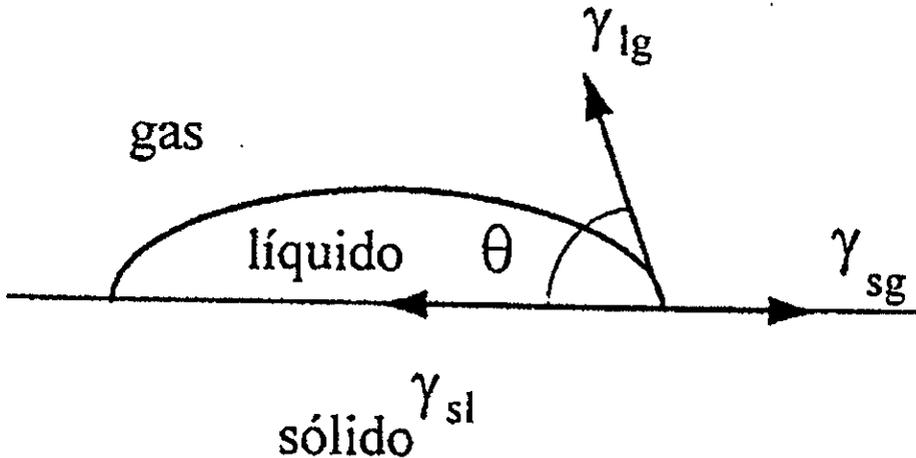
$\gamma_{(lo)}$ = tensión superficial entre el líquido y el vacío.

$\gamma_{(so)}$ = tensión superficial entre el sólido y el vacío.

$\gamma_{(sl)}$ = tensión superficial entre el sólido y el líquido.

θ = ángulo de contacto entre el sólido y el líquido.

Se dice que un líquido humecta a una superficie sólida cuando $\cos\theta > 0$.



FASE : Existen varias acepciones de lo que es una fase, y varían un poco según el contexto en el que se trabaje, pero en general una fase en un material se va a distinguir de las demás en que sus características químicas y físicas son distintas, y se dirá que una fase es igual a otra cuando todas estas características sean iguales para ambas fases. Dentro de una fase, estas características van a ser homogéneas, es decir, no van a variar a lo largo de toda la fase. En el caso particular de que la fase sea cristalina, la definición se vuelve más específica; una fase cristalina es un "edificio" estructural cristalino (red cristalina) con tamaño y forma perfectamente definidas. La forma específica de esta red o "edificio" será necesariamente una de las 14 redes de Bravais[5].

INTERFASE: Considérense dos fases en contacto, en medio de las cuales hay una capa intermedia a la que se le llama interfase. La creación de una interfase se debe a la tendencia natural de un sistema de dos fases a lograr un equilibrio químico entre ellas en cuanto al transporte de masa y de cargas. El transporte de masa así generado, altera las energías superficiales de las fases en contacto y dependiendo del área de contacto entre las dos fases será la energía superficial acumulada. Entre más trabajo se realice para crear esta tensión superficial ($-PdV$), mayor energía disponible habrá en la interfase (γ dA).

Las interfases tienen espesores finitos y sus características físicas y químicas son heterogéneas, es decir, varían continuamente, pero en los límites que lo unen con las fases, sus características coinciden con las de la fase con la que hace contacto. Gibbs simplifica este sistema proponiendo un modelo en el que la composición de cada fase es homogénea en cada una de ellas y considera que la interfase tiene un espesor cero. En este modelo, la composición en cada fase es homogénea pero cambia abruptamente al pasar de una a otra fase[15].

INTERFAZ: es la superficie de una fase que está en contacto con otra fase. Esta otra fase puede ser incluso la interfase que la una con una tercera fase. Cuando nos referimos a propiedades de la interfaz, queremos hacer una distinción entre las propiedades de esta superficie y las propiedades del resto de la fase (en volumen).

ESTEQUIOMETRIA: En química, la determinación de las proporciones en las que los elementos los compuestos reaccionen uno con otro, depende de la estequiometría. Un sistema tendrá una representación estequiométrica cuando la razón de los elementos químicos que lo componen es exacta. Por ejemplo, en el H_2O , hay 2 átomos de hidrógeno por cada átomo de oxígeno. Y esta razón se conservará sin importar el exceso de uno u otro elemento en el momento de la reacción. Las reglas que se deben seguir para la determinación de las relaciones de estequiometría están basadas en la conservación de masa y energía y en la ley de combinación de pesos y volúmenes [40].

ADSORCION SUPERFICIAL Y POTENCIAL QUÍMICO: la adsorción superficial es la segregación de componentes hacia ó desde una superficie. Termodinámicamente este intercambio de átomos entre dos fases se expresa con el *potencial químico* (μ). Un cambio en este parámetro tiene que ver con la difusividad del sistema. Para un sistema abierto, es decir un sistema que está intercambiando partículas y energía, se define el potencial químico μ como la energía intercambiada por cada partícula:

$$\mu = dU/dN)_{s,v}$$

ENERGIA SUPERFICIAL: es la energía que se necesita para aumentar el área de la superficie por unidad de área. Debido a que el grado de humectación de un sólido por un líquido no se puede entender solamente en términos de energías superficiales (ver sección 1.2.5), se introduce el término de *tensión superficial*.

TENSION SUPERFICIAL: Esta tensión en la superficie es en realidad el efecto de membrana en los líquidos debido a un desbalance entre las fuerzas internas y las externas en la superficie divisoria entre dos fases.

ENERGÍA LIBRE DE HELMHOLTZ Y ENTROPIA: es la transformada de Legendre parcial de U que intercambia la entropía por la temperatura como variable independiente; donde la *entropía* es una medida del desorden molecular del sistema. Entre mayor sea el volumen, mayor desorden habrá en el sistema, y viceversa.

$$S = \ln (T^{Cv} V^{nR})$$

TRABAJO DE ADHESIÓN (Wa): Físicamente puede entenderse como el trabajo (energía por unidad de área) necesario para separar un área de superficie unitaria entre dos fases en el vacío.

TENSION SUPERFICIAL EN LIQUIDOS: La energía adicional de las partículas cerca de la superficie puede ser expresada como cantidad de energía por unidad de área superficial. Para el caso de los líquidos, la movilidad de las partículas les permite balancear esta diferencia de fuerza que ocurre en la superficie. Macroscópicamente el equilibrio mecánico se manifiesta en el líquido como un comportamiento de la superficie similar al de una membrana en tensión. A la energía que genera esta tensión se le llama "tensión superficial" (γ) y se expresa en unidades de fuerza/longitud ó de trabajo/area superficial. En un líquido, esta γ es igual en todos los puntos y en todas las direcciones de la superficie. Y el trabajo requerido para crear una superficie adicional dA es γdA (calculable experimentalmente).

La diferencial total de la energía libre de un sistema que consiste de dos fases líquidas separadas por una interfaz que tiene una tensión superficial γ , pueden ser expresadas en términos del modelo de Gibbs como [14]:

$$dF = -P'dV' - P''V'' - S dT + \gamma dA + \sum \mu'_i dn'_i + \sum \mu''_i dn''_i + \sum \mu^s_i dn^s_i$$

Donde P' y P'' son las presiones de las dos fases y S y T son la entropía y la temperatura del sistema respectivamente. Los μ'_i y μ''_i son los potenciales químicos del componente i en las fases de bulto. El potencial químico μ^s_i de i en la superficie divisoria se define como:

$$\mu^s_i = \partial F^s / \partial n^s_i$$

y substituyendo la ecuación que relaciona n con el área superficial y la adsorción se tiene:

$$\mu^s_i = (1/A) \times (\partial F^s / \partial \Gamma_i)$$

Tensión superficial y energía libre específica

La tensión superficial (γ) indica qué tanto cambia la energía libre disponible total del sistema (F) con respecto a un cambio en el área de la superficie de la interfaz a temperatura, volumen y masa constantes, de hecho la relación es directamente proporcional a F :

$$\gamma \equiv (\partial F / \partial \Omega)_{T,V,n_i}$$

Donde:

F = Energía libre de Helmholtz del sistema

Ω = Área superficial de la interfaz

T = temperatura

V = volumen

n_i = # de moles del componente i

Mientras que la energía libre superficial específica (f) se refiere a la energía excedente disponible en la superficie si se comparan los sistemas sin y con superficie por unidad de área y se puede escribir como:

$$f = \frac{(F - F\alpha - F\beta)}{\Omega}$$

Donde:

$F\alpha$ = La Energía Libre de Helmholtz de una unidad de volumen en la parte homogénea de α multiplicada por el volumen de α .

$F\beta$ = Energía Libre de Helmholtz en β (similar a α)

A n e x o 2

ANEXO 2 EQUIPO UTILIZADO PARA CADA TECNICA

Equipo	Modelo
Adelgazador iónico	Edwards E306A
Analizador de imagenes	Leica Cambridge Quantimet 500
Difractómetro	Siemens D5000
Microdurómetro	Zhimadzu 4464
Microscopio electrónico de Barrido	Leica-Cambridge
Microscopio electrónico de Transmisión	JEOL Jem-1200EX
Microscopio Óptico	Olympus Vanox - AHMT3

A n e x o 3

Efecto de la adición de estroncio sobre la microestructura en el compuesto Al-7 % peso Si - 10 % vol SiC(p).

The Effect of strontium additions on the microstructure of Al-7wt% Si-10 vol %. SiC(p) composite.

G. GONZÁLEZ R.*, J.A. GARCÍA H.**, N.R. REBOLLO F.*

**Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM. Circuito Exterior s/n C.U. Apdo. Postal 70-360. Del. Coyoacán 04510 México, D.F. México.*

*** Depto. de Ing. Química Metalúrgica. Fac. Química. UNAM. Cd. Universitaria Coyoacán 04512 México, D.F., México.*

RESÚMEN. En este artículo se caracterizó microestructuralmente al compuesto Al-7% peso Si -10% vol SiC(p) con adiciones de estroncio por XRD y SEM-EDS. Los estudios revelan la presencia de Al_2Si_2Sr , se discute la función de esta fase sobre el efecto humectante del estroncio sobre el compuesto.

ABSTRACT. It was characterized the microstructure of the Al-7wt% Si-10 vol %SiC(p) composite with Sr aditions by XRD and SEM-EDS techniques. It was revealed the presence of Al_2Si_2Sr phase. A discussion is made on the basis of the correlation between this phase and the improvement of the composite wettability.

PACS: 81.20, 8140, 68.45.G

Palabras clave: compuestos de matriz metálica, microestructura de aleaciones Al-Si-Sr, agentes humectantes, aluminio, carburo de silicio.

1. INTRODUCCIÓN

La humectación de las partículas cerámicas por un metal líquido es uno de los mayores problemas en la elaboración de compuestos de matriz metálica (MMC)¹. La motivación del uso del Sr como agente humectante surge de la similitud química que tiene este elemento con el Mg, el cual produce mejoras en la humectación entre la matriz y el refuerzo en compuestos Al-Si/SiC²; adicionalmente se sabe que a concentraciones pequeñas (desde 0.05 %/p Sr, - por ciento en peso - de Sr) el estroncio modifica al eutéctico formado en la composición Al-7 %/p Si³, y que esta modificación favorece la incorporación de partículas en la matriz⁴. Se han llevado a cabo estudios de humectación en estos compuestos con varias concentraciones de estroncio y se han observado mejoras en el ángulo de contacto del SiC por el Al, cuantitativamente similares a las del Mg pero con concentraciones mucho menores². En este trabajo se estudia el efecto del Sr sobre la microestructura del compuesto por métodos metalográficos y por difracción de rayos X.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los compuestos se fabricaron por infiltración en fase líquida asistida por un mecanismo de agitación⁴. Para ello se partió de la aleación Al-7 %/p Si utilizada como matriz, se fundieron cargas de 1 Kg a una temperatura de 780°C, se adicionó el Sr en forma de aleación maestra Al-10% Sr y se agregaron gradualmente las partículas de SiC (tamaño promedio 38 μ) precalentadas a 450°C en un porcentaje en volumen de 10%. Posteriormente se agitó la muestra a aproximadamente 1000 r.p.m. durante 5 minutos y se desgasificó el compuesto con flujo lento de Ar por 1 minuto antes de efectuar la

colada. Se fabricaron compuestos con dos composiciones, uno con 0.05 %p Sr y otro con 1.0 %p Sr. Finalmente se procedió a su preparación metalográfica .

La caracterización microestructural se efectuó por medio de microscopía óptica (MO) y por microscopía de barrido (MEB); el análisis de fases cristalinas se efectuó por difracción de rayos X, se realizaron análisis de tipo elemental (EDS) en zonas cercanas a la interfase metal-cerámico.

3. RESULTADOS

Se efectuó una primera identificación de los microconstituyentes por MO tanto en la muestra con 0.05 %p Sr como en la de 1 %p Sr se identificaron, de acuerdo a lo predicho en el diagrama de fase binario Al-Si³: la fase α , en su forma dendrítica y la fase de Si modificada en forma globular en el eutéctico; esta última favorece la incorporación de las partículas a la matriz evitando que éstas se aglomeren². Se identificó, por la técnica (EDS), la composición elemental de estas fases ya antes descritas en la literatura^{5,7}. Para la muestra con 1 %p Sr se identificó una fase más, precipitada preferentemente cerca de las partículas (ver figura 1).

Se efectuó un mapeo por rayos X sobre esta fase y se detectó gran abundancia en Sr (ver figura 2). El análisis semicuantitativo reveló una relación estequiométrica próxima a la fase $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$.

La presencia de la fase $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ también se reveló en estudios por difracción de RX. La figura 3 muestra los picos característicos de las fases cristalinas presentes en el compuesto.

Para la muestra con 0.05 °/p Sr no se logró detectar ningún pico asociado a la presencia de la fase $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$, debido probablemente a la baja concentración en la que esta fase se encuentra presente.

4. DISCUSIÓN

El efecto de la fase $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ con 1.0 °/p Sr sobre la humectación en el compuesto resulta poco claro. La fase $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$, a diferencia de la espinela MgAl_2O_4 , en el caso del compuesto con adiciones de Mg, no se precipita uniformemente alrededor de las partículas sino que forma cristales muy aislados generalmente cerca de las partículas de SiC. La formación de la fase $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ en el compuesto es predicha por el diagrama ternario Al-Si-Sr en equilibrio.

Si la mejora en la humectabilidad del compuesto debida al estroncio provocara una disminución de la energía interfacial partícula-matriz, la formación de estos cristales parece superflua y sin efecto sobre dicha mejora en la humectabilidad y representaría únicamente una precipitación de la solución sobresaturada alfa.

Esto sería compatible con resultados de la literatura³, en los que se ha observado que el óptimo en esta mejora se presenta con adiciones alrededor del 0.10 °/p Sr en el compuesto. Es decir, el aumentar más allá del porcentaje citado, el contenido de estroncio no tiene influencia sobre la humectabilidad del compuesto.

5. CONCLUSIONES

Este estudio discute la inexistencia de una correlación entre la presencia de la fase $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ y la mejora en la humectabilidad en compuestos Al-7 °/p Si-10 % vol. SiC_p;

esta mejora ha sido establecida por estudios anteriores para concentraciones relativamente pequeñas de estroncio pero sin atribuir ningún responsable.

- La fase Al_2Si_2Sr tiende a precipitarse en cristales aislados sobre las partículas de SiC.

Resulta necesario realizar estudios más detallados para asegurar la presencia de fases ricas en Sr en la interface a concentraciones menores al 0.05 %p de estroncio.

6. AGRADECIMIENTOS: Los autores agradecen el apoyo técnico brindado por la I.Q. Leticia Baños López.

7. REFERENCIAS

1. G. González R., L.Salvo, M. Suéry, G.L. Espérance Scripta Met., Vol. 33, #12, (1995), pp.1969-1975.
2. Hanumanth G.S., Irons G.A., J. Mat. Sci., Vol. 28, (1993), p.p.2459-2465.
3. A. García H, G. González R, I. Macías H, J. Juárez I., A. Amaro V , C. Atlatenco T., C. González R *2th Int. Meeting on Composites Materials*. Nov. 7-8, 1996 Morelia , Mexico. pp 155-168.
4. Shu-Zu Lu, Hellawell A., JOM, Vol. 47, #2 , (1995), p.p.38-40.
5. De. J.R. Davis, Aluminum and Aluminum Alloys, (1994), ASM International, Materials Park Ohio, 784 pags.
6. Pai B.C., Pillai R.M., et al, Proceedings of the International conference on metal matrix composites, Cairo Egipt, (1992).
7. Mondolfo L.F., "Aluminum and alloys, structure and properties", (1976), London Butterworth 971 pags.
8. Pai B.C., Geetha R., J. Mat. Sci., Vol. 30, #8, (1995), p.p. 1903,1911.

Efecto de la adición de estroncio sobre la microestructura en el compuesto
Al-7 °p Si-10 °v SiC(p).

Pie de figuras

Figura 1. Micrografía por MEB (modo de electrones retrodispersados) de las fases presentes en la muestra con 1 °p Sr, eutéctico modificado de Al y Si y de una fase rica en Sr. (ver página 87 de este trabajo de tesis)

Figura 2. Mapeo elemental por rayos X (MEB) de la muestra con 1 °p Sr mostrando la localización de fase rica en Sr (ver página 91 de este trabajo de tesis).

Figura 3. Espectro de difracción de rayos X de la muestra con 1wt% Sr mostrando la presencia de la fase $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$. (ver página siguiente)

