



UNIVERSIDAD NACIONAL 00587
AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**EFFECTO DEL ESTRONCIO (Sr), MAGNESIO (Mg),
SODIO (Na) Y TITANIO (Ti) SOBRE LA MATRIZ,
INCORPORACIÓN Y DISTRIBUCIÓN DE SiC EN
COMPOSITOS DE MATRIZ METÁLICA Al-Si/SiCp**

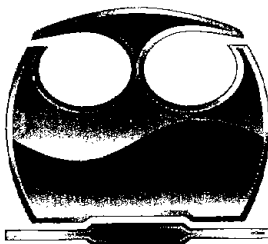
TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**DOCTOR EN INGENIERÍA
DOCTOR EN MATERIALES: METALURGIA
(INGENIERÍA QUÍMICA)**

PRESENTA:

M. EN C. JOSÉ ALEJANDRO GARCÍA HINOJOSA



MÉXICO D.F

2005

m 340421



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

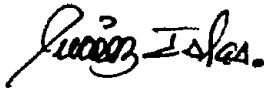
JURADO ASIGNADO

Presidente: Dr. Lorenzo Martínez Gómez (CCF-UNAM)
Primer Vocal: Dr. Gabriel Torres Villaseñor (IIM-UNAM)
Segundo Vocal: Dr. José Gonzalo González Reyes (IIM-UNAM)
Tercer Vocal: Dr. Alfredo Flores Valdez (CINVESTAV Saltillo)
Secretario: Dr. José Luis Albarrán Gómez (CCF-UNAM)
Primer Suplente: Dr. Arturo Barba Pingarrón (FI-UNAM)
Segundo Suplente: Dr. José Gerardo Cabañas Moreno (ESFM-IPN)

Sitio donde se desarrollo el tema:

- Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química UNAM
- Instituto de Investigación en Materiales UNAM
- Laboratorio de Metalurgia no Ferrosa, Universidad de Gante Bélgica

ASESOR



Dr. Julio Alberto Juárez Islas

SUSTENTANTE



M. en C. José Alejandro García Hinojosa

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: José Alejandro
García Hinojosa

FECHA: 28/01/05

FIRMA: 

La fonderie est un matier ce guide n'a pas la pretention de vous l'apprendre.

Porque antes de ser sólido tuvo que ser líquido, Porque la Metalurgia antes de ser ciencia fue Fundición y los Procesos Metalúrgicos nacieron de la fundición.

DEDICATORIAS

A mi familia:

Por soportarme en los momentos malos y buenos, por tener la paciencia en mis lapsos de frustración y entendimiento, INFINITAS GRACIAS.

Al Dr. M.K. Surrappa (Indian Institute of Science, Bangalore India):

Por su conocimiento, su calidez y su desinteresada ayuda, por la amistad que nos ha acercado como investigadores y como personas, GRACIAS Dr. Surappa.

Al Dr. Yvan Houbaert (Universiteit Gent Belgie):

A otro entrañable amigo, por su apoyo, por hacerme sentir en su casa como de su familia y como amigo, por las Leffe, GRACIAS Dr. Houbaert.

A mis amigos y compañeros:

Por su amistad, por cada uno de los momentos de convivencia, los cuales me han servido para ser un buen ser humano y cree en los amigos verdaderos, porque junto a cada uno de ellos estamos forjando la calidad de nuestros alumnos, GRACIAS A TODOS.

A mis alumnos:

A cada uno de ellos, los malos, los buenos y los excelente, por su frescura y su juventud, por su dedicación y trabajo, por las grandes satisfacciones que me han brindado como alumnos y profesionistas, porque cada uno de ellos forma parte de los muchos años que tengo en esta maravillosa institución, gracias jóvenes, muchas gracias.

A mi asesor Dr. Julio A. Juárez Islas:

Por su paciencia y su confianza "más vale tarde que nunca", gracias asesor.

A la UNAM:

A la máxima casa de estudios, porques soy de piel dorada y de corazón azul, como no te voy a querer-como no te voy a querer, si eres mi casa, mi mente y mi inteligencia. Por el orgullo de ser PUMA y UNIVERSITARIO. Gracias Por la oportunidad de hacerte parte de mi vida.

A mis profesores: MMN y MENA:

Que han sido un ejemplo del profesionalismo académico y que fueron pilar en mi formación como Ingeniero Químico Metalúrgico. En memoria del Dr. MMN.



AGRADECIMIENTOS

Se agradece a los proyectos DGAPA-PAPPII IN102902-3 y IN105804 por el apoyo financiero otorgado, el cual fue de una ayuda invaluable para alcanzar la finalización de este trabajo.

Así como al Dr. M. K. Surappa profesor-investigador del Indian Institute of Science en Bangalore India, por haberme recibido en sus instalaciones, así como por sus valiosas orientaciones y discusión en los resultados experimentales, los cuales fueron motivo de dos publicaciones internacionales entre la UNAM y el IISc.



DEPARTMENT OF METALLURGY

Prof. M.K. Surappa Ph.D. (IISc)

INDIAN INSTITUTE OF SCIENCE
BANGALORE - 560 012.
INDIA

Date: 3-11-2004

The Director of Research
UNAM
Mexico

Dear Sir,

I am very pleased to write this letter about Mr. J. Alejandro Garcia-Hinojosa of Metallurgical Engineering Department, Chemistry faculty of UNAM. I have known Mr. Garcia for nearly 10 years. I have closely followed his work on MMCs and provided him necessary inputs in his research work on MMCs. He has interacted with me very closely and also visited my lab in Bangalore (India) twice and spent week each time. His work on foundry aspects of MMCs has great significance from the point of view of manufacturing of MMC components. I will be pleased to interact with Mr. Garcia and carry out collaborative work.

Thanking you

Sincerely yours

M. K. SURAPPA



ÍNDICE

Resumen	<i>i</i>
Introducción	<i>iii</i>
Relación de figuras	<i>v</i>

PARTE I. ANTECEDENTES

CAPITULO I. Aleaciones coladas Al-Si

	pag.
<i>Introducción</i>	<i>1</i>
<i>1. Aleaciones coladas Al-Si</i>	<i>2</i>
<i>2. Diagrama de fases Al-Si</i>	<i>3</i>
<i>3. Estructuras de aleaciones binarias Al-Si hipoeutécticas</i>	<i>5</i>
<i>Efecto del Na y el Sr</i>	
<i>Diagramas Al-Sr, Al-Si-Sr y Al-Si-Na</i>	
<i>4. Efecto del: Mg, Na, Sr y Ti</i>	<i>19</i>
<i>A. Efecto del Mg</i>	
<i>Diagrama Ternario Al-Si-Mg</i>	
<i>B. Efecto del Titanio -teorías de refinación de grano-</i>	<i>23</i>
<i>Diagramas Ternarios: Al-Si-Ti</i>	
<i>C. Efecto del Hierro</i>	<i>33</i>
<i>5. Interacción entre los procesos de fabricación y los tratamientos en fase líquida de aleaciones Al-Si</i>	<i>33</i>
<i>6. Propiedades y Aplicaciones</i>	<i>35</i>
<i>Bibliografía</i>	<i>41</i>
<i>Anexos</i>	<i>43</i>

CAPITULO II. Compositos colados de Al-Si/SiCp

	pag.
<i>1. Sistemas más comunes de CLMMCs</i>	<i>1</i>
<i>Introducción</i>	
<i>2. Rutas de síntesis y fabricación de compositos</i>	<i>3</i>



3. Sistema Al-Si/SiC	8
<i>Atrapamiento rechazo de partículas durante la solidificación</i>	
<i>Efectos de nucleación y crecimiento</i>	
<i>Espaciamiento interdendrítico</i>	
<i>Humectabilidad y reacciones interfaciales</i>	
4. Efecto de aleantes y humectantes en el sistema Al-Si-SiCp	27
<i>Efecto del magnesio</i>	
<i>Efecto del sodio y el estroncio</i>	
<i>Efecto del titanio</i>	
5. Propiedades y Aplicaciones	39
<i>Bibliografía</i>	46

PARTE II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

CAPITULO I. Diseño y procedimiento experimental

<i>Introducción</i>	pag. 1
1. <i>Diseño Experimental</i>	2
2. <i>Materiales utilizados</i>	4
3. <i>Métodos de caracterización</i>	10
3a. <i>Metalografía Óptica Cuantitativa.</i>	
3b. <i>Microscopía Electrónica de Barrido</i>	
3c. <i>Difracción de Rayos X</i>	
3d. <i>Dureza</i>	
4. <i>Muestras sin reforzar</i>	14
4a. <i>Al-7Si sin agitación</i>	
4b. <i>Al-7Si con agitación</i>	
4c. <i>Al-7Si con Sr</i>	
4d. <i>Al-7Si-Sr con agitación</i>	
4e. <i>Al-7Si con Mg</i>	
4f. <i>Al-7Si con Na</i>	
4g. <i>Al-7Si con Ti</i>	
5. <i>Muestras reforzadas (compositos)</i>	35
<i>Método del vórtice</i>	
<i>Bibliografía</i>	41



PARTE III. RESULTADOS, DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

CAPITULO I. Resultados y discusión de la caracterización de compositos colados

	pag.
1. <i>Composito Al-7Si-10 % en vol. SiCp</i>	1
2. <i>Composito Al-7Si-10 % en vol. SiCp con magnesio</i>	9
3. <i>Composito Al-7Si-10 % en vol. SiCp con sodio</i>	19
4. <i>Composito Al-7Si-10 % en vol. SiCp con estroncio</i>	22
5. <i>Composito Al-7Si-10 % en vol. SiCp con titanio</i>	47
<i>Bibliografia</i>	64
<i>Anexos</i>	69
<i>Anexo 1. Cálculos termodinámicos</i>	
<i>Anexo 2. Solidificación de aleaciones Al-7Si-XMg</i>	

CAPITULO 2. Conclusiones

	pag.
1. <i>Matriz sin reforzar</i>	1
2. <i>Matriz reforzada (composito)</i>	2
3. <i>Composito con Mg</i>	4
4. <i>Composito con Na</i>	4
5. <i>Composito con Sr</i>	5
6. <i>Composito con Ti</i>	6
7. <i>Recomendaciones</i>	10



RESUMEN

El objetivo de este proyecto fue evaluar el efecto de la presencia de pequeñas cantidades de Sr, Na y Ti sobre la incorporación, distribución y microestructura de la matriz en composites Al-7Si-X/SiCp y comparar con el efecto producido por la adición de 1 y 3% de Mg, elemento utilizado como agente humectante en la fabricación de composites del sistema Al/SiC. El composite se fabricó por el método del vórtice y se adicionó a la matriz un 10 % en volumen de partículas de SiC. Se ensayaron diferentes porcentajes de los elementos mencionados, niveles que se definen sobre la base de las características benéficas producidas sobre la matriz en aleaciones sin reforzar. Las muestras obtenidas se evaluaron desde el punto de vista de su micro y macroestructura, mediante Metalografía Óptica Cualitativa y Cuantitativa (MOC), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) equipado con Microanálisis por Espectroscopia Dispersiva con Rayos X (EDS) y Espectroscopia de Longitud de Onda Dispersiva (WDS) y complementado con técnicas de Difracción de rayos X (DRX). Lo anterior con el objeto de explicar los fenómenos que influyen en las características de incorporación del SiCp y el efecto sobre la estructura de la matriz, así como evaluar la posibilidad de sustituir los altos niveles de Mg sugeridos en la bibliografía, por adiciones más pequeñas de Sr o Ti, con un efecto benéfico adicional sobre la microestructura o macroestructura de la matriz. Finalmente, se evaluó la dureza de la matriz del material compuesto. Los principales efectos que tiene la adición de los elementos estudiados son los siguientes:

- 1) La adición de Na en forma de sal provoca la deshumectación total del SiC y un asentamiento del mismo.
- 2) Adiciones de Sr en contenidos de 0.05 a 0.10 % promueven una elevada incorporación y mejoras en la distribución del SiC en la matriz. Adicionalmente se provoca la modificación del Si eutéctico.
- 3) Niveles mayores al 0.2 % de Sr provocan una involución del Si eutéctico, la presencia de agregados de partículas o clusters y una disminución de la cantidad de partículas retenidas en la matriz.
- 4) La adición de Mg entre 1 y 3 % tiene un efecto marginal sobre la mejora de la microestructura de la matriz, así como en la distribución de partículas de SiC en el composite.
- 5) La adición de Ti en forma de aleaciones maestras Al-6Ti y Al-5Ti-1B son adecuados refinadores de grano para los composites bajo estudio, promoviendo una mejor distribución del reforzante en la matriz.
- 6) La refinación de grano mediante sales halogenadas, K_2TiF_6 , provocan la total deshumectación del reforzante y consecuentemente el rechazo de las partículas de la matriz.



ABSTRACT

The objective of this project was to evaluate the effect of Na, Sr and Ti addition on the incorporation, distribution and structure of the matrix of an SiC particles in Al-7Si-X/10 vol.% SiCp cast composites and to compare with the effect produced by 1 to 3 wt. % Mg addition, this last element usually is added as wetting agent in Al-Si-SiCp or Al-Si-Al₂O₃ composites, and widely recommended on the literature. Cast composites were manufactured by vortex method and 10 vol. % SiC was added to Al-7Si matrix. Different levels of each element were added to the cast composite. Addition levels were defined considering the improvement effect produced on the monolithic matrix. Microstructure and macrostructure of the samples obtained were evaluated by Optical Microscopy techniques, Scanning Electron Microscopy (SEM) equipped with EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) and WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy) microanalysis technique and Difracción X ray Techniques (DXR). According the results the phenomenon of incorporation, distribution and structure characteristics were explained, also the microstructural changes were linked to elements tested in this project. The possibility of substitution of high quantities of Mg usually added by small addition of Sr or Ti was evaluated too. Finally Vickers hardness of the matrix was evaluated. Following major conclusion were obtained:

- 1) Addition of Na as alkaline salt provokes total dewetting and settling of the SiC during the manufacturing processes.
- 2) Efficiency incorporation of SiCp in Al-Si alloy is maximum with additions of Sr in the range of 0.05-0.10 % Sr, and additionally promotes the modification of the Si eutectic phase.
- 3) Higher addition of 0.20 % Sr lead to involution of Si morphology, particles cluster formation and Sr precipitation of Sr rich phases.
- 4) Addition of Mg between 1 to 3 % just has a marginal effect on the microstructure of the matrix and the incorporation and distribution of SiC in the matrix.
- 5) Al-6Ti and Al-5Ti-1B master alloys have proved to be suitable grain refiners agents for the composite leading to more uniform distribution of SiCp in the matrix.
- 6) Additions of salt based grain refiners such as K₂TiF₆ leads to complete dewetting of SiC particles and subsequently complete rejection of SiCp from the melt composite.



INTRODUCCIÓN

En los últimos años el estudio sobre materiales compuestos colados de matriz metálica ligera (CLMMC's) se ha incrementado significativamente, especialmente en el campo de composites de matrices como lo son los de base: Al, Mg y Ti. Los estudios realizados han sido dirigidos a la comprensión y entendimiento del comportamiento y características de estos nuevos materiales, con la finalidad de sustituir las aleaciones tradicionales ferrosas como los aceros y los hierro colados de elevada densidad, por otras mucho más ligeras y con propiedades mecánicas similares o superiores. Estos materiales se encuentran en algunos países de primer mundo en la etapa de fabricación de prototipos para ser aplicados en un corto o mediano plazo a gran escala en áreas productivas como: la aerospacial, militar, automotriz, aeronáutica, componentes deportivos y componentes de maquinaria industrial. Sin embargo la fabricación de estos materiales ha presentado problemas en sus características estructurales, que repercuten en sus propiedades mecánicas y físicas. Entre estos se pueden mencionar:

- características de anisotropía cuando se utilizan como refuerzo fibras orientadas de cerámicos
- falta de adherencia entre la matriz y el cerámico
- presencia de porosidad especialmente en procesos que involucran fase líquida (procesos de fundición directa)
- distribución e incorporación inadecuada del cerámico o reforzante (segregación)
- deterioro en las propiedades por incompatibilidad entre los dos materiales que conforman el composito - niveles limitados de incorporación-
- velocidades críticas de solidificación que definen las características de distribución y segregación de las partículas de cerámico
- efectos microestructurales sobre la matriz como: la precipitación de fases secundarias indeseables (como el Al_3C_4 , espínelas e intermetálicos frágiles)
- asentamiento o flotación de partículas.
- presencia de microgrietas
- disolución de partículas en aluminio líquido
- aglomeración de partículas

Muchos de estos problemas y características continúan bajo un intenso estudio y discusión, dentro de ellos el que tiene especial importancia es el uso de ciertos elementos con características



especiales que mejoren las condiciones interfaciales matriz-cerámico (promotores de la humectabilidad) y las características de la estructura de la matriz, de forma tal que promuevan una mejor incorporación y distribución del reforzante, tal es el caso del Mg sobre el cual se reporta una buena cantidad de estudios. En el caso del Sr, Na y Ti, se tiene una incipiente información reportada en la bibliografía. Adicionalmente los argumentos sobre los modelos que explican los fenómenos interfaciales que suceden en la unión matriz cerámico por la presencia de estos elementos no son claros y están sujetos a discusión, además de ser insuficientes y limitados. Por otra parte el Sr y el Na son elementos que en pequeñas cantidades modifican la morfología del Si de la fase eutéctica, de acicular a globular fibrosa en las aleaciones base Al-Si sin reforzante, confiriendo mejores propiedades que las aleaciones que no son tratadas con estos elementos, y que en términos generales se podría considerar que afectan benéficamente la interacción matriz-cerámico. Por otra parte, el Ti es normalmente un refinador de grano de las aleaciones base aluminio, el cual en algunas referencias se menciona que contribuye a mejorar las condiciones de distribución de las partículas de SiC durante la solidificación, además de reducir el tamaño de grano de la matriz de CLMMC's (Cast Light Metal Matriz Composites o Compositos colados de matriz ligera). Finalmente en el caso del Mg, este es un elemento que mejora las propiedades de resistencia de la matriz y de acuerdo a algunos autores crea las condiciones más favorables de humectación entre la matriz y el cerámico reforzante, especialmente cuando este es alúmina (Al_2O_3) o carburo de silicio (SiC).



RELACIÓN DE FIGURAS

PARTE I. ANTECEDENTES
CAPITULO I. Aleaciones coladas Al-Si

FIGURA 1. (a) Diagrama de fases Al-Si, (b) Detalle de la zona rica en Al

FIGURA 2. Estructura de una aleación Al-Si (a) con enfriamiento rápido (colada a presión), (b) estructura de una aleación Al-Si con enfriamiento lento (colada en molde de arena).

FIGURA 3. Estructura de una aleación Al-Si (a) colada en molde de arena y modificada con Sr, (b) estructura de una aleación hipereutética Al-Si refinada con fósforo.

FIGURA. 4. Dependencia del tamaño del DAS con la velocidad de enfriamiento (Campbell J., 1991)

FIGURA 5. Macroestructura de aleaciones Al-Si hipoeutética (a) sin refinador de grano y (b) con refinador de grano.

FIGURA 6. Estructura de una aleación (a) Al-7 % Si (A356), sin modificar y modificada. (b) aleación eutética Al-11.7 % Si, sin modificar y modificada.

FIGURA 7. Estructura de una aleación Al-Si hipoeutética que presenta Si primario poliédrico.

FIGURA 8. Localización de los planos gemelos y esquinas re-entrantes de los cristales de Si.

FIGURA 9. Absorción de átomos de impurezas en las etapas de crecimiento del Si, provocados por la gemelación de cristales (según Hellawell 1987)

FIGURA 10. Estructura con morfología globular fibrosa de Si, obtenidas por MEB, (a) baja resolución y (b) alta resolución.

FIGURA 11. (a) Estructura sobremodificada con Na, (b) estructura sobremodificada con Sr.

FIGURA 12a. Zona rica en Al, del diagrama binario Al-Na

FIGURA 12b. Diagrama ternario Al-Si-Na, en la zona rica en Al

FIGURA 13. Diagrama binario Al-Sr.

FIGURA 14. Estructuras de la aleaciones Al-Sr, hipereutética Al-10 % Sr, donde (1) fase eutética Al-Al₄Sr y (2) es el intermetálico primario Al₄Sr.

FIGURA 15a. Diagrama ternario Al-Si-Sr, grafica de líquidus, el recuadro indica la zona rica en Al.

FIGURA 15b. Isoterma proyectada a 500 °C, las fases de equilibrio formadas en la esquina rica en Al, con bajos contenidos de Si y muy pequeñas cantidades de Sr son: $\alpha(\text{Al})$, Si y la fase intermetálica Al₂Si₂Sr(τ_1)



- FIGURA 15c.** Diagrama de fase binario Si-Sr, ampliación de la zona rica en Si
- FIGURA 16a.** Aleación Al-7Si (a) con 0.55 % de Mg en estado de colada
- FIGURA 16b.** con 0.65 % de Mg después del tratamiento térmico
- FIGURA 16c.** Estructura de una aleación Al-Si con altos contenidos de Fe.
- FIGURA 17.** Diagrama binario Al-Mg
- FIGURA 18.** Diagrama ternario Al-Si-Mg, zona rica en Al y bajos contenidos de Mg.
- FIGURA 19.** Escala de temperatura y curva de enfriamiento para aluminio puro.
- FIGURA 20.** Cristales de aluminio formados en la superficie del molde, debido a que el metal es enfriado por debajo de la temperatura de nucleación.
- FIGURA 21.** Representación de los perfiles de solidificación y temperatura de aluminio puro.
- FIGURA 22.** Escala de temperatura y curva de enfriamiento para solidificación de aluminio con partículas nucleantes.
- FIGURA 23.** Representación de los perfiles de solidificación y temperatura de aluminio, con partículas nucleantes adicionadas después de que la zona de grano columnar se ha formado.
- FIGURA 24.** Diagrama de fase Al-Ti, mostrando la reacción peritética a 655°C y 0.15 de Ti.
- FIGURA 25.** Escala de temperatura y curva de enfriamiento para solidificación de aluminio en presencia de $TiAl_3$, adicionadas después de que la zona de grano columnar se ha formado.
- FIGURA 26.** Representación esquemática de nucleación y refinación de grano de aluminio con reacción peritética ($TiAl_3$).
- FIGURA 27.** Representación de solidificación de aluminio, con adición previa a la colada de partículas $TiAl_3$ y TiB_2 en forma de aleación maestra Al-Ti-B.
- FIGURA 28.** Microestructura de una aleación A356, observar la fase $Al_5(Mn,Fe)_3Si_2$ en forma de escritura china, la fase Al_5FeSi en forma de agujas y la fase Mg_2Si como precipitados finos.
- FIGURA. 29.** Relación entre la refinación química, la modificación, la velocidad de enfriamiento, la macroestructura y microestructura de una aleación Al-Si.
- FIGURA 30a.** Relación entre el índice de calidad, la velocidad de enfriamiento y la cantidad de Sr residual en una aleación A356.



PARTE I. ANTECEDENTES

CAPITULO II. Compositos colados de Al-Si reforzados con partículas de SiC

FIGURA 1. Condiciones de atrapamiento-rechazo, segregación de partículas reforzantes en función de la morfología sólido-líquido y las condiciones locales de flujo (Séller R.J., 1996).

FIGURA 2. Etapas involucradas en el proceso de solidificación de compositos colados

FIGURA 3. Distribución de partículas de cerámico bajo solidificación multidireccional en función de la velocidad de solidificación (R) y el nivel de convección.

FIGURA 4. Partículas de SiC ubicadas en la región interdendrítica eutéctica en una matriz Al-Si hipoeutéctica.

FIGURA 5. Diagrama mostrando las posibles interfases del sistema Al-Si/reforzante

FIGURA 6. Esquema del modelo de capa límite enriquecida localizada alrededor de la partícula de SiC, se presenta tanto el perfil de composición como el de temperaturas.

FIGURA 7. Efecto de la adición de Si y la temperatura sobre el ángulo de contacto en el sistema Al/SiC, (●) Al-5 % Si/SiC, (▲) Al-12 % Si, (○) Al-18 % Si/SiC (Laurent V., 1987)

FIGURA 8. Variación del ángulo de contacto para el sistema Al-SiC (a) en función de la temperatura y (b) por efecto de los aleantes Mg y Cu en función del tiempo de contacto.

FIGURA 9. Zona rica en Al del diagrama ternario Al-Mg-Si, presentando los límites de solubilidad de Mg y Si en Al a 520 y 200 °C (Salvo et al, 1991).

FIGURA 10. Variaciones del Mg_2Si y el Si en función del % de Si rechazado para compositos Al-1 % Mg reforzado con SiCp (Salvo et al, 1991)

FIGURA 11. Humectabilidad del SiC por (a) aluminio líquido a 1273 °K y (b) por Al-5.5 % en peso Ti.

FIGURA 12. Piezas prototipo fabricadas de compositos colados con matriz base aluminio reforzados con partículas de SiC, (a) cabeza de palo de golf, (b) conector del eje de transmisión automotriz y (c) engrane industrial.

FIGURA 13. Ejemplos de piezas prototipo de composito Al-SiCp para aplicaciones automotrices (a) camisas de cilindros, (b) disco de frenos, (c) soporte de pastilla de frenos y (d) brazo de suspensión.

FIGURA 14. Diversos componentes fabricados de compositos base Aluminio, reforzados con partículas de SiC, (a) engrane de bicicleta, (b) caja de sistema eléctrico y (c) carcasa para motor de avión.

**PARTE II. DESARROLLO EXPERIMENTAL****CAPITULO I. Diseño experimental y fabricación de muestras sin reforzar y reforzadas**

FIGURA 1. Fotografía de las partículas de SiC, obtenida por MEB.

FIGURA 2. Espectro de RX de las partículas de SiC.

FIGURA 3.(a) Aleación maestra Al-10 Sr, la cual presenta en su microestructura $SrAl_4$ en forma de placas embebidas en una matriz de fase eutéctica (Al-SrAl₄); espectro y mapeo de la fase rica en Sr. **(b)** Espectro y mapeo elemental de Ti para la aleación maestra Al-6Ti y **(c)** Espectro y mapeo de Ti para la aleación maestra Al-5Ti-1B.

FIGURA 4. Microestructura de una aleación A356 de colada sin agitar, atacada con HF al 1 %, **(a)** obtenida por MO y **(b)** obtenida por MEB.

FIGURA 5. Barrido lineal de Si, aplicado a la aleación matriz sin agitar y sin reforzar

FIGURA 6. Espectros obtenidos para las fases de la matriz sin agitar, **(a)** solución sólida α (Al), **(b)** placas de Si del eutéctico, **(c)** intermetálico AlFeSi

FIGURA 7. Macroestructura de la aleación matriz Al-7Si sin agitación.

FIGURA 8. Microestructura de la matriz, agitada a 1050 RPM y atacada con HF al 0.5 % vol. obtenida por MEB.

FIGURA 9. Macroestructura de la matriz sin reforzar, sin Sr y agitada a 1050 rpm

FIGURA 10a. Microestructuras de la aleación Al-7Si con adición de 0.01 % Sr obtenidas por MO y MEB.

FIGURA 10b. Microestructuras de la aleación matriz Al-7Si con 0.020 % Sr obtenidas por MO y por MEB a bajos y altos aumentos,

FIGURA 10c. Macroestructura de la aleación matriz Al-7Si con 0.20 % Sr.

FIGURA 11a. Aleación A356 tratada con 0.05 % Sr, obtenidas por MO a bajos y altos aumentos

FIGURA 11b. Aleación A356 tratada con 0.05 % Sr obtenida por MEB.

FIGURA 11c. Espectros obtenidos de las fases analizadas para la aleación matriz tratada con 0.05 %Sr, Solución sólida α (Al) y placas de Si del eutéctico, Si_e

FIGURA 11d. Mapeos elementales de Al, Si y Sr, para el composito con 0.05 % Sr.

FIGURA 12. Microestructuras de la aleación Al-7Si con adición de **(a)** 0.10 % Sr, **(b)** con 0.20 % Sr . Observar la regresión morfológica del Si eutéctico y la cantidad de la fase rica en Sr, fase poliédrica.



FIGURA 13a. Matriz con 0.10 % Sr, mapeo elemental de Al, Si y Sr.

FIGURA 13b. Matriz con 0.20 % Sr, mapeo elemental de Al, Si y Sr.

FIGURA 13c. Espectros obtenidos por EDS de las fases α (Al), el Si_e y la fase rica en Sr.

FIGURA 14. Microestructura de la aleación Al-7Si con 0.01 % Sr y agitada a 1050 RPM.

FIGURA 15. Microestructura de la aleación A356 con 1 % de Mg obtenida por MO, atacada con HF al 1 % vol.

FIGURA 16. Microestructura de la aleación A356 con 2 % de Mg obtenida por BSE y mapeos elementales de Al, Si y Mg.

FIGURA 16b. Espectro de la fase rica en Mg.

FIGURA 17. Microestructura de la aleación A356 con 3 % de Mg obtenida por BSE y mapeos elementales de Al, Si y Mg.

FIGURA 18a. Microestructura de la aleación A356 comercial, tratada con 0.60 % de sal, observar la forma del Si eutéctico con morfología globular

FIGURA 18b. Microestructura obtenida por MEB, de la muestra anterior.

FIGURA 18c. Macroestructura de la matriz tratada con 0.60 % de sal base Na

FIGURA 18d. Matriz con 0.60 % Na, imagen obtenida por BSE y mapeos elementales de Al, Si y Na.

FIGURAS 19. Muestra con 0.15 % Ti en forma de sal de K_2TiF_6 (a) macroestructura (b) microestructura y (c) mapeo elemental de Ti.

FIGURAS 20. Muestra con 0.25 % Ti tratada con aleación maestra binaria Al-6Ti (a) macroestructura, (b) microestructura y (c) mapeo elemental de Ti.

FIGURAS 21. Muestra con 0.15 % Ti tratada con aleación maestra ternaria Al-5Ti-1B (a) macroestructura, (b) microestructura y (c) mapeo elemental de Ti.

FIGURA 22. Esquema del equipo utilizado para la fabricación de composites

PARTE III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPITULO I. Caracterización microestructural de composites colados.

FIGURA 1. Composito de referencia Al-7Si-10 % vol. SiCp, (a) distribución del SiC en la matriz, (b) detalle de la microestructura y presencia de conglomerados.

FIGURA 2. Composito Al-7Si-10% vol. SiCp (a) forma parcialmente globular del Si eutéctico alrededor de una partícula de SiC y (b) presencia de Si acicular cerca de partículas de SiC.



FIGURA 3a. Macroestructura del compuesto Al-7Si-10 % vol. SiCp

FIGURA 3b. Esquema del mecanismo de formación de grano de la aleación Al-7Si en presencia de partículas de SiC.

FIGURA 4. Espectros EDS de las diferentes fases analizadas del compuesto de referencia: α (Al), Si eutéctico (Si_e), y partícula de SiC.

FIGURA 5. Barrido lineal elemental de Al, Si, Mg y Sr en la zona matriz-SiC-matriz, del compuesto de referencia

FIGURA 6. Compuesto Al-7Si-10 % vol. SiCp, mapeo elemental de Al, Si, Mg y Sr.

FIGURA 7. Difractograma de rayos X del compuesto Al-7Si-10 % vol. SiCp

FIGURA 8. Compuesto con 1 % Mg, mostrando la distribución del SiC en la matriz y la porosidad.

FIGURA 9. Compuesto con 1 % Mg, microestructura y detalle de la fase rica en Mg.

FIGURA 11. Macroestructura del compuesto Al-7Si-1Mg-10%SiCp

FIGURA 12. Compuesto con 1 % Mg, espectros EDS obtenidos para las fases: α (Al), Si eutéctico y la fase rica en Mg.

FIGURA 13a. Compuesto con 1 % Mg, barrido lineal elemental de Al, Si y Mg, en la interfase matriz-cerámico

FIGURA 13b. Compuesto con 1 % de Mg, mapeo elemental de Al, Si y Mg

FIGURA 14. Difractograma de rayos X, mostrando las fases presentes en el compuesto Al-7Si-1Mg-10 % SiCp.

FIGURA 15. Compuesto con 3 % Mg, observar la distribución y ubicación de partículas de SiC, y la porosidad.

FIGURA 16. Misma muestra de la figura anterior, observar la morfología del Si eutéctico y el espaciado interdendrítico, imágenes obtenidas por (a) MO y (b) SEM.

FIGURA 17. Macroestructura del compuesto Al-7Si-3Mg-10% vol. SiCp.

FIGURA 18. Compuesto con 3 % Mg, espectros EDS obtenidos para las fases identificadas como: α (Al), Si eutéctico y la fase rica en Mg.

FIGURA 19a. Compuesto con 3 % Mg, barrido lineal elemental de Al, Si y Mg en la interfase matriz-cerámico-matriz.

FIGURA 19b. Compuesto con 3 % Mg, imagen por BSE y mapeos elementales de Al, Si y Mg.



FIGURA 20. Difractograma de rayos X, de la muestra Al-7Si-3 % Mg/10 % vol. SiCp

FIGURA. 21 Composito tratado con 0.60 % de sal base Na, (a) fotografía a bajos aumentos sin ataque, observar que no hay presencia de SiC en la matriz. (b). Microestructura anterior obtenida a mayores aumentos por MO, (c) Microestructura obtenida por MEB. Observar en las dos últimas la forma acicular del Si eutéctico.

FIGURA 22. Macroestructura del “composito” con 0.60 % de sal base Na.

FIGURA 23. Composito con 0.60 % sal base NaF, espectro obtenido para (a) la solución sólida α (Al), (b) placa de Si de la fase eutéctica.

FIGURA 24. Composito con 0.60 % de sal base Na, estructura y mapeos elementales de Al, Si y Na.

FIGURA 25. Microestructura mostrando la distribución de las partículas de SiC en la matriz (a) para el composito con 0.01 % Sr y (b) para el composito con 0.025 % Sr.

FIGURA 26. Detalle de las morfologías del Si eutéctico para los compositos con (a) 0.01 % Sr y (b) con 0.025 % Sr.

FIGURA 27. Espectros EDS del composito con 0.025 % Sr de: solución sólida α (Al), Si eutéctico, partícula de SiC.

FIGURA 28. Composito con 0.025 % Sr, mapeo elemental de Al, Si y Sr.

FIGURA 29. Composito con 0.025 % Sr, espectro de rayos X.

FIGURA 30. Microestructura que muestra la distribución del SiC en la matriz para los compositos con (a) 0.05 % Sr y (b) 0.10 % Sr

FIGURA 31. Morfología del Si eutéctico para los compositos (a) con 0.05 % de Sr y (b) con 0.10 % Sr, a baja resolución y mostrando el detalle de la morfología del Si eutéctico.

FIGURA 32a. Espectros obtenidos por EDS de las fases del composito con 0.10 % Sr.

FIGURA 32b. Mapeo elemental de Al, Si y Sr, para el composito con 0.10 % Sr

FIGURA 33. Barrido elemental lineal de Al, Si y Sr en la región matriz-SiC-matriz para el composito con 0.10 % Sr.

FIGURA 34. Microestructura que presenta la incorporación de SiC en la matriz y la porosidad de los compositos con (a) 0.20 % Sr y (b) con 0.30 % Sr.

FIGURA 35. Detalle del Si eutéctico de los compositos con (a) 0.20 % Sr y (b) 0.30 % Sr.

FIGURA 36. Composito con 0.30 % Sr, forma y ubicación de la fase rica en Sr identificada por MO.

FIGURA 37. Composito con 0.20 % Sr, barrido lineal elemental de Al, Si y Sr de la interfase matriz-partícula-matriz.



FIGURA 38. Mapeo elemental Al, Si y Sr, para el compuesto con 0.20 % Sr. Notar la concentración de Sr en las regiones donde se ubica la partícula de SiC.

FIGURA 39. Compuesto con 0.3 % Sr, espectro por rayos X mostrando el débil pico del compuesto SrAl_2Si_2

FIGURA 40. Compuesto con 0.5 % Sr, detalle del incremento del tamaño de la fase rica en Sr, así como su ubicación. Observar en la imagen (b) la muestra ligeramente sobre-atacada presenta la

FIGURA 41. Compuesto con 0.50 % Sr, espectro WDS de la fase rica en Sr. Los recuadros muestran el detalle del pico de Sr y el mapeo elemental de Sr en la región matriz-SiC.

FIGURA 42. Comparación de los espectros de rayos X de las muestras con (a) 0.01, (b) 0.05, (c) 0.10 y (d) 0.30 % de Sr, solo en la muestra con 0.3 % Sr se observa con relativa claridad el pico correspondiente al compuesto SrAl_2Si_2

FIGURA 43. Compuesto Al-7Si/10 % SiC tratado con 0.15 % en peso de Ti en forma de sal K_2TiF_6 (a) macroestructura y (b) microestructura y mapeo elemental de titanio obtenido por WDS en la matriz libre de partículas de SiC.

FIGURA 44. Compuesto con 0.15 % Ti, tratado con sal de K_2TiF_6 , espectros característicos de la solución sólida $\alpha(\text{Al})$ y las placas de Si eutéctico.

FIGURA 45. Mapeos elementales de Al, Si, Ti, K y F obtenidos por EDS de la matriz libre de partículas de SiC, para el compuesto tratado con K_2TiF_6 .

FIGURA 46. Compuesto tratado con 0.25 % Ti utilizando aleación maestra Al-6Ti (a) Macroestructura y (b) Microestructura obtenida por MO.

FIGURA 47. Mapeos elementales de Ti obtenidos por WDX, que muestra la zona de elevada concentración de Ti (a) en la interfase matriz-cerámico y (b) en el seno de la matriz

FIGURA 48. Espectro de la fase rica en Ti obtenido por WDS para el compuesto tratado con Al-6Ti.

FIGURA 49. Esquema del mecanismo de “refinación limitada” en composites Al-7Si-10 % vol. SiC, con adiciones de aleación maestra Al-6Ti.

FIGURA 50a. Mapeo elemental de Al, Si y Ti obtenido por EDX, para la muestra tratada con aleación maestra Al-6Ti.

FIGURA 50b. Barrido elemental lineal de O, Al, Si y Ti, en la intercara matriz-SiC, para el compuesto tratado con aleación maestra Al-6Ti.

FIGURA 51. Compuesto tratado con 0.15 % Ti con aleación maestra Al-5Ti-1B (a) Macroestructura y (b) Microestructura mostrando la distribución de SiC en la matriz.

FIGURA 52. Compuesto tratado con 0.15 % de Ti utilizando aleación maestra Al-5Ti-1B (a) mapeo elemental de Ti obtenido por WDS, (b) región en la que se detecto concentraciones locales de Ti en la matriz, (c) región en el borde de una partícula con concentración localizada de Ti, (d) mapeo elemental de boro ubicado en la región de concentración del Ti



FIGURA 53. Espectro de la zona rica en Ti obtenido por WDS en el composito tratado con aleación maestra Al-5Ti-1B.

FIGURA 54a. Mapeos elementales de Al, Si, Ti y B obtenidos por EDS para el composito tratado con aleación maestra Al-5Ti-1B.

FIGURA 54b. Barridos lineales elementales de O, Al, Si y Ti, en la región matriz-SiC, para el composito tratado con aleación maestra Al-5Ti-1B.

FIGURA 55. Análisis por rayos X del composito tratado con aleación Al-5Ti-1B.



PARTE I. ANTECEDENTES

CAPITULO I. Aleaciones coladas Al-Si

CONTENIDO.

	<i>pag.</i>
<i>Introducción</i>	1
1. <i>Aleaciones coladas Al-Si</i>	2
2. <i>Diagrama de fases Al-Si</i>	3
3. <i>Estructuras de aleaciones binarias Al-Si hipoeutécticas</i>	5
<i>Efecto del Na y el Sr</i>	
<i>Diagramas Al-Sr, Al-Si-Sr y Al-Si-Na</i>	
4. <i>Efecto del: Mg, Na, Sr y Ti</i>	19
A. <i>Efecto del Mg</i>	
<i>Diagrama Ternario Al-Si-Mg</i>	
B. <i>Efecto del Titanio -Boro, teorías de refinación de grano-</i>	23
<i>Diagramas Ternarios: Al-Si-Ti</i>	
C. <i>Efecto del Hierro</i>	33
5. <i>Interacción entre los procesos de fabricación y los tratamientos</i>	33
<i>en fase líquida de aleaciones Al-Si</i>	
6. <i>Propiedades y Aplicaciones</i>	35
<i>Bibliografía</i>	41
<i>Anexos</i>	43

Aleaciones Coladas Aluminio-Silicio

Introducción.

Dentro de la amplia variedad de aleaciones coladas comerciales base aluminio, destacan los sistemas Al-Cu (serie 2XX.X), Al-Si con cobre y/o con magnesio (serie 3XX.X) y Al-Si (serie 4XX.X), teniendo una especial importancia las aleaciones Al-Si de la serie 3XX, debido a sus características metalúrgicas, propiedades mecánicas, características de fundición, resistencia a la corrosión y susceptibilidad de ser tratadas térmicamente. Esto hace que estas aleaciones tengan una amplia variedad de aplicaciones como lo son: las automotrices (componentes como cabezas de monobloques, bombas de agua, carburadores, múltiples, etc.), en la industria del transporte (estructuras, chasis, soportes, manijas) y en la industria aeronáutica (componentes de turbinas, estructuras del fuselaje, engranes). De la misma forma la aplicación a componentes específicos de las aleaciones base aluminio cada vez se hace más extensa y necesaria debido a que se aprovechan además de las características antes enunciadas, su excelente balance entre su peso y sus propiedades mecánicas. Sin embargo las aleaciones



monolíticas por sí mismas no pueden competir contra los materiales tradicionales como las piezas de hierro y acero, debido a que poseen algunas características inferiores como lo son la resistencia al desgaste, la resistencia a la abrasión, el módulo de rigidez, la dureza y el coeficiente de expansión térmica, propiedades que pueden ser alcanzadas por las aleaciones base aluminio cuando son sometidas a un tratamiento térmico adecuado y adicionalmente son reforzadas con materiales cerámicos resistentes al desgaste y a la abrasión, de forma tal que la combinación de propiedades mecánicas puede competir con las aleaciones ferrosas, es decir con los hierros colados y con los aceros y de esta forma sustituirlo en una amplia variedad de aplicaciones para ingeniería.

1. Aleaciones Coladas Aluminio -Silicio.

Las aleaciones Al-Si de colada o fundición, constituyen entre el 85 y el 90 % del total de las aleaciones comerciales base aluminio consumidas a nivel mundial. Dentro de esta familia de aleaciones destacan las citadas en la TABLA 1.

TABLA 1
Composición de las aleaciones Al-Si de mayor aplicación industrial (AFS, 1990)

Aleación	Método(b)	ELEMENTO ALEANTE (% en peso)(a)					
		Si	Cu	Mg	Fe	Zn	Otros
319.0	S,P	6.0	3.5	< 0.10	< 1.0.	< 1.0	---
332.0	P	9.5	3.0	1.0	1.2	1.0	---
355.0	S,P	5.0	1.25	0.5	< 0.06	< 0.35	---
A356.0	S,P	7.0	< 0.20	0.35	< 0.2	< 0.1	---
A357.0	S,P	7.0	< 0.20	0.55	< 0.2	< 0.1	0.05Be
380.0	D	8.5	3.5	< 0.1	< 1.3	< 3.0	---
383.0	D	10.0	2.5	0.10	1.3	3.0	0.15 Sn
384.0	D	11.0	2.0	< 0.3	< 1.3	< 3.0	0.35 Sn
390.0	D	17.0	4.5	0.55	< 1.3	< 0.1	< 0.1 Mg
413.0	D	12.0	< 0.1	< 0.10	< 2.0	--	---
443.0	S,P	5.25	< 0.3	< 0.05	< 0.08	< 0.5	---

(a) Remanente: aluminio y otras impurezas.

(b) S colada en molde de arena, P colada en molde permanente, D colada a presión.



Para el caso específico de las aleaciones Al-Si binarias, estas se caracterizan por su fluidez y resistencia a la corrosión. Las aleaciones A356.0 y A357.0 son muy atractivas para muchas aplicaciones automotrices y aeronáuticas, por ejemplo con la A356.0 se fabrica una gran cantidad de rines para automóviles, las cuales están normalmente modificadas con estroncio, de forma tal que se obtienen las máximas propiedades de resistencia a la tensión y ductilidad después de ser sometidas a tratamiento térmico.

2. Diagrama de fases Al-Si

El diagrama del sistema Al-Si, es un sistema de reacción eutéctica simple, FIGURA 1a y 1b, con dos fases de muy baja solución sólida: la FCC (Al) y la cúbica tipo diamante (Si). Este diagrama ha sido evaluado experimentalmente por diversos autores y también calculado a partir de energías libres de Gibbs, optimizadas con respecto a datos termoquímicos y fases a la frontera. Las aleaciones Al-Si son las más importantes desde el punto de vista comercial y contienen pequeñas adiciones de Na (0.01 % en peso), las cuales se denominan como modificadas, debido al cambio en la morfología del Si eutéctico que provoca una mejora significativa en sus propiedades mecánicas en comparación con las aleaciones sin sodio. Adicionalmente, se les puede agregar Cu o Mg para mejorar su respuesta al tratamiento térmico de envejecimiento.

La máxima solubilidad de Si en Al es de 1.5 ± 0.1 % atm. a la temperatura eutéctica (577 °C), la solubilidad decrece hasta 0.005 % atm. a 300 °C. La solubilidad máxima de Al en Si es de 0.016 ± 0.003 % atm. a 1190 °C, haciéndose prácticamente insoluble abajo de esta temperatura. La solubilidad del Si en Al puede ser aumentada por enfriamiento rápido de la fase líquida. La máxima extensión de la solubilidad de la solución sólida se ha alcanzado a 11 ± 1 % atm. de Si, esto ha sido determinado por estudios de Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) en películas ultradelgadas de muestras enfriadas muy rápidamente. De la misma forma la composición del punto eutéctico puede desplazarse desde 12.7 % hasta el 17 % Si. A diferencia de las aleaciones Al-Ge, en las aleaciones Al-Si no se ha reportado la formación de compuestos intermetálicos metaestables o vidrios metálicos. Algunos datos importantes del diagrama Al-Si se presentan en las TABLAS 2, 3 y 4.

TABLA 2
Puntos importantes del diagrama Al-Si

Reacción	Composición (% atm). de Si)	Temperatura (°C)	Tipo de reacción
$L \leftrightarrow Al$	0	660.452	Fusión
$L \leftrightarrow (Al) + (Si)$	12.2 ± 0.1 (12.6 % wt.)	577 ± 1	Eutéctica
$L \leftrightarrow Si$	100	1414	Fusión

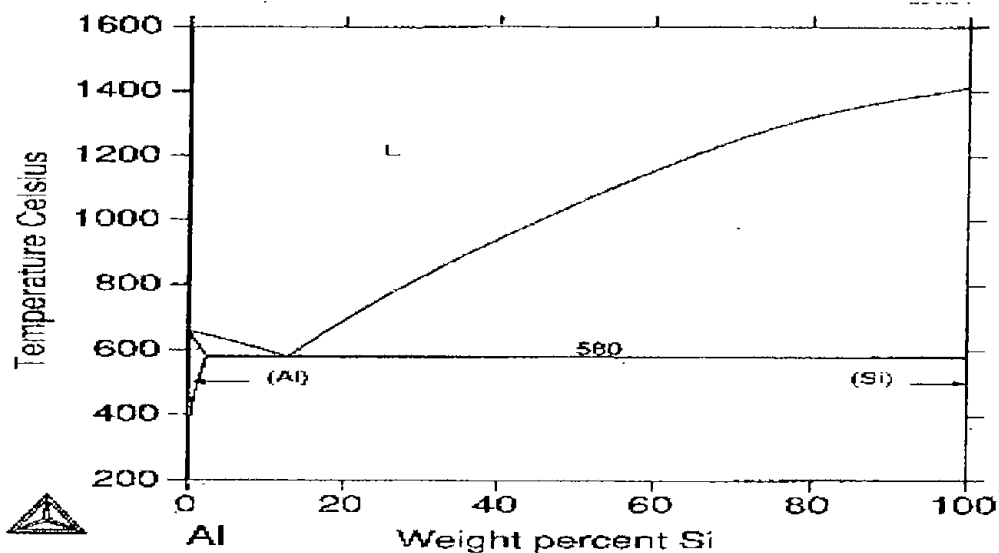


FIGURA 1. (a) Diagrama de fases Al-Si

TABLA 3
Datos de la estructura cristalina del sistema Al-Si

Fase	Composición (Si % atm.)	Símbolo de Pearson	Grupo espacial	Designación estructural	Prototipo
(Al)	0 a 1.5	cF4	Fm3m	A1	Cu
(Si)	99.984 a 100	cF8	Fd3m	A4	C(diamante)

TABLA 4
Solubilidad sólida de silicio en aluminio, en función de la temperatura.

Temperatura °C	Solubilidad (% en peso)	Solubilidad (% atm.)
577	1.65	1.58
552	1.30	1.25
527	1.10	1.05
477	0.70	0.67
427	0.45	0.44
377	0.25	0.24
327	0.10	0.10
277	0.04	0.04
227	0.01	0.01

Para el caso del Si el parámetro cristalino es de 5.428×10^{-10} m. cuando se encuentra en equilibrio con el aluminio, para el caso del aluminio su parámetro cristalino decrece linealmente desde un valor de $a = 4.0478 \times 10^{-10}$ m. para 1 %Si hasta $a = 4.0375 \times 10^{-10}$ m. a 11 %Si (enfriamiento rápido). La densidad de la aleación Al-Si es del orden de 2705 Kg./m^3 con 1.2 %Si, disminuye a



ordenes de $2\ 670\ \text{Kg./m}^3$ con 10 %Si y $2\ 630\ \text{Kg./m}^3$ para 15 %Si. También se ha determinado experimentalmente que la adición de silicio no afecta apreciablemente la tensión superficial del aluminio. Adicionalmente se ha demostrado que la presencia del silicio no tiene influencia significativa en el tamaño de grano durante la solidificación de las aleaciones Al-Si (Lee Y.C., 1999).

3. Estructura de aleaciones binarias coladas Al-Si.

La microestructura de las aleaciones Al-Si depende fuertemente de tres factores: la composición química, proceso de fundición (velocidad de enfriamiento) y del tratamiento aplicado a la aleación en fase líquida. Velocidades de enfriamiento rápidas como las obtenidas por colada a presión originan una estructura eutéctica fina, dendritas con espaciamiento pequeños y tamaño de grano pequeño, **FIGURA 2a**. Velocidades de enfriamiento lento como las promovidas por moldes de arena, producen estructura eutéctica acicular más gruesa, con espaciamiento interdendrítico (DAS) y tamaños de grano mayor, **FIGURA 2b**, por tal motivo en este caso es común el uso de modificadores de la fase eutéctica como lo son: el estroncio y el sodio, con el objeto de fomentar la formación de una fase fina de silicio en el eutéctico Al-Si (observar la estructura modificada con Sr en la **FIGURA 3a**), condición que es aplicable a las aleaciones hipoeutécticas. Para el caso de aleaciones hipereutécticas, el control del tamaño del Si primario se logra con la adición de fósforo, **FIGURA 3b**. La **FIGURA 4** muestra la dependencia del DAS y la velocidad de enfriamiento para algunas aleaciones base aluminio.

Se ha reportado (Gruzleski J.E., 1990) que la modificación química con sodio o estroncio, cambia más fuertemente la morfología de la fase eutéctica Al-Si de acicular a laminar fibrosa o globular, que el cambio provocado por velocidades de enfriamiento rápidas.

Por otra parte los refinadores de grano son adicionados a las aleaciones Al-Si y en algunas otras como las Al-Cu y Al-Mg, en este caso promueven la formación de estructuras equiaxiales de grano fino (la **FIGURA 5**, presenta una aleación Al-7Si sin refinar y refinada con titanio).

La adición de refinadores de grano mejora en general la resistencia a la fractura en caliente, reduce la porosidad y mejora las condiciones de alimentación. Como resultado de la refinación de grano la estructura es más homogénea, de mejor calidad y se incrementan las propiedades mecánicas. En aleaciones Al-Si como la A356, se tiene una alta resistencia a la fractura en caliente.

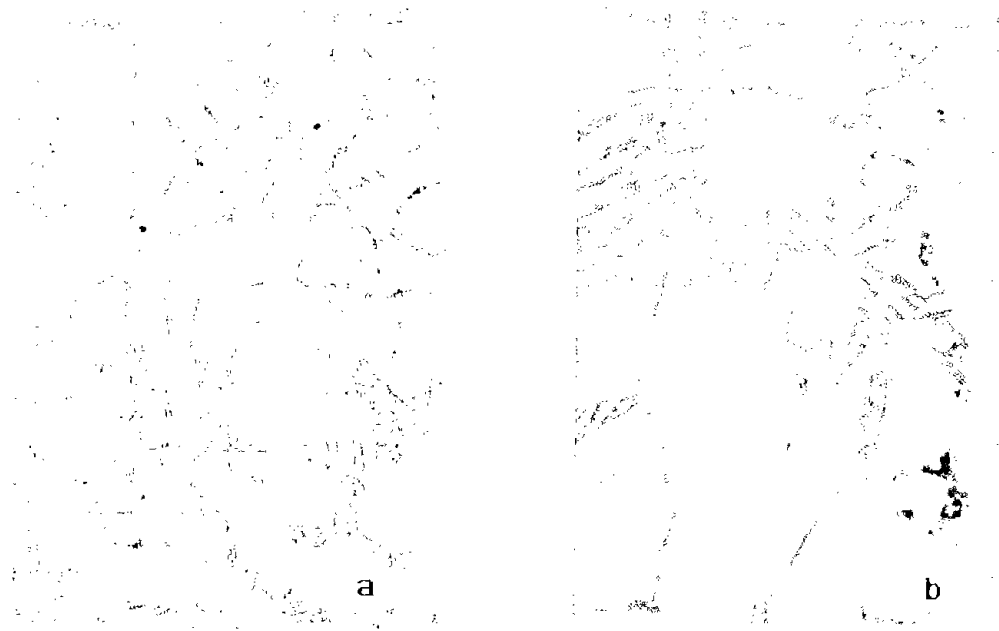


FIGURA 2. Estructura de una aleación Al-Si (a) con enfriamiento rápido (colada a presión), (b) estructura de una aleación Al-Si con enfriamiento lento (colada en molde de arena).

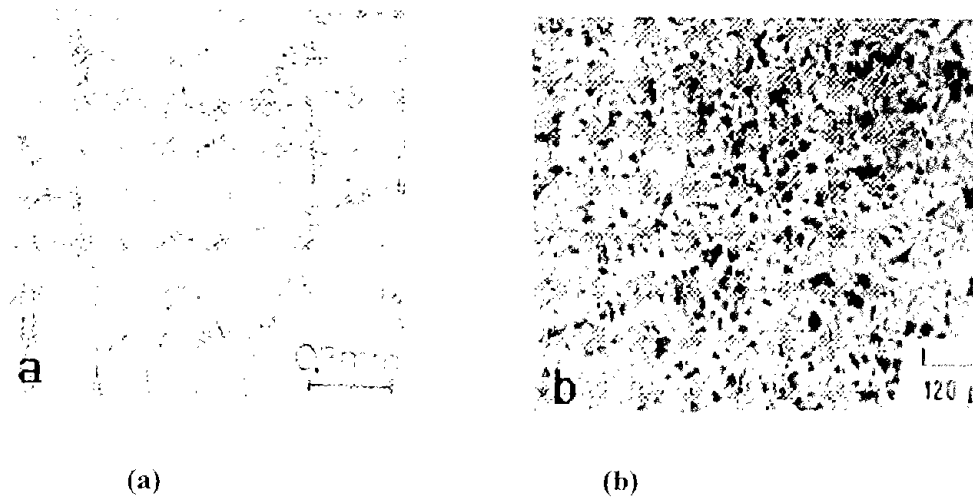


FIGURA 3. Estructura de una aleación Al-Si (a) colada en molde de arena y modificada con Sr, (b) estructura de una aleación hipereutéctica Al-Si refinada con fósforo.

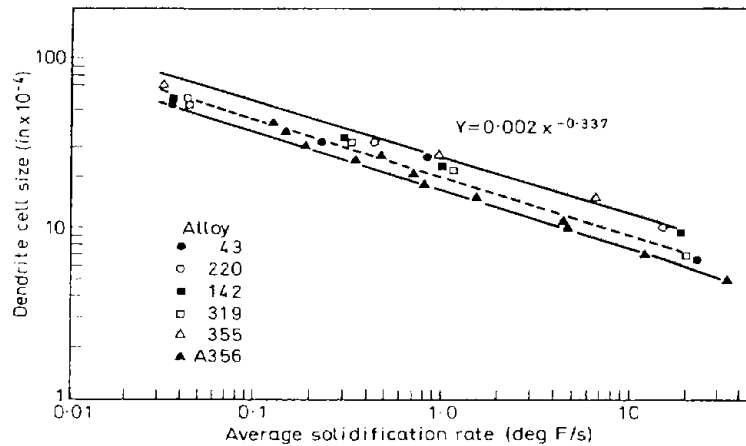


FIGURA. 4. Dependencia del tamaño del DAS con la velocidad de enfriamiento (Campbell J., 1991)

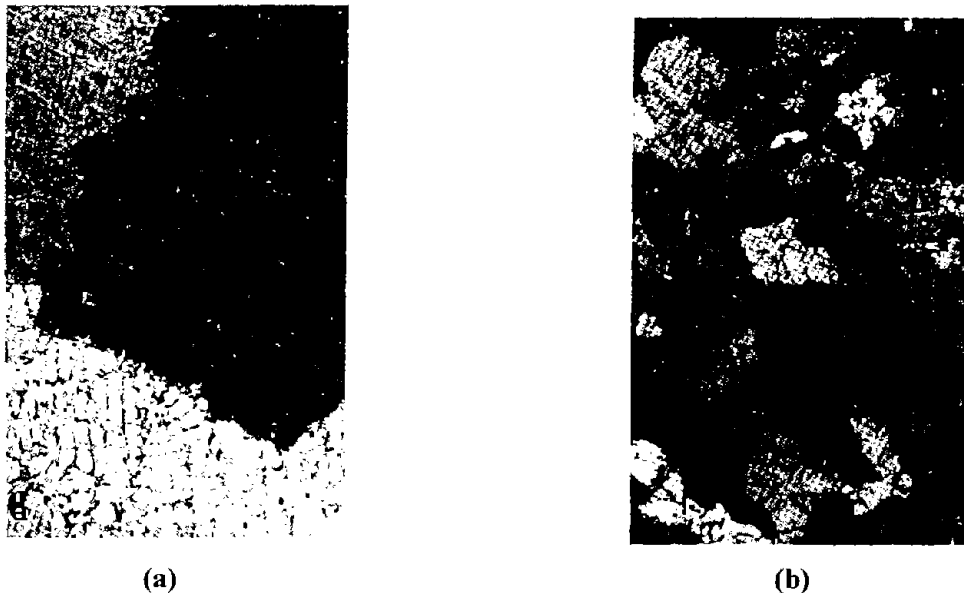


FIGURA 5. Macroestructura de aleaciones Al-Si hipoeutéctica (a) sin refinador de grano y (b) con refinador de grano.

Las aleaciones Al-Si hipoeutécticas binarias sin modificar presentan generalmente dos fases, la fase α (Al) primaria, que es una solución sólida de Si en Al, y la fase eutéctica formada por agujas de Si y α (Al). Las proporciones de estos microconstituyentes en la estructura solidificada cambian con relación al contenido de Si en la aleación, hasta alcanzar un 100 % de fase eutéctica para un contenido de 12.7 % Si en peso, la FIGURA 6a muestra la estructura que corresponde a la composición eutéctica. Para el caso de una aleación A356 (Al-7 % Si en peso), solidificada bajo



condiciones cercanas al equilibrio, su estructura presenta un 59 % de fase eutéctica con Si de morfología acicular y un 41 % de dendritas de fase α (Al). FIGURA 6b.

Debido a que el enfriamiento normalmente no se realiza bajo condiciones estrictas de equilibrio, puede haber ligeras variaciones en la composición, lo cual puede originar la presencia de partículas de Si primario de forma poliédrica, FIGURA 7.

Estas mismas aleaciones, pueden ser sometidas, como ya se mencionó anteriormente, a tratamiento de modificación que se realizan en fase líquida. Los niveles de modificador para el caso de adiciones de Sr, oscilan entre 0.005 % a 0.02 % en peso, resultando desde estructuras parcialmente modificadas hasta estructuras totalmente modificadas o incluso supermodificadas, para el caso particular de la aleación A356 (esto puede observarse en la FIGURA 3a). La modificación provoca que la estructura de la aleación se observe con características más hipoeutécticas, debido a que las dendritas de aluminio primario aparecen más claramente delineadas en la microestructura.

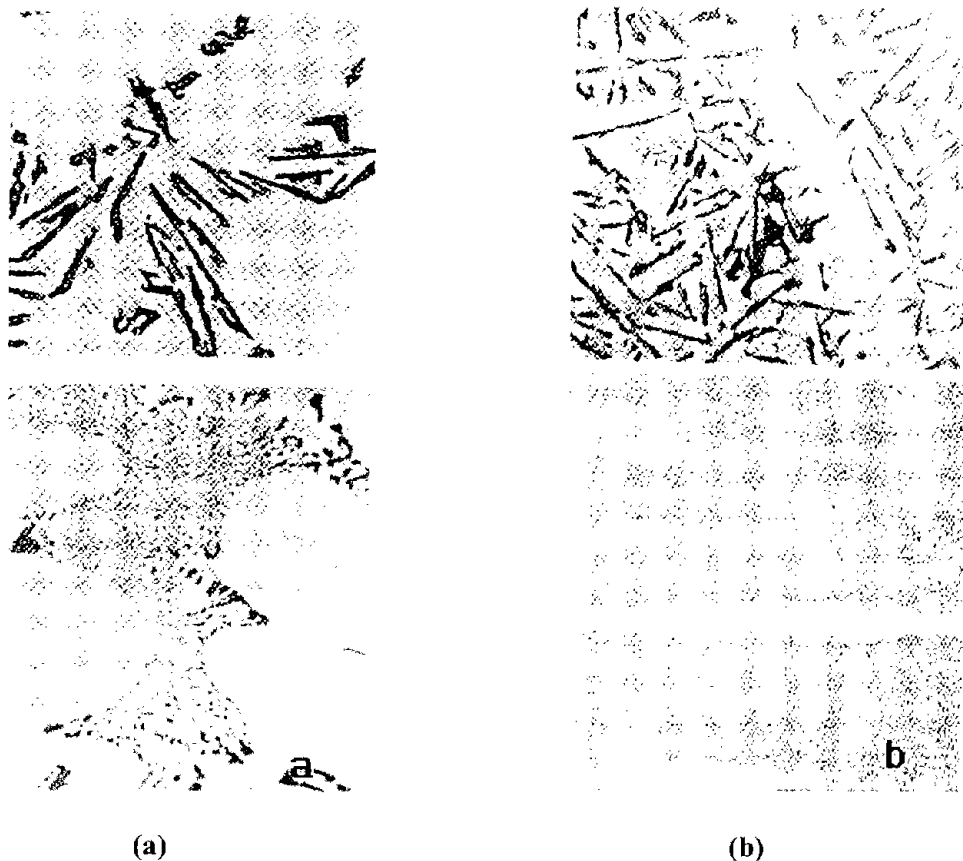


FIGURA 6. Estructura de una aleación (a) Al-7 % Si (A356), sin modificar y modificada. (b) aleación eutéctica Al-11.7 % Si, sin modificar y modificada.

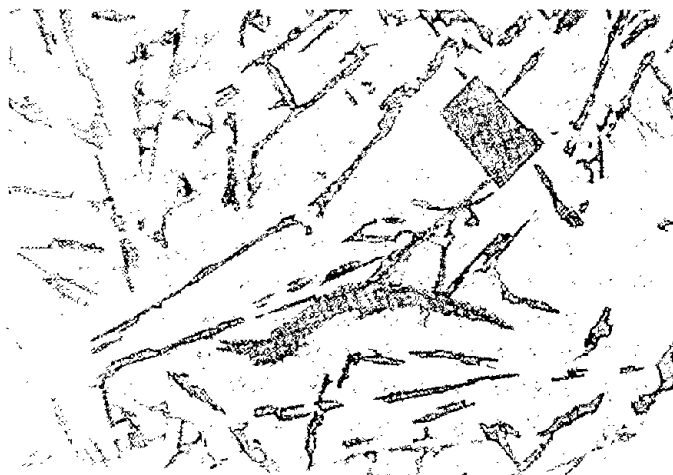


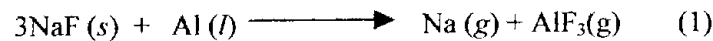
FIGURA 7. Estructura de una aleación Al-Si hipoeutéctica que presenta Si primario poliédrico.

Efecto de la adición de sodio y estroncio.

La adición de sodio a las aleaciones hipoeutécticas Al-Si, desde los primeros estudios realizados por Pacz (Pacz A., 1920), han definido su gran utilidad como agente modificador del silicio de la fase eutéctica, la cual provoca el cambio de la morfología acicular o de placas a la globular fibrosa produciendo incremento en las propiedades tensiles, y se sigue utilizando con mucha frecuencia en la industria de la fundición de aluminio. Los estudios para la explicación del efecto del Na (Wallace J.F., 1963), se basan en técnicas de análisis térmico, ya que la presencia de ciertas cantidades afecta la magnitud del sobreenfriamiento durante la solidificación de aleaciones con Na. El factor fundamental en el proceso de modificación esta relacionado con la supresión de cristales de Si a la temperatura eutéctica normal (577 °C), por lo que las condiciones de nucleación y de crecimiento del Si son afectadas, lo que va de acuerdo con las teorías involucradas en su explicación a la eliminación o supresión de los sitios de nucleación o la restricción del crecimiento de los cristales de Si. En la primera teoría, se considera que los puntos potenciales para la nucleación del Si son suprimidos debido a la absorción del sodio en su superficie o en la superficie del sólido primario α (Al). La segunda teoría se basa en la muy limitada solubilidad de sodio en aluminio o fase sólida de silicio. Se considera que el sodio es rechazado dentro de una película líquida alrededor de la fase de silicio durante la solidificación eutéctica, conduciendo a la obstrucción de crecimiento del silicio por un mecanismo de sobreenfriamiento constitucional. Una versión complementada de esta teoría describe el efecto del sodio como un decrecimiento de la energía de superficie y la tensión interfacial entre la solución sólida de aluminio y el silicio.



La adición de sodio a las aleaciones líquidas Al-Si hipoeutécticas se realiza comúnmente en forma de sales o de sodio metálico envasado al alto vacío, los cuales son introducidos mediante campanas al fondo del baño metálico, a temperaturas máximas entre 775 y 800 °C, debido a que su mala recuperación a bajas temperaturas y a la generación de gases a altas temperaturas. En general para la adición de sodio como modificador, el ingrediente activo utilizado más comúnmente es el fluoruro de sodio (NaF). El punto de fusión es medianamente alto, por lo que se combina con algunos haluros para reducir dicho punto de fusión. La sal adicionada reacciona con elevada eficiencia de acuerdo a la reacción:



Sin embargo debido a que la presión de vapor del sodio es alta, este es muy volátil y rápidamente oxidado a las temperaturas de tratamiento.

De acuerdo a Mondolfo (**Mondolfo L.I., 1978**), la adición de Na influye la formación de la estructura de las siguientes maneras:

1. Durante el crecimiento de los cristales de Si, el sodio envenena las esquinas reentrantes de crecimiento, por lo que el mecanismo de crecimiento TPRE (Twin Plane Re-entrant Edge Mechanism) no es posible. Al ser inhibido este crecimiento, se hace necesario un elevado sobreenfriamiento que actúa como un mecanismo alternativo que induce el crecimiento (observar la **FIGURA 8**)

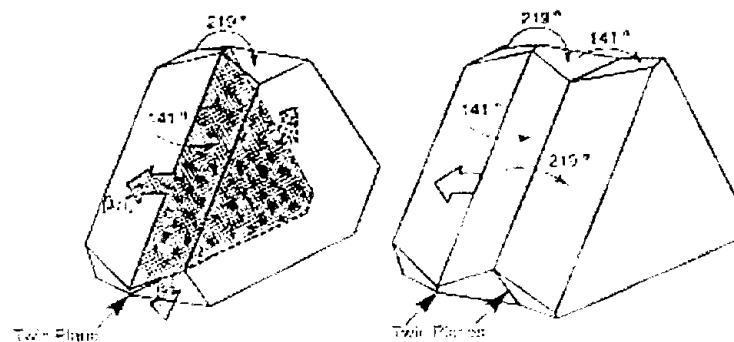


FIGURA 8. Localización de los planos gemelos y esquinas re-entrantes de los cristales de Si.

2. El sodio reduce la tensión superficial del Al y por tanto cambia la energía interfacial entre el Al y el Si, lo cual afecta el mecanismo de nucleación, así como el proceso de crecimiento.



3. Un exceso de Na conduce a la formación de compuestos del tipo $AlNaSi$, los cuales pueden nuclear Si con bajos niveles de sobreenfriamiento y por tanto contrarrestar el proceso de modificación, este término se conoce con el nombre de sobremodificación.

4. Ya que el Na tiene una alta presión de vapor y una alta afinidad por el oxígeno, este se quema y oxida con facilidad, reduciendo la eficiencia de la modificación de los cristales de Si.

Las observaciones anteriores son correctas, pero lo sugerido por Mondolfo, no explica el mecanismo de crecimiento de los cristales modificados de Si. Recientemente Hellowell et al (Hellowell A., 1987), propusieron la teoría para el desarrollo de la estructura globular-fibrosa del Si, por el mecanismo llamado IIT (Impurity Induced Twinning). En general esta teoría considera que los átomos del elemento modificante se absorben en los cristales de Si, provocando disturbios en las etapas de crecimiento de los mismos. Esto provoca que ocurra gemelación durante el crecimiento, como lo muestra la **FIGURA 9**, la gemelación produce estructuras con morfologías globulares fibrosas de Si, semejantes a las de algas marinas, **FIGURA 10**.

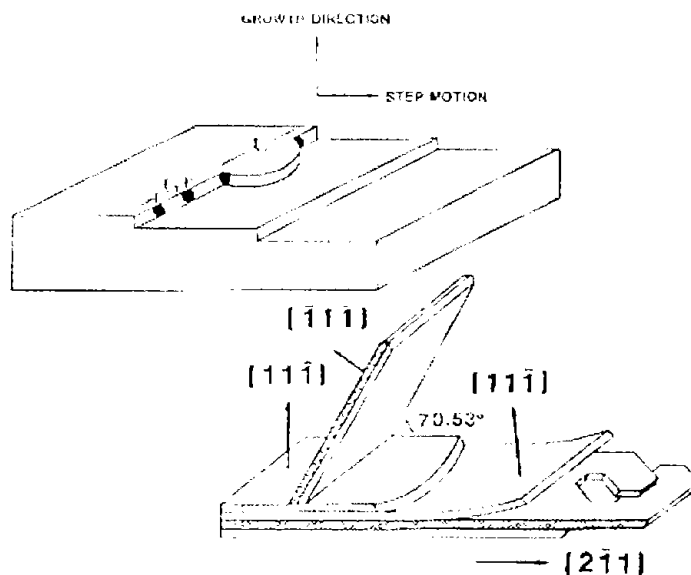


FIGURA 9. Absorción de átomos de impurezas en las etapas de crecimiento del Si, provocados por la gemelación de cristales (según Hellowell 1987)

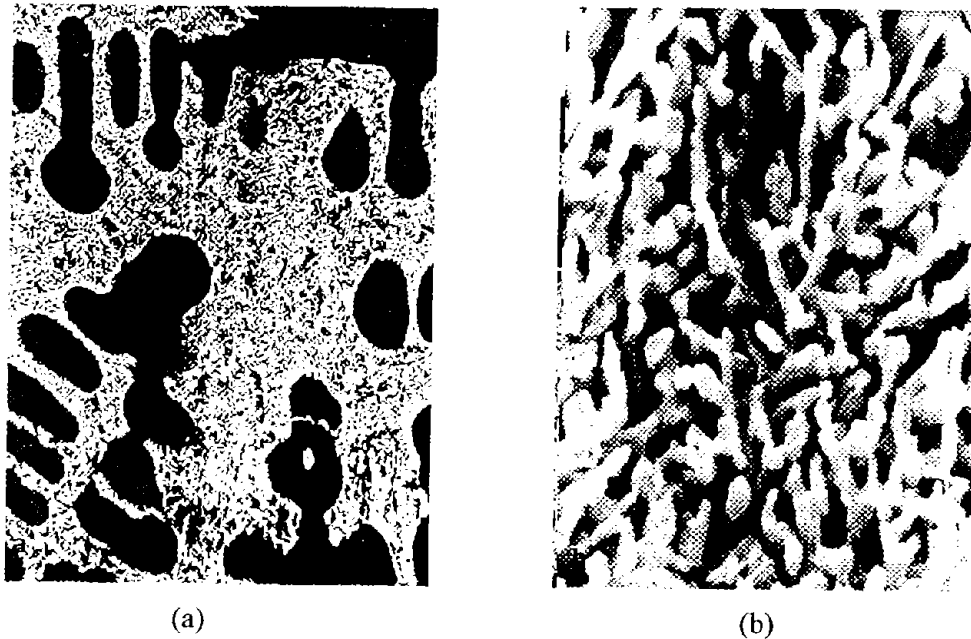


FIGURA 10. Estructura con morfologías globulares fibrosas de Si, obtenidas por MEB, (a) baja resolución y (b) alta resolución.

Los elementos modificadores deben tener cierta afinidad por el Si y preferentemente formar compuestos químicos con este elemento, lo que generalmente facilita su absorción en la superficie de los cristales de Si que crecen en el seno del aluminio líquido. Se ha propuesto que la relación de 1.65 de átomos adicionados a átomos de Si es el valor óptimo que induce el crecimiento gemelado de los cristales de Si. El sodio alcanza esta relación, pero también el Sr cumple aceptablemente con este criterio. Los elementos que promueve la modificación de los cristales de Si entre los que figuran: calcio, estroncio, antimonio y cerio, puede actuar de manera similar a la del sodio, es decir los compuestos de AIP (fosfuro de aluminio) presentes son removidos modificando el mecanismo de crecimiento TPPE (Twin Plane Re-entrant Edge o Plano gemelo de esquina re-entrante), con lo que se inhibe la nucleación y la temperatura de crecimiento de los cristales de Si. De los elementos anteriores, el Sr ha tenido un interés especial, ya que su efecto como modificador es muy eficiente. Adicionalmente el Sr, permanece activo en el aluminio líquido por periodos de tiempo mucho más largos que el sodio. Además es relativamente sencillo adicionar cantidades definidas utilizando aleaciones maestras, con lo cual las condiciones de modificación son más fácilmente controladas.

Un tratamiento adecuado de aleaciones Al-Si se caracteriza por la presencia de una red de dendritas de $\alpha(\text{Al})$ perfectamente delineadas y partículas muy finas de silicio con morfología globular fibrosa embebidas en la matriz de la solución sólida del aluminio. Cuando el nivel del sodio es



excesivo, es decir la estructura es sobre modificada, hay una involución de los cristales de silicio, los cuales pierden su forma globular fina y empiezan a engrosarse (**Borgeaud P., 1967**).

Para el caso de adiciones de sodio como agente modificador de la fase eutéctica Al-Si, los niveles típicos retenidos para provocar una buena modificación oscilan entre 0.005 a 0.01 % en peso (200 ppm de Na), mientras que niveles de Sr entre 0.01 y 0.02, dan un óptimo efecto modificador por periodos entre 30 min y 2 hrs después de la adición.

El efecto del Sr y del sodio sobre la estructura fue comentado con anterioridad y se dirige a la modificación de la fase eutéctica Al-Si en aleaciones hipoeutécticas. Una buena modificación depende de ciertas variables que interactúan entre sí, entre las cuales destacan: la técnica de fusión, la composición química de la aleación, las impurezas presentes, la velocidad de enfriamiento, el tipo y la cantidad de modificador. Desde el punto de vista del tipo de modificador estos se dividen en permanentes como el Sr y temporales como el Na. Los modificadores permanentes como su nombre lo indica, tienen un efecto más prolongado de modificación y mantienen la estructura modificada aun después de varias refusiones de la aleación, mientras que los modificadores temporales, se oxidan en la primera refusión perdiéndose el efecto de modificación. Las cantidades recomendadas y determinadas experimentalmente que provocan una buena modificación son tema aún de discusión, algunos de los niveles de Sr reportados en la bibliografía son: Zindel sugiere adiciones del 0.0061 al 0.015 % en peso (**Zindel J.W., 1995**), Fommei sugiere adiciones de 0.01 a 0.05 % en peso (**Fommei F., 1971**), P. Borgeaud, sugiere contenidos residuales de 200 ppm de Sr (**Borgereau P., 1967**), Apelian D., sugiere adiciones del 0.022 para aleaciones Al-7 % Si (**Apelian D., 1986**), Boone concuerda con los trabajos de Apelian y también sugiere contenidos residuales de 0.022 % Sr en aleaciones Al-7 % Si (**Boone, 1988**).

En trabajos más recientes Nakae (**Nakae H., 1997**), estudia el cambio en la morfología de la interfase sólido/líquida por adiciones de Sr mediante técnicas de solidificación direccional, para la aleación eutéctica Al-13%Si. Se descubrió que la morfología del silicio cambia cuando la velocidad de solidificación esta entre 2 y 4 mm/hr. A menores velocidades el silicio es masivo aunque este presente el Sr, pero a velocidades mayores el Si es modificado. En ambos casos, a altas y bajas velocidades, las inestabilidades de Si formadas en la intercara y dentro de la fase líquida Al-Si-Sr, son cubiertas por la fase α (Al) en aleaciones libres de Sr. Este fenómeno es causado por el cambio en la energía interfacial Si/líquido, lo cual es confirmado utilizando técnicas de Ángulo dihedral y la de la Gota. En el mismo sentido el mismo autor (**Nakae H., 1999**), utilizando el método de la gota, discute el mecanismo del cambio en la energía superficial del Si sólido en el sistema Si/Al-Si y Al-Si-Sr, en condiciones de humectación al equilibrio y fuera del equilibrio. Los resultados más importantes de este estudio para discernir sobre el mecanismo de modificación con Sr, se resumen en lo siguiente: (a) la energía libre superficial del Si decrece significativamente debido a la presión de vapor de Al, pero esta decrece en



mucho menor grado en el plano (111), (b) la velocidad de solidificación en el sistema Si/Al-Si-Sr es mucho más alta que el sistema Si/Al-Si y (c) este fenómeno se distingue debido a la diferencia en ángulos de contacto en función del tiempo, para los sistemas en equilibrio Si/Al-Si y Al-Si-Sr. Estudios adicionales sobre el tema han sido desarrollados por otros autores como Kikuchi (1993), Nakae (1992), Shamsuzzoha (1992), Parkhucic (1988) entre otros.

Sobremodificación con sodio

Cuando las estructuras son sobre modificadas o supermodificadas, es decir se excede la cantidad necesaria de agente modificante para producir una estructura correctamente modificada. la morfología de la estructura es diferente. Para el sodio la sobre modificación se alcanza con niveles retenidos de 0.018 a 0.020 % Na en peso, en este caso, se presenta un engrosamiento de silicio, asociado a bandas de aluminio primario. La sobre modificación según algunos autores (**Gruzeski J.E., 1990**), se debe a un rechazo de Na en el frente de avance de la solidificación, formándose el compuesto $AlSiNa$, el cual sirve como centro de nucleación de partículas gruesas de Si. Posteriormente el silicio crece y el líquido residual adyacente rico en aluminio, nuclea y crece rodeando las partículas de Si, conduciendo de esta forma a la presencia de bandas de sobre modificación, **FIGURA 11a.**

Sobremodificación con estroncio

Para el caso de la sobre modificación con Sr, se asocian dos fenómenos distintos, uno de ellos es el engrosamiento del Si en la estructura y el otro es la transformación de la estructura fina fibrosa de Si a una estructura en forma de placas interconectadas, la **FIGURA 11b**, presenta una estructura típica de sobre modificación para una aleación A356 cuando se adiciona 0.09 % Sr en peso. En ella se aprecia la estructura captada por microscopia óptica (MO). Otra evidencia de la sobre modificación causada por altos niveles de Sr, es la aparición de fases intermetálicas en la microestructura, como la fase Al_4SrSi_2 . Los efectos anteriores reducen las propiedades de las aleaciones, provocando que estas sean menores en comparación con los materiales sin tratar. Es conveniente hacer notar que estos dos efectos no ocurren simultáneamente, es decir, la presencia del intermetálico Al_4SrSi_2 puede ocurrir sin una apreciable presencia de Si engrosado y viceversa.



(a)



(b)

FIGURA 11 (a). Estructura sobremodificada con Na, (b) estructura sobremodificada con Sr.

Diagrama Binario Al-Na y ternario Al-Si-Na

El diagrama de fases del sistema binario Al-Na, presenta una despreciable solubilidad de Na en Al. Se ha determinado mediante técnicas de resistividad eléctrica y metalografía, que la máxima solubilidad de Na en Al alcanza valores no mayores a 0.0025 % atm. (observar la FIGURA 12).

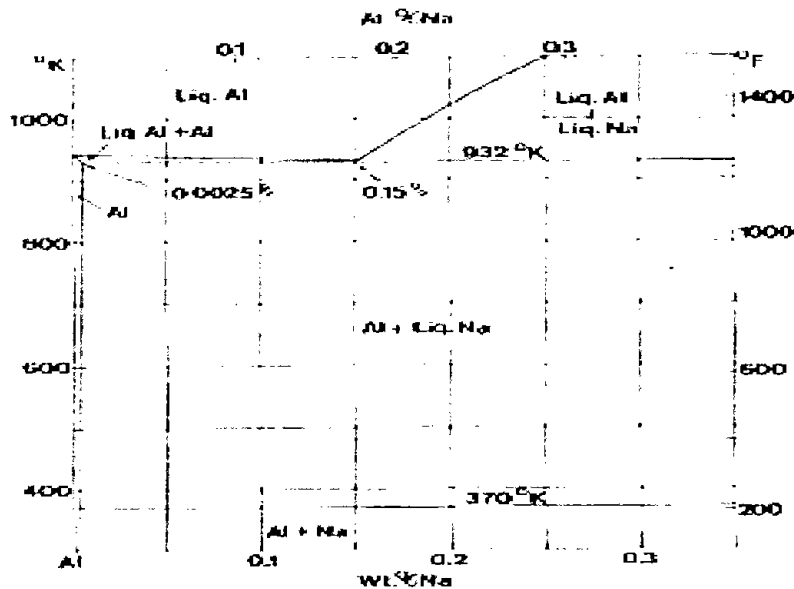


FIGURA 12. Zona rica en Al, del diagrama binario Al-Na



Diagrama binario Al-Sr.

El incremento del uso de Sr como modificador de aleaciones coladas Al-Si, ha renovado el interés por el estudio del sistema binario Al-Sr y su relación con el desarrollo de aleaciones maestras, basadas precisamente en el sistema Al-Sr (**FIGURA 13**). En la literatura se han reportado dos diagramas completos de este sistema con ciertas discrepancias, las cuales fueron aclaradas por (**Closset B., 1986**) con relación a existencia de un compuesto intermetálico Al_4Sr , con fusión congruente a 1000 °C, o bien dos puntos eutécticos el primero en 4.1 % Sr a 630 °C y otro a 86.2 % Sr a 560 °C (**Bruzzone G., 1975**). Después de los estudios realizados por Closset, se confirma que en la parte rica de Al, se presenta un eutéctico a 654 °C y 3.2 % de Sr y la formación del intermetálico Al_4Sr a 45 % Sr y 1040 °C. También se determinó que la solubilidad de Sr en Al en el estado sólido es despreciable, debido a la relación de radios atómicos entre el Al y el Sr, la cual tiene un valor de 0.67. Las estructuras observadas e identificadas, son una fase eutéctica formada por Al y fases laminares alineadas de Al_4Sr para aleaciones hipoeutécticas, mientras que para aleaciones hipereutécticas, se presentan placas largas de Al_4Sr primario, en conjunto con el eutéctico Al- Al_4Sr . La microestructura de la aleación hipereutéctica Al-10Sr se observa en la **FIGURAS 14**.

Diagrama ternario Al-Si-Sr

En el caso del diagrama ternario Al-Si-Sr mostrado en la **FIGURA 15a**, se observa una proyección de liquidus a 500 °C, el recuadro de la esquina izquierda muestra la zona rica en Al con bajos % de Si y mínimos de Sr, de este se puede observar para el caso de una aleación ternaria Al-7Si con niveles de Sr menores a 1 % la temperatura de liquidus se sitúa entre 700 y 750 °C. Ahora considerando la **FIGURA 15b**, se observa para este nivel de composición una región en la cual se pueden formar tres fases Al, Al_2Si_2Sr y Si. De la misma manera se reporta que en este diagrama ternario la solubilidad de Sr en Al como de Sr en Si son muy pequeñas. De acuerdo a Ganiev (**Ganiev I.N., 1977**), aleaciones Al-Si-Sr con niveles bajos de Sr y en el campo de las aleaciones binarias hipoeutécticas Al-Si, al llegar al estado sólido se presentan tres fases al equilibrio que son: la solución sólida $\alpha(Al)$, Si y la fase intermetálica Al_2Si_2Sr (τ_1) o la fase $Al_{16}Si_{30}Sr_8$ (τ_4) (observar la **FIGURA 15b**).

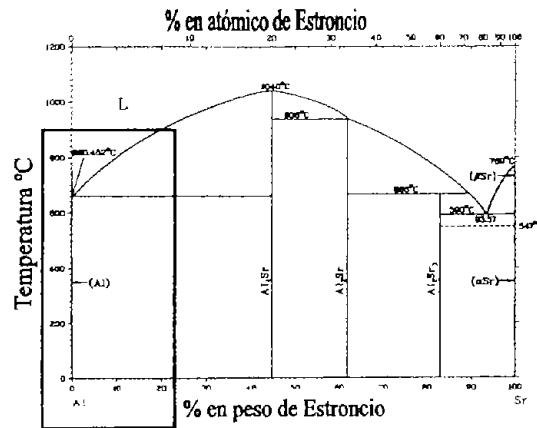


FIGURA 13. Diagrama binario Al-Sr.

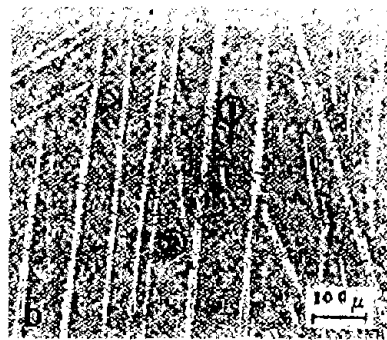


FIGURA 14. Estructuras de la aleación Al-Sr, hipereutéctica Al-10 % Sr, donde (1) fase eutéctica Al-Al₄Sr y (2) es el intermetálico primario Al₄Sr.

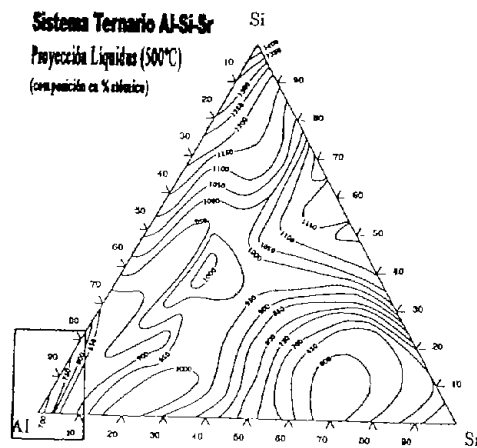


FIGURA 15a. Diagrama ternario Al-Si-Sr, grafica de liquidus, el recuadro indica la zona rica en Al.

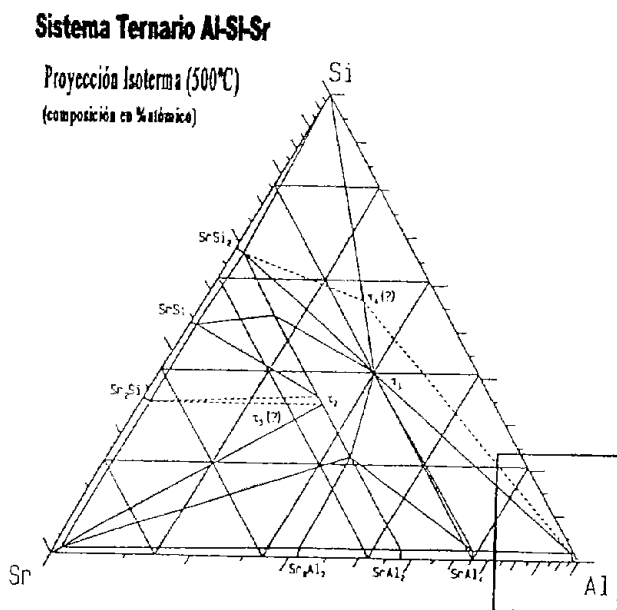


FIGURA 15b. Isoterma proyectada a 500 °C, las fases de equilibrio formadas en la esquina rica en Al, con bajos contenidos de Si y muy pequeñas cantidades de Sr son: α (Al), Si y la fase intermetálica $Al_2Si_2Sr(\tau_1)$

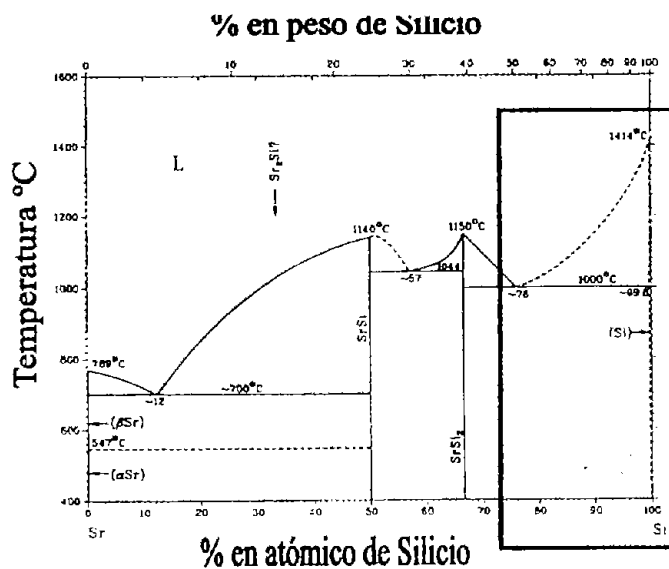


FIGURA 15c. Diagrama de fase binario Si-Sr, ampliación de la zona rica en Si



Algunos estudios particulares (Sato, 1985), realizados en la esquina rica en Al en el diagrama ternario Al-Si-Sr indican la presencia de un compuesto ternario $SrAl_2Si_2$ llamado τ . Este compuesto ternario y el Al, se consideran como un sistema cuasibinario con un punto eutéctico de composición 1.1 % Si y 2.4 % Sr a 645 °C. La esquina rica en Al es dividida en dos regiones para el sistema cuasibinario Al- τ , se determinó un punto eutéctico ternario localizado en 575 °C situado en 13.1 % Si y 0.03 % Sr, el cual es muy cercano al eutéctico binario Al-Si. El efecto de modificación por adición de pequeñas cantidades de Sr en aleaciones Al-Si, puede ser relacionado con la formación de estructuras finas eutécticas ternarias. En la región Al- $Al_4Sr-\tau$, se encontró un punto eutéctico ternario localizado a 643 °C con 1.7 % Si y 2.4 % de Sr.

Diagrama binario Si-Sr

Con relación al diagrama binario Sr-Si, **Figura 15c**, (Murria J.L., 1986), en la zona rica en Si, se observa la presencia de una reacción eutéctica localizada a 1000 °C y 72 % atm. de Si, en el cual se forma la fase eutéctica formada por Si y $SrSi_2$. De la misma forma se puede observar que la solubilidad del Sr en silicio es insignificante y alcanza niveles máximos de 0.4 % atm. de Sr a 1000 °C.

4. Efecto del Mg y Ti en aleaciones base Al-Si hipoeutécticas

4a. Efecto de la presencia del Magnesio.

La aleación A356 en su composición química nominal contiene niveles del orden de 0.35 % de Mg en peso, presentando una estructura típica de aleación Al-Si hipoeutéctica, como la descrita en párrafos anteriores. Cuando el nivel de Mg se incrementa a niveles del orden de 0.55 % en peso, la estructura acicular del eutéctico Al-Si sin modificar, se presenta de una forma más fina, **FIGURA 16a**.

Cuando a esta aleación se le agrega Sr como agente modificador en niveles del 0.015 %, este causa una adecuada modificación de su estructura. En el caso de alcanzar niveles de Mg superiores al 0.65 % y en presencia de niveles de hierro del orden de 0.4 % en peso, se puede formar la fase intermetálica $Al_8FeMg_3Si_6$, la cual es difícil de disolver durante el tratamiento térmico de solución a 540 °C (observar la **FIGURA 16b**). Altos niveles de hierro en la aleación (mayores a 0.4 % de Fe) conducen



a la formación de los intermetálicos Al_4FeSi y $Al_8FeMg_3Si_6$, en los cuales su morfología de colada no puede cambiarse por tratamiento térmico ni por adición de Sr, observar la **FIGURA 16c**.

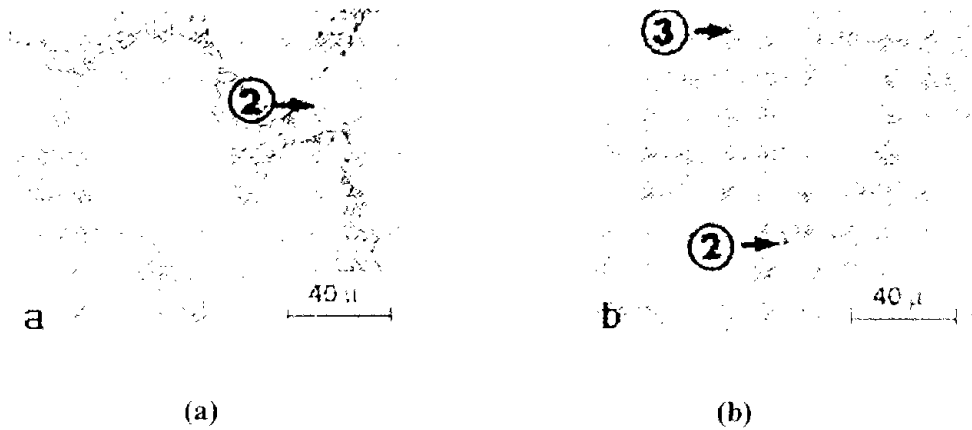


FIGURA 16. Aleación Al-7Si (a) con 0.55 % de Mg en estado de colada, (b) con 0.65 % de Mg después del tratamiento térmico

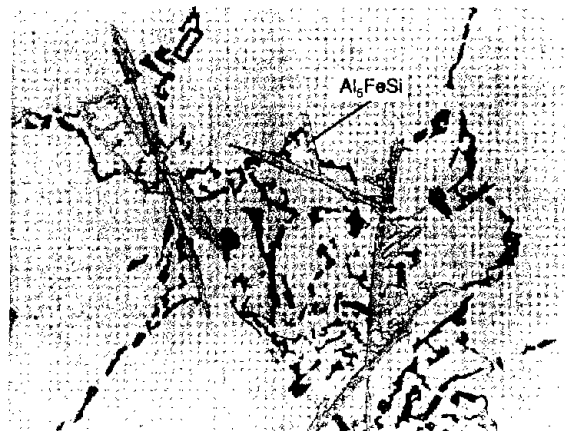


FIGURA 16c. Estructura de una aleación Al-Si con altos contenidos de Fe.

Diagrama binario Al-Mg y diagrama ternario Al-Si-Mg

Desde el punto de vista del diagrama de equilibrio binario del sistema Al-Mg (**FIGURA 17**), en la parte rica en Al, este presenta una solución sólida de Mg en Al, con un máximo de solubilidad de 18.9 % atm. a una temperatura eutéctica de 450 °C reduciéndose a 1.2 % atm. a 100 °C. Otro punto importante adicional es la presencia del compuesto intermetálico $\beta(Al_3Mg_2)$, el cual se precipita entre 38.5 y 40.3 % atm. de Mg, lo que delimita el campo binario de coexistencia entre la solución sólida y el intermetálico mencionado. Un detalle del sistema Al-Mg, en la zona rica en Al, puede observarse en la **FIGURA 17**.

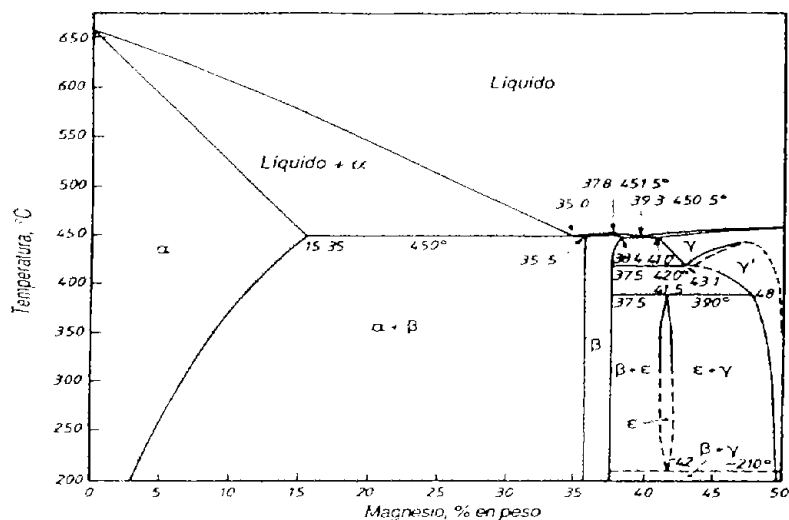


FIGURA 17. Diagrama binario Al-Mg

Respecto al diagrama ternario Al-Si-Mg (FIGURA 18), se han estudiado aleaciones ternarias en la zona rica en aluminio con contenidos de Si entre 0 y 11 % en masa. No han sido reportadas fases sólidas ternarias, las fases más estables se presentan en la TABLA 5, en el caso de la fase sólida Si, se considera que este es virtualmente Si puro en el equilibrio ternario. La TABLA 6 muestra las principales reacciones del equilibrio invariante.

TABLA 5
Principales fase sólidas de aleaciones ternarias Al-Si-Mg

Fase/Rango de temperatura °C	Símbolo de Pearson/ Prototipo	Parámetro cristalino (pm)
(Mg) < 650	hP2 Mg	a = 320.94 a 25 C c = 521.07
(Al) < 660.45	cF4 Cu	a = 404.96 Al puro a 25 C
(Si) < 1414	cF8 C(diamante)	a = 543.06 Si puro a 25 C
β , Mg_2Al_3 < 453	cF1168 $\cong NaCd_2$	a = 2823.9 a 39.4 % atm Mg
ϵ , $Mg_{23}Al_{30}$ 450-428	hR53 $Mg_{23}Al_{30}$	a = 12.82.54 c = 2174.78
ξ , $Mg_{48}Al_{52}$ 452-410		
γ , $Mg_{17}Al_{12}$ < 460	cI58 αMn	a = 10.48.11 a 52.28 % atm a = 1053.05 a 56.55 % atm a = 1057.91 a 60.49 % atm.
Mg_2Si < 1065	cF12 CaF_2	a = 633.8



TABLA 6
Principales reacciones en el equilibrio invariante

T(°C) Reacción	Tipo	Fases	Composición (% atm.)		
			Al	Mg	Si
587 L ⇒ (Al) + Mg ₂ Si	E ₃	L	84.5	11.0	4.5
		(Al)	97.6	2.9	0.4
		Mg ₂ Si	---	66.7	33.3
557 L ⇒ (Al) + (Si) + Mg ₂ Si	E ₁	L	80.9	6.0	13.1
		(Al)	97.6	1.0	1.4
		(Si)	---	---	100.0
		Mg ₂ Si	---	66.7	33.3
437 L ⇒ (Mg) + γ + Mg ₂ Si	E ₄	L	30.9	69.1	0.03
		(Mg)	11.5	88.5	0.0005
		Mg ₁₇ Al ₂₂	39.7	60.3	---
		Mg ₂ Si	---	66.7	33.3

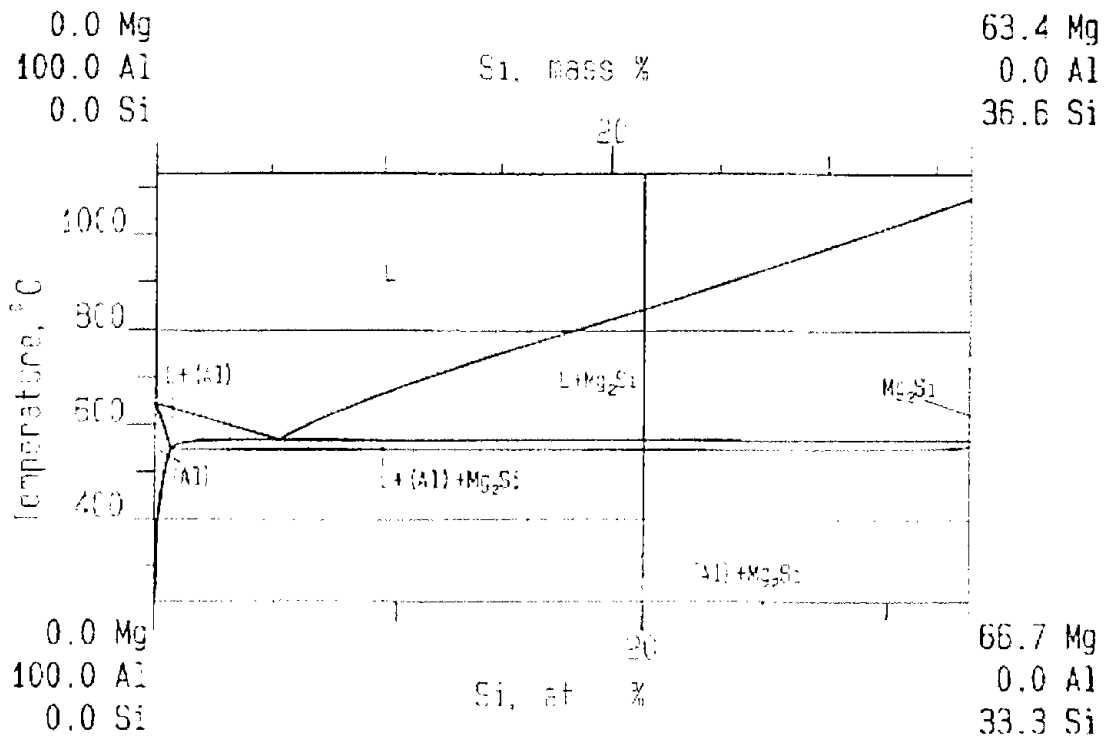


Figure 2: Section from Al-Mg-Si

FIGURA 18. Diagrama ternario Al-Si-Mg, zona rica en Al y bajos contenidos de Mg.



4b. Efecto de la presencia de Titanio y Boro

Es bien conocido el hecho de que la adición de Ti o mezclas de Ti/B produce una reducción del tamaño de grano macroscópico de algunas aleaciones base Al, especialmente en aquellas donde la fase predominante es la solución sólida. Tal es el caso de algunas aleaciones Al-Si hipoeutécticas, Al-Cu y Al-Mg, conduciendo generalmente a una mejora en sus propiedades tensiles.

Sin embargo para las aleaciones que poseen cantidades significativas de fase eutéctica, como lo son las aleaciones Al-Si, el incremento o mejora de sus propiedades mecánicas depende en mucho menor grado del tamaño de grano. Ya que generalmente la fase eutéctica que contiene al Si es la más frágil, esta es la que determina en gran medida las propiedades de estas aleaciones, por lo que es más importante la aplicación del tratamiento de modificación que el de refinamiento de grano. En adición al tamaño y morfología del Si en el eutéctico, el espaciado interdendrítico (DAS) determinado por la velocidad de enfriamiento también es de importancia en estas aleaciones.

Solidificación y refinación de grano de aleaciones base aluminio sin reforzar.

La solidificación en general abarca dos etapas muy importantes: *nucleación*, que consiste en la formación de las partículas más pequeñas de la nueva fase que son estables y, *crecimiento del cristal*, que es el aumento de tamaño de los núcleos. La nucleación se puede dar de dos formas distintas: nucleación Homogénea y nucleación Heterogénea.

Nucleación Homogénea

Es aquella que se da cuando un sólido se forma dentro de su propio líquido sin ayuda de un material externo. Esta nucleación requiere de una fuerza motriz grande por la contribución de energía superficial a la energía libre total de partículas muy pequeñas. Considerando la partícula esférica, tenemos que el radio crítico (r^*) de una partícula que es solo estable a un nivel de sobreenfriamiento ΔT está dado por la fórmula:

$$r^* = -\frac{2 \cdot \gamma \cdot T_M \cdot V_S}{\Delta H \cdot \Delta T} \quad (2)$$

donde: ΔT es el sobreenfriamiento ($T_M - T_f$)

ΔH es el cambio de entalpía molar,

T_M es la temperatura de fusión,

V_M es el volumen molar y

γ es la energía superficial líquido-sólido.



La partícula de r^* es llamada núcleo crítico, partículas más grandes que r^* son estables y crecen; y partículas más pequeñas que r^* son inestables y se disuelven.

Nucleación Heterogénea

Es aquella que se da preferentemente sobre superficies externas que sirven como núcleos. Como es sabido, metales y muchos otros líquidos (excepto aquellos que forman vidrios) subenfrian unos pocos grados antes de empezar a cristalizar. La cristalización empieza sobre partículas externas, por ejemplo, agentes nucleantes o paredes del molde. La energía libre necesaria para formar el embrión de tamaño r^* sobre el sustrato es menor que el requerido para formar un núcleo homogéneo.

Crecimiento del cristal

Los granos finales producidos durante este proceso presentan una gran variedad de formas que dependen de las condiciones existentes durante el crecimiento de los granos. La explicación de este comportamiento tan diferente se explica por tres factores: (1) aspectos cristalográficos del crecimiento, (2) distribución de la temperatura durante la solidificación y (3) redistribución de los solutos entre las fases líquidas y sólidas durante la solidificación de una aleación.

A continuación se tratará el tema de solidificación de metales puros y de metales con adición de agentes externos que han sido introducidos para disminuir el tamaño de grano, de acuerdo a lo establecido por **Backerud L. (1983)**. De ésta manera se mostrara cómo la solidificación de un metal o aleación líquida ocurre cuando un refinador de grano se adiciona previamente a la solidificación.

Solidificación de metales puros

Para entender el tema, primero se examinará la solidificación de un metal puro (aluminio puro). Su correspondiente curva de enfriamiento y una escala de temperatura son mostradas en la **FIGURA 19**.

El metal no empieza a solidificar inmediatamente a la temperatura de equilibrio (T_E), dado que no hay núcleos efectivos presentes, por consiguiente es necesario un subenfriamiento para suministrar la fuerza motriz que promueva los procesos de nucleación y crecimiento. El líquido tiene que ser primero subenfriado a la temperatura de nucleación real (T_N), donde partículas nucleantes, naturalmente presentes en el líquido, llegan a ser activas. Cuando esos núcleos comienzan a desarrollarse en pequeños cristales, hay desprendimiento de calor (calor latente de solidificación), el cual es responsable de que la temperatura de los alrededores del líquido se incremente. El crecimiento de cristales sólidos ocurre a una temperatura más o menos constante (T_G), temperatura de crecimiento.



En un metal puro, la temperatura permanece constante hasta que el metal es completamente sólido, en donde con el tiempo la temperatura alcanza la temperatura ambiente.

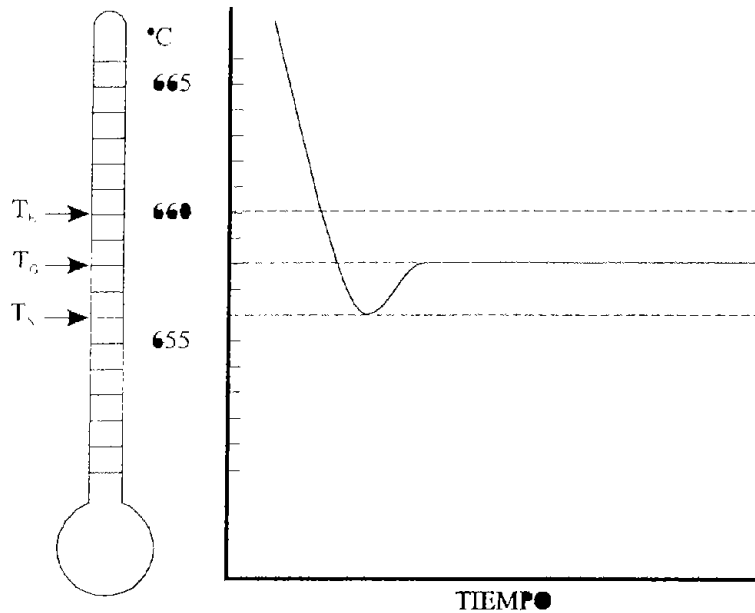


FIGURA 19. Escala de temperatura y curva de enfriamiento para aluminio puro.

Para que la nucleación ocurra espontáneamente en aluminio puro, es necesario un sobreenfriamiento de 3-5 °C abajo de la temperatura de equilibrio. Esto significa que después de la nucleación, la temperatura se incrementará cerca de 2 °C durante el crecimiento del cristal.

Durante el enfriamiento, la nucleación y crecimiento de grano inicia en la pared del molde, ya que ésta es la parte más fría, FIGURA 20. La zona fría provee la fuerza motriz para que inicie la nucleación y crecimiento del cristal. Algo de calor latente, resultante de la nucleación y crecimiento del grano, incrementa la temperatura local del líquido a la temperatura de crecimiento (T_G), y el calor restante es transferido a la pared del molde. Condiciones de crecimiento en estado estable se establecen cuando el calor desprendido por el líquido balancea la velocidad de calor liberado durante el crecimiento del cristal.

La FIGURA 21 es una representación esquemática de nucleación, crecimiento del cristal y distribución de temperatura para aluminio puro. El esquema muestra que, al haber contacto entre el líquido y la pared del molde frío, algunos cristales muy finos son formados por debajo de la temperatura de nucleación (zona chill). Los cristales que se formaron primero son equiaxiales. Por recalcancia, el metal líquido remanente es calentado por encima de la temperatura de nucleación, de



modo que no se forman sitios de nucleación. Algunos cristales, originalmente nucleados cerca de la pared del molde, continúan creciendo de una manera columnar sin nucleación adicional, resultando granos gruesos y alargados. Los granos columnares dan las propiedades de colada que son indeseables en muchas aplicaciones

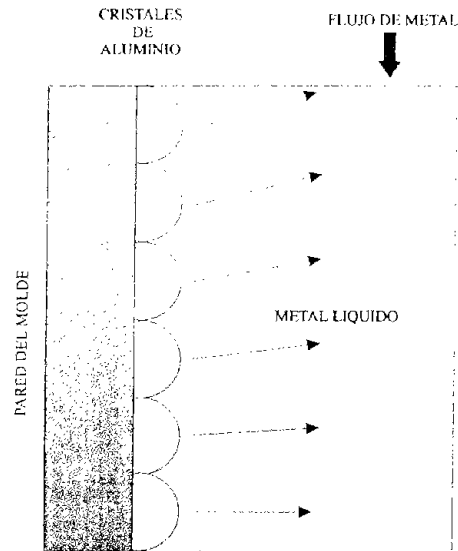


FIGURA 20. Cristales de aluminio formados en la superficie del molde, debido a que el metal es enfriado por debajo de la temperatura de nucleación.

Una posible solución a éste problema, es adicionar agentes nucleantes (refinadores) que actúen como núcleos heterogéneos. Sin la adición de partículas nucleantes, se requiere de un sobreenfriamiento de 4°C para que ocurra una nucleación espontánea. Las partículas adicionadas reducen el sobreenfriamiento a 1°C, mejorando la nucleación de aluminio y así obteniendo una estructura equiaxial de grano fino.

Solidificación de metales puros con adición de agentes nucleantes

Con la adición de partículas nucleantes, la escala de temperatura y curva de enfriamiento pueden ser esquematizados como se muestra en la **FIGURA 22**. La temperatura de nucleación (T_N) ha sido incrementada y está ahora por encima de la temperatura de crecimiento en estado estable (T_G). Una representación esquemática de la nucleación, crecimiento de cristal y distribución de temperatura de aluminio con adición de agentes nucleantes, se muestra en la **FIGURA 23**. Las partículas nucleantes permiten formar a los nuevos cristales de aluminio y crecer a lo largo del frente de crecimiento. Estos nuevos cristales pueden bloquear los cristales columnares que crecen desde la pared del molde y así generar una estructura de grano equiaxial fino.

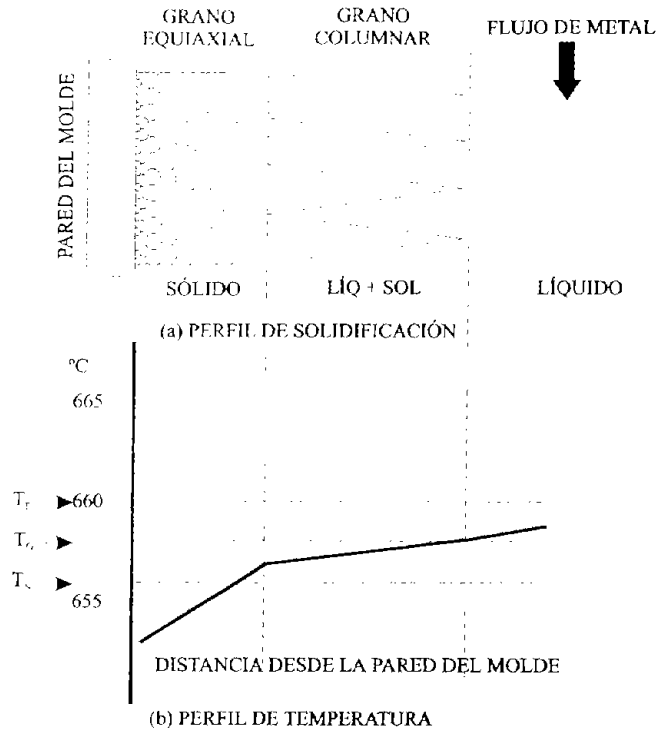


FIGURA 21. Representación de los perfiles de solidificación y temperatura de aluminio puro.

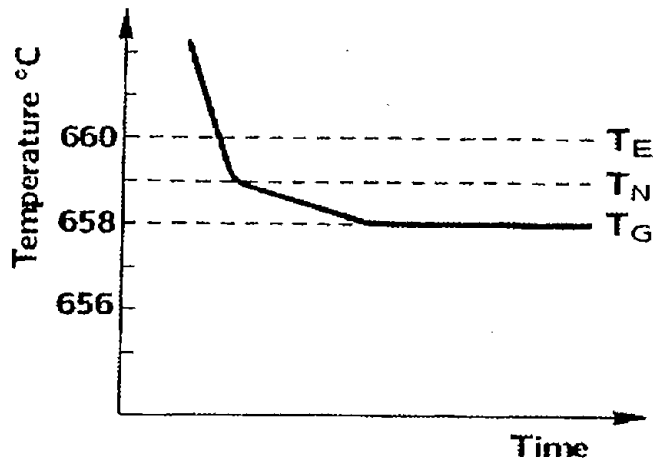


FIGURA 22. Escala de temperatura y curva de enfriamiento para solidificación de aluminio con partículas nucleantes.

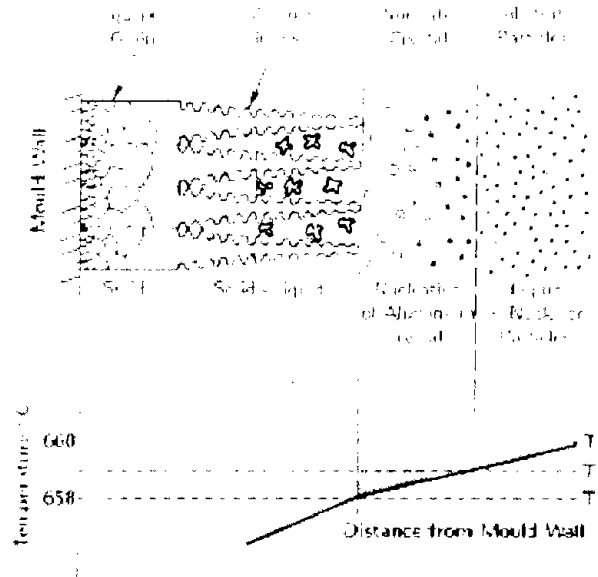


FIGURA 23. Representación de los perfiles de solidificación y temperatura de aluminio, con partículas nucleantes adicionadas después de que la zona de grano columnar se ha formado.

Una condición de crecimiento de grano más favorable, se puede obtener mediante la adición de partículas nucleantes que contribuyan a una reacción peritética. Tal reacción ocurre en el sistema Aluminio-Titanio, una porción del diagrama de fase se presenta en la FIGURA 24. La reacción peritética ocurre a una temperatura de 665°C y a una composición de 0.15 % wt de Ti.

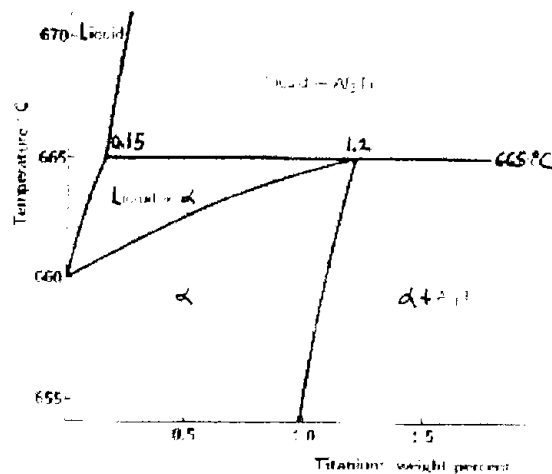
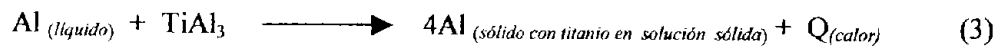


FIGURA 24. Diagrama de fase Al-Ti, mostrando la reacción peritética a 665°C y 0.15 % de Ti.

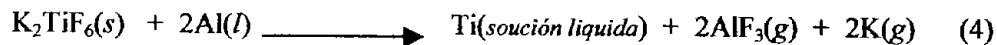


Solidificación de metales puros con adición de partículas nucleantes que contribuyen a una reacción peritética.

La adición de partículas de aluminuro de titanio ($TiAl_3$) permite que ocurra la reacción y transformación peritética en aluminio líquido. Si se adiciona una gran cantidad de partículas $TiAl_3$ con composición inferior a la peritética (0.15 % wt de Ti), las partículas comenzarán a disolverse. En caso contrario el aluminio líquido rodeará las partículas que llegan a enriquecerse de titanio. Muy cerca de la superficie de la partícula, la concentración excederá el 0.15 % wt de Ti, que es la concentración requerida para que la reacción peritética ocurra en el sistema Aluminio-Titanio. La reacción de acuerdo a Barrand M. (L'Aluminium V.1, Paris 1964) es:



Para el caso del Ti adicionado en forma de sal de K_2TiF_6 , la reacción de descomposición es:



El calor liberado, es resultado de la reacción peritética. Así, la reacción es exotérmica y una vez empezada, la reacción continuará hasta terminarse o hasta que la composición del líquido cambie. La temperatura a la cual ésta ocurre, está entre la temperatura peritética (T_{PER}) y la temperatura de equilibrio (T_E). Dado lo anterior, se crea una condición extremadamente favorable y la temperatura a la cual se desarrollan los nuevos núcleos (T_N) se sitúa por encima de la temperatura de equilibrio (T_E).

La escala de temperatura y la curva de enfriamiento para ésta condición se muestran en la **FIGURA 25**. La temperatura de nucleación se encuentra por encima de la temperatura de equilibrio, y dado que algo de titanio está en solución con aluminio líquido, la temperatura de crecimiento real se ha incrementado ligeramente desde T_G hasta T_G' . Cuando el titanio es usado como un refinador de grano, los núcleos del metal sólido son formados a una temperatura más alta que T_E , a pesar de que los núcleos permanecen esencialmente inactivos hasta que el líquido ha enfriado hasta la temperatura de crecimiento T_G' .

La solidificación y crecimiento de cristal en presencia de la reacción peritética y el periodo de inactividad de núcleos del metal sólido, podrían ser mejor entendidos analizando la **FIGURA 26**. En la etapa 1 de la figura, la partícula $TiAl_3$ empieza a disolverse y la concentración de titanio en aluminio



líquido se incrementa en la vecindad de la partícula. Cuando la composición peritética y la temperatura de nucleación (T_N) se alcanzan, la reacción peritética comenzará como se muestra en la etapa 3, dando como resultado la nucleación de aluminio sólido sobre la superficie de la partícula. (de acuerdo a la Figura 6, el primer sólido formado contiene cerca de 1.2 % wt de Ti). El cristal sólido de aluminio α crece sobre la partícula $TiAl_3$ y se da por el consumo de titanio disuelto en su vecindad.

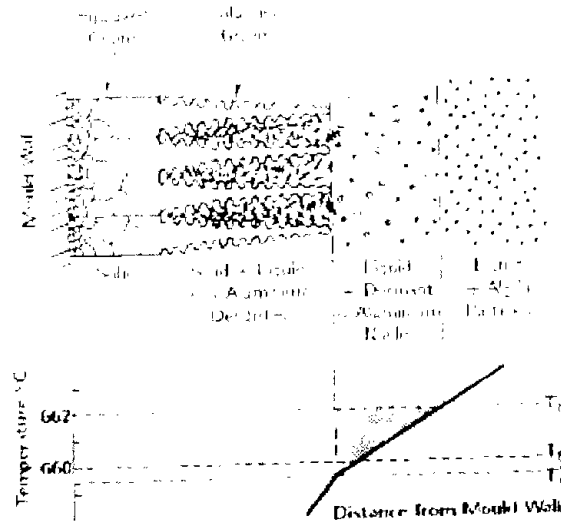


FIGURA 25. Escala de temperatura y curva de enfriamiento para solidificación de aluminio en presencia de $TiAl_3$, adicionadas después de que la zona de grano columnar se ha formado.

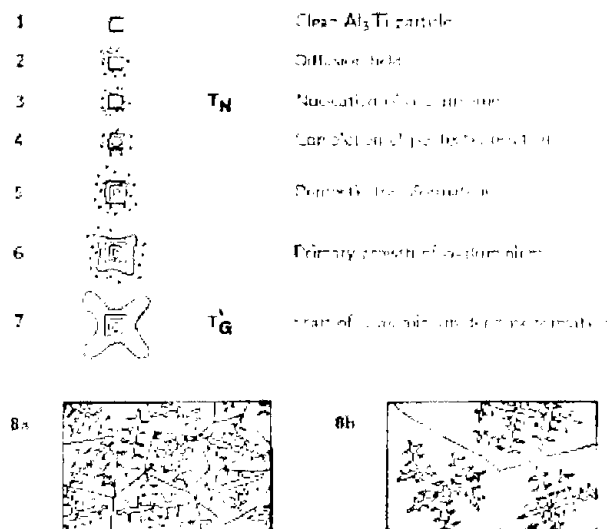


FIGURA 26. Representación esquemática de nucleación y refinación de grano de aluminio con reacción peritética ($TiAl_3$).



Cuando el núcleo de aluminio sólido α ha agotado al titanio que se encuentra en el líquido y se da el contacto con metal líquido que tiene bajo contenido en titanio, el crecimiento prácticamente se detiene, y la partícula se convierte en un núcleo inactivo hasta que se alcanza la temperatura de crecimiento (T_G'). En las etapas 5 y 6, hay un crecimiento lento de la película de aluminio α sobre el cristal, debido a que más titanio es suministrado desde el interior de la partícula, mediante difusión a través de la capa sólida de aluminio α , esto es un proceso lento.

Como el metal líquido es enfriado a la temperatura de crecimiento (T_G'), etapa 7, el núcleo continuará creciendo de una manera dendrítica hasta que ellos se vean influenciados por el crecimiento dendrítico de partículas adyacentes. Entonces el crecimiento dendrítico cesará, así se establecerá una red dendrítica continua a través del material y, en ese momento, se establecerá el tamaño de grano. A medida que temperatura decrece, los espacios dendríticos son llenados y solidificados. Una alta densidad de partículas $TiAl_3$, con buenas características nucleantes dará un grano bien definido, como se muestra en la **FIGURA 26**. Si hay insuficientes partículas $TiAl_3$ las dendritas podrán crecer mas largas antes de que sean influenciadas por sus vecinas, y como resultado se obtendrá una pobre refinación de grano.

Cuando se analiza el crecimiento del cristal de aluminio α en presencia de $TiAl_3$ y el resultado de la reacción peritética, por arriba de la temperatura de nucleación (T_N), los cristales $TiAl_3$ adicionados al aluminio líquido empiezan a disolverse y la concentración de titanio en aluminio líquido en la vecindad del cristal excede el 0.15 % wt de Ti, la concentración a la cual la reacción peritética puede ocurrir. Si se enfría hasta T_N , aluminio sólido se forma alrededor de la partícula $TiAl_3$. Cuando esto ocurre, la partícula se vuelve inactiva hasta que se acerca a la temperatura de crecimiento (T_G'). A esta temperatura (T_G'), los núcleos comienzan a crecer desde el metal líquido con bajo contenido en titanio, hasta formar una estructura dendrítica con orientación cristalográfica al azar. Estos cristales equiaxiales son ahora capaces de formarse antes del frente de solidificación. Esta estructura dendrítica interferirá con el crecimiento de los granos columnares, bloqueando su crecimiento, contribuyendo así a generar una estructura de grano equiaxial fino.

Participación del Boro en la refinación de grano

Para aplicaciones críticas se ha incrementado el uso de aleaciones maestras binarias, Aluminio-Titanio, como refinadores de grano. Sin embargo, la eficiencia del uso del refinador de grano puede ser mejorada con la adición de pequeñas cantidades de boro, produciéndose así una aleación maestra ternaria (Al-Ti-B). En éstas aleaciones ternarias, tiene que haber un exceso de titanio mayor al requerido



para formar TiB_2 con el boro. El exceso de titanio también forma cristales $TiAl_3$, los cuales actúan como núcleos activos para formar cristales sólidos de aluminio. Las relaciones Titanio-Boro para muchas aleaciones comerciales van desde 5:1 a 50 ó 60:1.

Las partículas de $TiAl_3$ de aleaciones maestra Al-Ti son relativamente solubles en aluminio líquido. Cuando la aleación maestra es adicionada al metal líquido, las partículas comienzan a disolverse y establecen UNA concentración localizada de celdas de titanio. Con excesiva permanencia en el líquido, las partículas $TiAl_3$ podrían disolverse completamente. El titanio entonces se dispersa en el líquido a una concentración menor al 0.15 %w t de Ti. Una vez que esto ocurre, el refinador de grano llega a ser inactivo y no puede ser reactivado.

La aleación maestra ternaria Al-Ti-B, contiene varias cantidades de boro y más refinadores de grano efectivos. Su capacidad de refinación de grano mejora con el tiempo de contacto y su efectividad continua por tiempos mucho mayores que la aleación maestra binaria Al-Ti.

La participación del boro en la refinación de grano no ha sido aún bien entendida. Parece, sin embargo, que las partículas TiB_2 no toman parte en el proceso de nucleación inicial, pero de alguna forma incrementan el número y aumentan la vida del núcleo activo $TiAl_3$. Se piensa que las partículas TiB_2 pueden actuar como sustratos inertes, de manera similar al tema descrito como "Solidificación de metal con adición de partículas nucleantes" y representado por la FIGURA 5. Para que las partículas TiB_2 actúen como nucleantes de granos, es necesario algún grado de sobreenfriamiento. En otras palabras, la aleación Al-Ti-B, se comporta como la aleación Al-Ti mostrada en la FIGURA 8, excepto por dos diferencias. Primera, la aleación maestra Al-Ti-B es más efectiva (menos titanio necesita ser adicionado al líquido) y segunda, el efecto de refinación de grano es mucho mayor.

Aleaciones maestras de Al-Ti y Al-Ti-B, son refinadores de grano extremadamente efectivos. Ambas pueden contener tantos como 50 000 000 de partículas $TiAl_3/cm^3$. Esos nucleantes son liberados cuando la aleación maestra es disuelta en aluminio, y la nucleación de los cristales sólidos puede ocurrir sobre muchas de esas partículas durante la solidificación, a una temperatura de 3-4 °C por arriba de la temperatura de crecimiento.

Si la adición del refinador de grano se realiza previa a la colada, los cristales columnares nunca tendrán oportunidad de desarrollarse en la pieza, y ésta será refinada completamente desde las paredes del molde hasta la parte central, como se puede observar en la FIGURA 27.

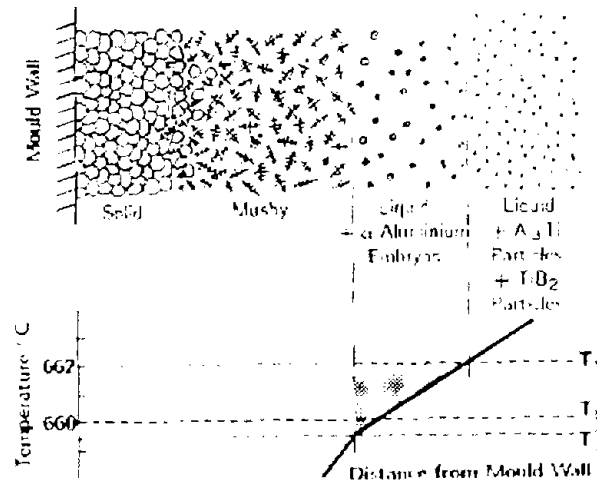


FIGURA 27. Representación de solidificación de aluminio, con adición previa a la colada de partículas $TiAl_3$ y TiB_2 en forma de aleación maestra Al-Ti-B.

4d. Efecto del Hierro.

El hierro es la impureza más común que puede ser encontrada en las aleaciones base Al. Su solubilidad es alta en fase líquida (1.87 % a 655 °C) y por lo tanto es muy fácil de disolver en el aluminio líquido. Sin embargo la solubilidad del hierro en fase sólida es muy baja (aproximadamente 0.05 %), por lo que la mayoría del hierro presente en el aluminio en cantidades superiores a 0.05 % se presenta como una segunda fase intermetálica en combinación con el aluminio u otros elementos. Para el caso de la aleación A356 que se cataloga como una aleación Al-Si con altos contenidos de Si y en conjunto con la presencia de los niveles de Mg nominales que contiene la aleación, los intermetálicos más comunes que se pueden presentar son: $Al_{15}(Mn,Fe)_3Si_2$, $AlFe_5Si$, Si , Mg_2Si , $Al_8Mg_3FeSi_6$ (Backerug L., 1990), observar la FIGURA 28.

5. Interacción entre los Procesos de fabricación (velocidad de enfriamiento) y los tratamientos de refinación de grano y la modificación de aleaciones Al-Si.

En párrafos anteriores se ha comentado y discutido el efecto que tienen en forma individual, ya sea la adición de refinadores o la de los modificadores. Sin embargo la estructura final está determinada por la interacción compleja entre la velocidad de solidificación y el efecto de los elementos refinadores y/o los modificadores. Frecuentemente la misma estructura puede alcanzarse de diferentes maneras, en forma resumida estas maneras se esquematizaron en la FIGURA 29, en la cual puede apreciarse con claridad el efecto combinado o individual de cada condición particular sobre la



aleación Al-Si, sobre características estructurales como el espaciamiento interdendrítico secundario (DAS), tamaño de grano (GS) y la morfología del Si en el eutéctico Al-Si (EM).

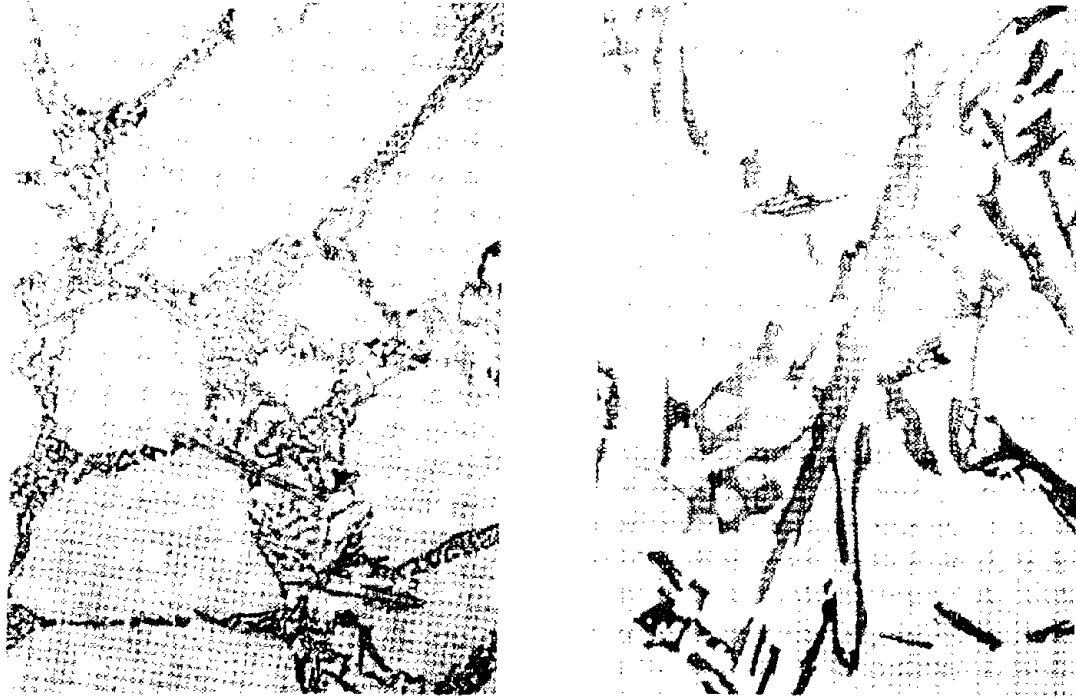


FIGURA 28. Microestructura de una aleación A356, observar la fase $Al_5(Mn,Fe)_3Si_2$ en forma de scrip chino, la fase Al_5FeSi en forma de agujas y la fase Mg_2Si como precipitados finos.

Mientras que la refinación química se da por la adición de Ti o mezclas de Ti/B, la modificación con adiciones de Sr o Na, la velocidad de solidificación generalmente la define el proceso de fabricación de la pieza. Debido a que los procesos de fabricación para la obtención del producto sólido, ya sea en forma de lingote o como pieza semiterminada, involucran el uso de diferentes tipos y condiciones de enfriamiento del molde, esta condición afecta directamente las tres características microestructurales antes mencionadas. Así por ejemplo en el caso de procesos de fabricación en los cuales la colada se realiza en moldes de arena la velocidad de enfriamiento es lenta, incluso para piezas de sección relativamente delgada, por lo que es común obtener estructuras de grano grueso, con DAS también gruesos y estructuras fibrosas de Si del eutéctico. Por otro lado en un caso extremo de procesos por Inyección a Presión en moldes permanentes metálicos combinado con espesores de pieza delgados, se induce la formación de granos equiaxiales finos, con espaciamientos interdendríticos también pequeños y estructuras fibrosas globulares del Si, debido a velocidades de enfriamiento rápidas. En resumen en las aleaciones Al-Si puede reducirse el tamaño de grano por



aleaciones Al-Si puede reducirse el tamaño de grano por refinación química o incluso combinar ambos aspectos para controlar las características estructurales de estas aleaciones.

Finalmente, es importante tener bien clara la diferencia entre estas tres características microestructurales, ya que son independientes la una de la otra, por ejemplo, la presencia de granos gruesos o finos puede obtenerse en aleaciones modificadas y sin modificar, y/o con espaciamientos interdendríticos grandes o pequeños, esta interrelación se esquematiza en la FIGURA 29.

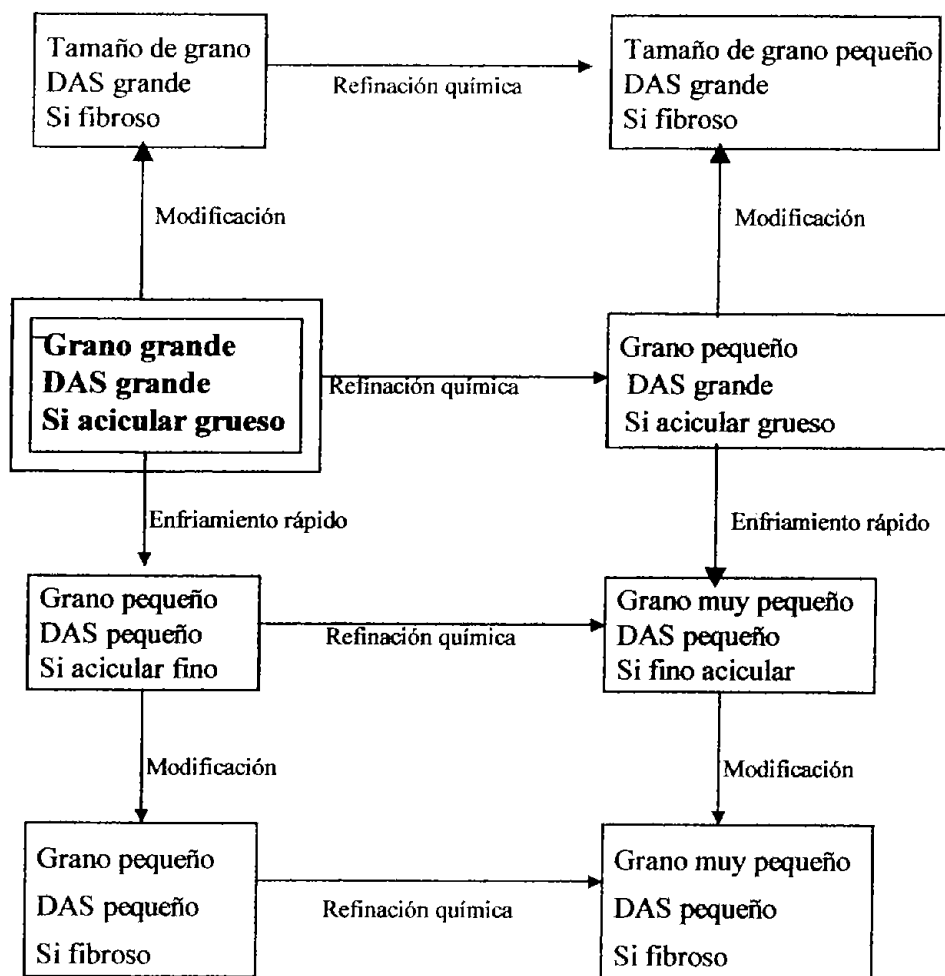


FIGURA. 29. Relación entre la refinación química, la modificación, la velocidad de enfriamiento, la macroestructura y microestructura de una aleación Al-Si.



6. Propiedades y aplicaciones.

Las propiedades y aplicaciones de las aleaciones Al-Si, son amplias y variadas, entre las que destacan el uso en componentes automotrices y de aeronáutica, componentes para bombas, componentes para maquinaria, etc. Para el caso específico de la aleación A356 y A357, estas aleaciones son muy atractivas para aplicaciones de componentes automotrices y de aeronáutica, ejemplos específicos son los rines de automóvil los cuales en condiciones de modificación con Sr o Na alcanzan niveles muy superiores de resistencia y ductilidad respecto a las no modificadas después del tratamiento térmico. Algunos otros ejemplos específicos son las cajas de sistemas de transmisión, cabezas de monobloque, monobloques enfriados con agua, pistones, componentes para bombas (impulsores, propelas, corazas, cubiertas); rines para ruedas de aviones, componentes del fuselaje y alerones, tapas de seguridad de sistemas eléctricos y de combustible, manivelas, cuerpos para válvulas, herrajes para aplicaciones marinas, componentes para barandales de puentes, ménsula flexibles, etcétera. Para el caso específico de piezas coladas en molde de arena, las aplicaciones incluyen volantes, cajas de transmisión automotriz, lavadores de aceite, ejes para cajas, componentes para bombas y válvulas, soporte, etcétera. Debido a que estas aleaciones generalmente son susceptibles de tratamiento térmico, estas se utilizan en diferentes condiciones de tratamiento como: T6 (solubilizada y envejecida), T51 (envejecida), O (recocida), T7 (solubilizada y estabilizada), T71 (solubilizada y estabilizada a más alta temperatura).

El gran campo de aplicación industrial de las aleaciones A356 y A357, se debe entre muchas razones a que tiene excelentes características de respuesta al tratamiento térmico, propiedades de fundición y propiedades metalúrgicas. La variedad de tratamientos a que es susceptible de someterse, hace que sus propiedades mecánicas se puedan controlar en un rango amplio de acuerdo a las necesidades particulares de aplicación, desde una combinación de baja elongación/elevada dureza/elevada resistencia hasta combinaciones de alta elongación/baja dureza/baja resistencia. Algunas propiedades típicas de estas aleaciones en diferentes condiciones de tratamiento térmico se presentan en las **TABLAS 6 y 7**. Entre otras propiedades metalúrgicas y de fundición destacan, su excelente fluidez, resistencia a la fractura en caliente y resistencia a la contracción durante la solidificación. También son importantes su buena maquinabilidad, ya que el alto contenido de Si y la forma de este favorece esta característica. Es importante también la soldabilidad, estas aleaciones presentan buenas características para los diferentes métodos estándar de soldadura. En lo que respecta al acabado, tienen excelentes características para ser pulido, además de que pueden anodizarse o aplicarse recubrimientos metálicos o plásticos. Con relación a su resistencia a la corrosión, se cataloga como excelente, además se puede incrementar con el acabado y/o recubrimientos superficiales.



TABLA 6

Propiedades típicas de la aleación A356, en función del tratamiento térmico

Condición	R. Tracción (Ksi)	R. Cedencia (Ksi)(0.2 %)	Elongación (%)	R. al corte (Ksi)	R.Compres. (Ksi)	HBN (500 Kg, 10 mm.)	Limite de Resist (Ksi)
Arena-F	24	18	6.0	-	-	-	-
Arena-T51	25	20	2.0	20	21	60	8.0
Arena-T6	33	24	3.5	26	25	70	8.5
Arena T7	34	30	2.0	24	31	75	9.0
Arena T71	28	31	3.5	20	22	60	8.5
PM-F	26	18	5.0	-	-	-	-
PM-T51	27	20	2.0	-	-	-	-
PM-T6	38	27	5.0	30	27	80	13
PM-T7	32	24	6.0	25	24	70	11

PM = molde permanente

Para el caso de la aleación A357 algunas propiedades típicas se presentan en la **TABLA 7**.

TABLA 7

Propiedades de la aleación A357, en función del tratamiento térmico.

CONDICIÓN	R. a la tensión (Ksi)	R. a la cedencia (Ksi)	Elongación %	HBN (500 Kg, 10 mm.)
Arena-F	25	13	5.0	-
Arena-T51	26	17	3.0	-
Arena-T6	50	43	2.0	90
Arena-T7	40	34	3.0	60
PM-F	28	15	6.0	-
PM-T51	29	21	4.0	-
PM-T6	52	43	5.0	100
PM-T7	38	30	5.0	70

PM = molde permanente



Propiedades de aleaciones tratadas térmicamente

El efecto que tiene las condiciones de la aleación (con y sin tratamiento), su relación con la morfología del Si eutéctico y las propiedades mecánicas, se presenta en las **TABLAS 8 y 9**, esta correlación es para el caso específico de las aleaciones A356 y A357.

TABLA 8

Propiedades de la aleación A356 (Al-7% Si, 0.3 %Mg) tratada térmicamente en función de la morfología del Si del eutéctico.

Tipo de molde	Permanente			arena		
	UTS	E	Q	UTS	E	Q
Forma del Si						
Acicular	290	12	452	275	2.5	335
Laminar	290	17	475	280	4.0	370
Fibroso	290	17	475	280	6.0	397

UTS = resistencia a la tracción en MPa, E = % de elongación, Q = índice de calidad
 $Q = UTS + (K) \log E$ (Mpa)

Para el caso de la aleación A357 tratada térmicamente, las propiedades en función de la morfología del Si eutéctico se presentan a continuación:

TABLA 9

Propiedades de la aleación A357 (Al-7 % Si, 0.60 % Mg), tratada térmicamente, en función de la morfología del Si del eutéctico.

Tipo de molde	Permanente			Arena		
	propiedad					
Forma del Si	UTS	E	Q	UTS	E	Q
Acicular	330	10	480	290	2.0	335
Laminar	330	13	497	285	2.0	330
Fibroso	330	13	497	285	2.5	345

UTS = resistencia a la tracción en MPa, E = % de elongación, Q = índice de calidad
 $Q = UTS + (K) \log E$ (Mpa)



En forma comparativa para la aleación A356 sin tratamiento térmico, pero con diferentes morfologías del Si de la fase eutéctica, en la TABLA 10 se presenta el efecto sobre sus propiedades mecánicas:

TABLA 10

Propiedades de la aleación A356, sin tratamiento térmico (las de la A357 son muy semejantes), en función de la morfología del Si de la fase eutéctica.

Morfología del Si	Propiedades Mecánicas	
	UTS (MPa)	E (%)
Acicular	180	7
Laminar	200	12-16
Fibrosa	200	16

Donde UTS es la resistencia a la tracción y E = % de elongación

Propiedades de aleaciones modificadas.

Para el caso de aleaciones modificadas por tratamiento químico (con Na o Sr) se tienen los siguientes datos reportados en la bibliografía, TABLA 11, que establecen la relación morfología del Si del eutéctico con sus propiedades mecánicas:

TABLA 11

Propiedades mecánicas de la aleación A356, tratadas con diferentes modificadores.

Modificador	Estructura	De colada		Tratado térmicamente*		
		UTS (MPa)	E (%)	UTS (MPa)	E (%)	Q (MPa)
ninguno	acicular	180	6.8	304	11.8	465
sodio	fibroso	195	16.4	292	15.1	469
estroncio	Fibroso	196	15.9	301	14.4	475
Antimonio	Laminar	201	11.9	293	16.5	475

*Tratamiento de solución a 540 °C por 10 hrs, enfriamiento rápido, envejecido por 6 hrs. a 160 °C.



El comportamiento del Índice de calidad en función de la cantidad de Sr retenido y la velocidad de enfriamiento para una aleación A356, puede observarse en la FIGURA 30.

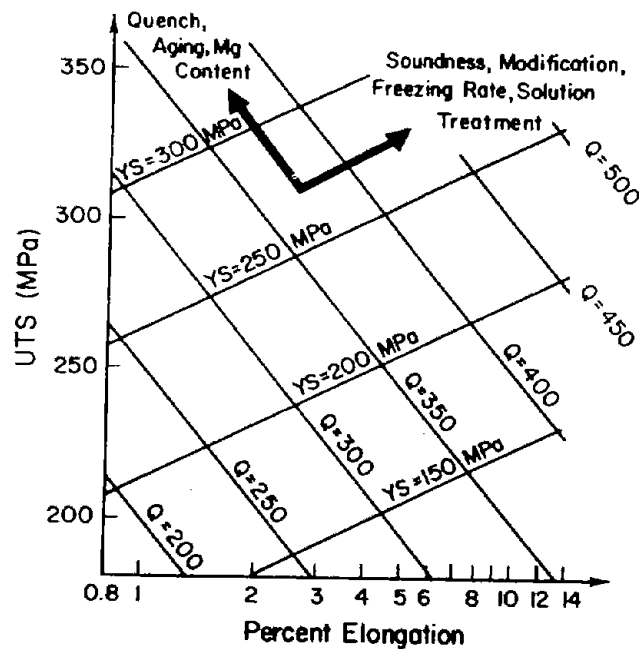


FIGURA 30. Relación entre el índice de calidad, la velocidad de enfriamiento y la cantidad de Sr residual en una aleación A356.

Propiedades de aleaciones refinadas

La refinación de grano ejerce influencia sobre ciertas propiedades de las aleaciones Al-Si hipoeutécticas en condiciones de colada, especialmente en la fractura en caliente, la porosidad y la distribución de los microrechupes y poca información se tiene de las aleaciones Al-Si refinadas. En general propiedades como la resistencia a la tensión y la elongación, son generalmente mejoradas con la refinación de grano (Gruslezki J.E, 1990). En las aleaciones Al-Si, esto se debe generalmente a que se mejora la distribución de la porosidad, sin embargo, las propiedades mecánicas en este tipo de aleaciones, dependen más fuertemente de las características de la fase eutéctica, es decir la cantidad presente y la morfología del Si eutéctico, teniendo el tamaño grano un efecto secundario sobre las mismas. El efecto de la refinación de grano sobre las propiedades mecánicas es mucho más marcado para aleaciones que presentan en su microestructura predominantemente granos de soluciones sólida, como lo es la aleación Al-4 % Cu.



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AFS, Aluminium Casting Technology (1990)
- Apelian D., AFS Trans. , V. 147 (1986)797
- Backerud L., G. Chai, J. Tamminen, Solidification Characteristics of Al Alloys, AFS/SKANALUMINIUM, (1990) 128
- Backerud L., Light Metal Age (1993)
- Borgeaud P., Dabel F, Drouzy M, Fonderie 262(1967)159
- Bruzzone G., F. Merlo, J. of the Less-Common Metals, V. 39,(1975)1-6
- Campbell J., Casting, Edit. Butterworth, (1991)147
- Closset B., H. Dugas and J.E. Gruzleski, Metall. Trans. A, V.17,(1986)1250-1253
- Fommei F., Aluminio, V. 46, p.121 (1971)
- Ganiev I.N., Vakhobov, T.D. Dzhuraev, Phase Diagram of Al-Si-Sr System, Russian Metallurgy, V. 4, (1977)175-179
- Gruzleski J.E., B. Closset, The treatment of Al-Si liquid alloys, AFS (1990)
- Hellawell A., Lu, Shu-Zu,, Met. Trans. A., 18^a, Oct. (1987)1721-1733
- Kikuchi T., Song K., Yoshida M., Nakae H., Effect of Sr on the Modification on Al-Si Alloys, 1st International Conference on Processing Materials for Properties, TMS (1993)333-336
- Lee Y.C., A.K. Dahle, D.H. StJohn, J.E.C. Hutt, The effect of grain refinement and silicon content on grain formation in hypoeutectic Al-Si alloys, Mat. Sci. and Eng A259 (1999) 43-52
- Mondolfo L.I, Aluminium Alloys: Structure and Properties, Butterworths, London, (1978)
- Murria J.L. y A.J. McAlister (1984), Referido en T.B. Massalki, Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Edit, Vol.1, ASM (1990)211
- Murria J.L., L.H. Bennet et al, Binary Alloy Phase Diagrams, ASM Metals Park OH, V.1 y 2, (1986)
- Nakae H., Kanamori H., Modification of Al-Si Alloys Using Sr and its Mechanism, Solidification Processing (UK), (July 1997)477-480
- Nakae H., Song K., Fujii H., New Application of Unidirectional Solidification Method for Observation of Interfacial Morphology of Al-Si and Al-Si-Sr Alloys, Material Trans. JIM (Japan), 33, (11), (Nov. 1992)1051-1056
- Pacs A., Brevet USA, No. 1 387 900, Feb. (1920)
- Parkhutik P.A., Kupriyanova I.Y., Study of the Phase Composition and Structure of Al-Si Alloys Modified by Sr, Vestsi Akad, Navuk BSSR, Fiz-Tekh., (1) (1988)26-32



- Sato E., Kono N., Sato I, Watanabe H., Study of the phase Diagram of Al-Si-Sr Ternary Alloy System, J. Jpn. Inst. Ligth Met., 35, (2), (Feb. 1985)71-78
- Shamsuzzoha M., P.A. Deymier, D.J. Smith, Morphology of Si Grain Boundaries in Sr Modified Al-Si Eutectic Alloys by HREM, Ultramicroscopy (The Netherlands), 40, (3), (Mar. 1992)265-270
- Wallace J.F., R.J. Kissingling, Foundry April (1963)74
- Zindel J.W., R.S Velas, J.M Boileau, Proccedings of the 4th International Conference on Molten Aluminium Process., AFS, (1995)315



ANEXOS.

ANEXO 1.

Estructuras de referencia para evaluar la morfología del eutéctico Al-Si y el nivel de modificación.

ANEXO 2.

Patrones de referencia para evaluar tamaño de grano ASTM

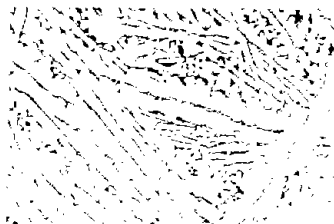


ANEXO1. PATRONES DE MODIFICACIÓN

1

Estructura sin modificar

El Silicio está presente como láminas largas, gruesas y de forma acicular



2

Estructura mal modificada

El Silicio está presente en su mayoría en forma de láminas finas y también en forma acicular



3

Estructura ligeramente modificada

La estructura laminar empieza a fragmentarse en pequeñas partes, aunque todavía existen algunas estructuras aciculares.



4

Estructura suficientemente modificada

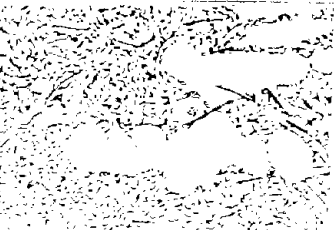
La estructura laminar se ha fracturado completamente, pero pequeñas cantidades de fase acicular permanecen.



5

Estructura bien modificada

El Silicio está presente en forma de partículas fibrosas redondeadas.



6

Estructura supermodificada

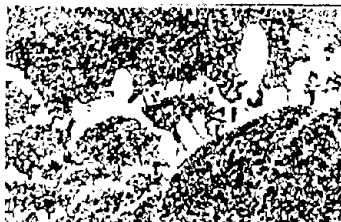
El Silicio está presente en forma de partículas globulizadas extremadamente finas.



7

Estructura sobremodificada

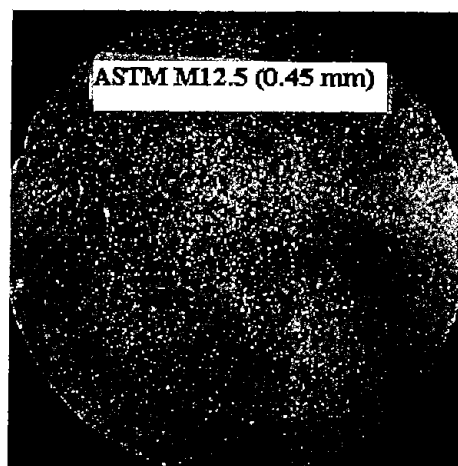
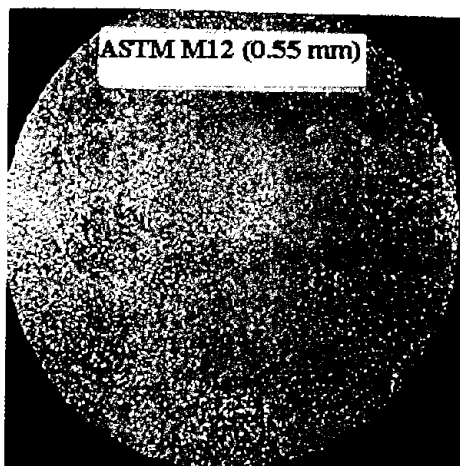
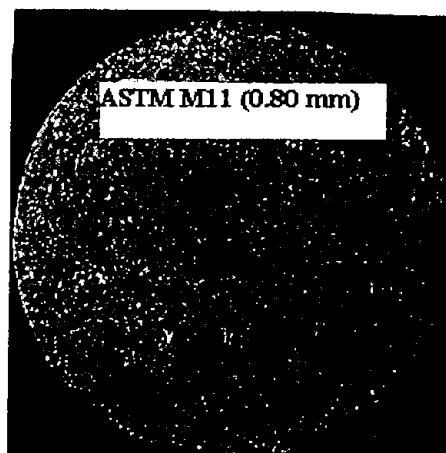
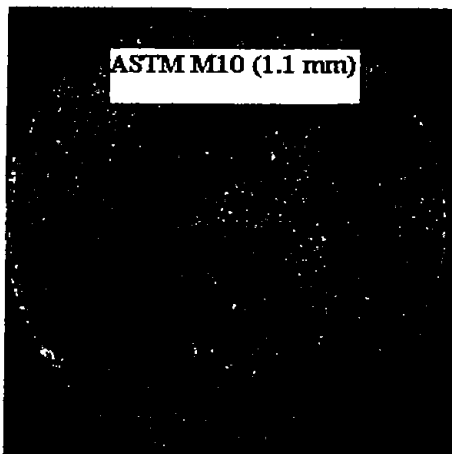
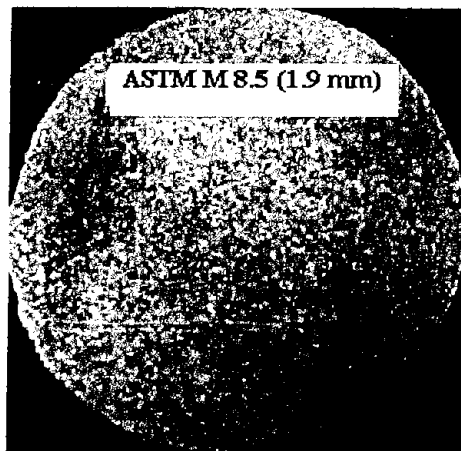
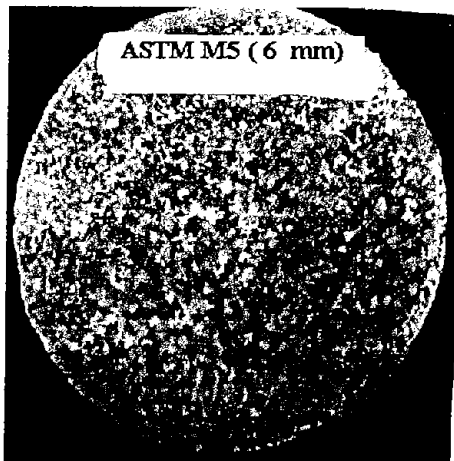
Los granos de aluminio tiene forma de onda, las partículas de silicio son gruesas mostrando morfologías fibrosas





ANEXO1. PATRONES DE TAMAÑO DE GRANO

(ASTM E91-51T, ASM Standard 1977)





PARTE I. ANTECEDENTES

CAPITULO II. Compositos colados de Al-Si/SiC

CONTENIDO

	<i>pag.</i>
1. <i>Sistemas más comunes de CLMMC's</i>	1
<i>Introducción</i>	
2. <i>Rutas de síntesis y fabricación de compositos</i>	3
3. <i>Sistema Al-Si/SiC</i>	8
<i>Atrapamiento-rechazo de partículas durante la solidificación</i>	
<i>Efectos de nucleación y crecimiento</i>	
<i>Espaciamiento interdendrítico (DAS)</i>	
<i>Humectabilidad y reacciones interfaciales</i>	
4. <i>Efecto de aleantes y humectantes en el sistema Al-Si-SiCp</i>	27
<i>Efecto del magnesio</i>	
<i>Efecto del sodio y el estroncio</i>	
<i>Efecto del titanio</i>	
5. <i>Propiedades y Aplicaciones</i>	39
<i>Bibliografía</i>	46

1. Sistemas más comunes de CLMMC's con matriz Al-Si.

Introducción

El desarrollo de materiales compuestos colados de matriz ligera (CLMMC's), especialmente de base aluminio, surge de la necesidad de obtener materiales científicamente diseñados los cuales tengan combinaciones únicas en propiedades, como lo son: baja densidad, alta resistencia, alta rigidez, incrementar su resistencia al desgaste, bajo coeficiente de expansión térmica, mejorar su eficiencia bajo condiciones de trabajo de alta temperatura, buena capacidad de amortiguamiento, etc. En suma los MMC's (Materiales Compuestos de Matriz Metálica) pueden reunir muchas de estas características cuando se hace la formulación correcta para alguna aplicación específica. Originalmente los MMC's fueron producidos y usados por la industria aeroespacial, a costos muy elevados (\$ 220 a 2 200 US dls/Kg) en aplicaciones como: alabes para turbinas, misiles, partes de lanzadores espaciales, soportes y monturas de ventanas o mirillas, ejes de telescopios, etc. Lo anterior debido a que las piezas de



MMC's con altas fracciones de refuerzo, ya sea como fibras o partículas, no podían ser manufacturados por procesos convencionales de fundición o técnicas secundarias de conformado.

Actualmente los MMC's están tratando de extender su aplicación a otro tipo de industrias como: la automotriz, la deportiva y de recreación, industrial y maquinaria, en electrónica como material de empaque, de ingeniería en general, esto debido al desarrollo y disponibilidad de rutas económicamente viables para sus síntesis y manufactura, así como la reducción en costos de los materiales de refuerzo. Lo anterior ha activado el mercado de la producción de materiales compuestos en los últimos 10 años, el cual ha tenido un crecimiento anual combinado entre la industria automotriz y aeroespacial del 28 % (Bryant R.W., 1995). La tabla 1 muestra el estatus del mercado de MMC's durante el periodo 1988-2000 y la tabla 2 presenta el desglose para varias matrices de MMC's.

TABLA 1
Mercado Mundial de los MMC's

Sector	Consumo en millones de dólares	
	1988	1999
Automotriz	9.0	100
Aeroespacial	25.5	336
Recreación y otros	2.59	NA
TOTAL	37.09	436

TABLA 2
Mercado de varios MMC's (millones de dólares americanos)
(Eliasson J. and R. Sandstrom, 1995)

Tipo	1998	1999	2000	Crecimiento promedio anual, %
Base Al	12.0	35.0	78.3	16.9
Base Mg	2.0	8.9	20.0	21.2
Base Ti	1.0	2.6	14.1	24.7
Base Cu	1.4	5.5	28.3	28.5



Uno de los crecimientos más fuertes de compositos con matrices base Al reforzada con fibras de tungsteno o boro se dio en los 1960's, sin embargo el desarrollo de materiales compuestos de matriz base Al con refuerzos discontinuos (fibras cortas, partículas, microsferas, etc.) se presentó hasta 1980. En vista de este escenario mundial de desarrollo de materiales de alta tecnología, el estatus actual de este tipo de materiales representa un enorme mercado de desarrollo y un polo de la investigación para que se alcancen mayores índices de calidad y menores costos en sus rutas de producción.

El desarrollo actual de los compositos colados de matriz ligera (CLMMC's Cast Ligth Metal Matriz Composites), ha considerado el estudio de muy diversos sistemas, siendo de especial interés los de matriz base Al, ya que esta resulta mucho más barata que la de Mg, por lo que matrices de Al y sus aleaciones (Al-Cu, Al-Si, Al-Mg, etc.) han sido reforzadas con diversos materiales como lo son: grafito, SiO_2 , Al_2O_3 , mica, ZrO, SiC, BN, entre otros. Las formas del material de refuerzo son diversas, en estas se incluyen: partículas irregulares, microsferas, fibras, placas, láminas, fibras cortas, entre otras. Esta combinación en la que destaca la cantidad de refuerzo, la forma del mismo, así como la matriz, definirán en gran medida las propiedades finales del material, lo anterior considerando siempre el proceso de fabricación, el tratamiento en fase líquida y el tratamiento térmico aplicado al material. En la tabla 3 se resumen algunos de los sistemas más comunes de CLMMC's base aluminio.

2. Rutas de fabricación de compositos colados

En la tabla 4, se presentan las rutas de síntesis y manufactura de materiales compuestos base Al, las cuales caen en dos categorías generales denominadas: por procesado en estado líquido y por procesado en fase sólida. La máxima fracción en volumen que puede ser incorporada para cada una de estas rutas se muestra en la tabla 5, finalmente el estatus actual de desarrollo se puede apreciar en la Tabla 6.

A continuación se hará una breve descripción de las principales rutas de síntesis para la manufactura de materiales compuestos base Al, enfatizando en forma resumida, algunas de sus ventajas y limitaciones. Finalmente la ruta de fundición con agitación será tratada con mayor detalle, por ser competencia de esta tesis.



TABLA 3

Combinaciones matriz-refuerzo, utilizadas en la síntesis de compositos colados base Aluminio (Rohatgi P.K., Asthana R., S. Das, 1986)

Reforzante	Tamaño (μm)	Cantidad (%)
Hojuelas de grafito	20-60	0.9-8
Grafito granular	15-500	1-8
Microesferas de carbon	40 con espesor de 1-2
Al ₂ O ₃ partículas	3-200	3-30 %
Al ₂ O ₃ fibra corta	3-6 de longitud por 15 a 25 de diámetro	0-23 % vol
SiC partículas	15 a 120	3-20 %
SiC fibras cortas	5- 10	0.5 10 % vol
Mica	40-180	3-10
SiO ₂	5-53	5
Zircón	40	0-30
Partículas de vidrio	100-150	8
Esferas de vidrio	100	30
MgO esferas	40	10
Arena	75-120	36 % vol
TiC partículas	46	15
NB partículas	46	8
Si ₃ N ₄ partículas	40	10
Hierro blanco	75-120	35 % vol
ZrO ₂	5-80	4
TiO ₂	5-80	4



TABLA 4
Rutas para síntesis de LMMC's

Estado	Técnica
Estado sólido	Metalurgia de polvos Adhesión por difusión
Estado líquido	<u>Infiltración</u> <ul style="list-style-type: none">- Forja líquida- Colada a baja presión- Colada en vacío- Colada en vacío asistida por vibración- Colada en vacío con gas a presión- Infiltración sin presión <u>Fundición con agitación</u> <ul style="list-style-type: none">- En fase líquida total- En estado semisólido <u>Procesos in situ</u> <ul style="list-style-type: none">- Líquido-líquido- Líquido-gas- Síntesis con plasma reactiva- Autopropagación a alta temperatura Colada por esparado

TABLA 5
Máxima fracción de refuerzo (% en vol.) de acuerdo al método de síntesis.

Método de síntesis	Volumen (%) máximo de reforzante
Metalurgia de polvos	hasta 55
Colada por esperado	15 a 20
Colada por agitación	15 a 30
Infiltración sin presión (PRIMEX)	40 a 80 SiC ó Al ₂ O ₃
Colada PRIMES	40



TABLA 6
Estatus de desarrollo de compositos con matriz de aleación ligera
(C comercializado, D en desarrollo, PS a nivel planta piloto)

Refuerzo	Aleación matriz		
	Aluminio	Magnesio	Titanio
Grapas de alúmina	C	D	---
SiC (partículas)	C	D(PS)	---
Alúmina (partículas)	C	---	---
SiC (fibras cortas)	D	---	D
SiC (monofilamentos)	D	D	D
Boro (monofilamentos)	C	---	---
SiC (fibras trefiladas)	D	---	---
Alúmina (fibras trefiladas)	D	D	---
Grafito (fibras trefiladas)	D	D	---

Metalurgia de polvos (PM)

Esta ruta consiste en mezclar polvos de la aleación matriz con el reforzante, posteriormente la mezcla será consolidada y sinterizada. La selección apropiada de la relación entre el tamaño del refuerzo y el polvo de la aleación matriz es crítico. Entre sus principales ventajas se incluye una elevada fracción volumétrica de refuerzo, la cual alcanza valores hasta de 55 %, flexibilidad en la combinación matriz-refuerzo, interfase del cerámico limpia que evita reacción excesiva con la matriz y distribución uniforme del refuerzo, aún con partículas pequeñas. Sin embargo el proceso es complejo y costoso, el tamaño de lingotes obtenidos así como la necesidad de aplicar procesos de conformado secundario (SP) para la consolidación final son una fuerte limitante.

Atomización líquida

Mediante este método el refuerzo se incorpora a gotas muy finas de metal (atomizadas) en estado semisólido. Los parámetros críticos de esta ruta son: el tiempo de contacto y la exposición térmica del refuerzo con la matriz semisólida, condiciones que controlan la reacción interfacial matriz-refuerzo. Este proceso es muy caro debido al alto costo de inversión del equipo, además debe aplicarse un proceso de conformado secundario (SP) para alcanzar la forma final del producto.



Infiltración sin presión (PRIMEX)

Este proceso desarrollado por Lanxide Corporation en los EU (**Products Leaflet LANXIDE CO. USA, 1994**), consiste primero en fabricar preformas de fibras o partículas, estas preformas son infiltradas con aleaciones líquidas de aluminio que contienen Mg, el cual es fundamental en la infiltración, ya que reduce sustancialmente la tensión interfacial entre el refuerzo y el metal líquido, el proceso se hace en una atmósfera inerte de nitrógeno. El composito resultante puede incorporar fracciones de 40 a 80 % en vol. de cerámico.

Colada PRIMEX

En el proceso PRIMEX por fundición, el cerámico provisto con mecanismos eficientes de humectación es agitado mecánicamente para dispersarlo en la aleación líquida base Al, posteriormente es vertido dentro de un molde por rutas tradicionales de fundición y colada, dando origen a la pieza final. Los procesos patentados por PRIMEX tienen la ventaja de ser procesos de bajo costo, fabricación de CMMC's (Cast Metal Matriz Composites) de alta eficiencia con contenidos de moderados a bajos de reforzante.

Híbridos

Los híbridos son compositos que consisten de mezclas de reforzantes con diferentes características entre ellos, un ejemplo son los Al-Grafito-SiC, en estos materiales el grafito es recubierto de forma tal que la matriz queda reforzada con ambos materiales. El efecto combinado del grafito con el SiC y adicionales precipitaciones de compuestos duros finos como el Al_3Ni promueven propiedades de resistencia a alta temperatura, alta resistencia al desgaste, mejora en maquinabilidad, resistencia a la adhesión, propiedades antifricción. Estos compositos se preparan haciendo mezclas de forma tal que uno de los cerámicos el menos denso impide el asentamiento del más denso dentro de la matriz líquida. Algunas aplicaciones prototipo han sido desarrolladas obteniendo piezas en moldes de arena y permanentes con costos competitivos (**Rohatgy, P.K, 1995**)

Fundición con agitación

Se considera como la ruta de síntesis y manufactura más barata para la fabricación de MMC's, y puede realizarse en condiciones de fase totalmente líquida o fase semi-sólida. Los pasos generales del proceso incluyen el pretratamiento del reforzante (oxidación superficial, recubrimiento, adición de agentes humectantes, etc.), seguida por la formación de un vórtice en el metal líquido o semi-sólido por



métodos mecánicos, introducción del refuerzo, mezclado homogéneo y finalmente llenado del molde usando técnicas convencionales de colada. La principal diferencia entre el método en fase líquida y el semi-sólida es la temperatura de operación durante la etapa de incorporación del refuerzo. En la primera la temperatura de operación está por encima de la temperatura de liquidus y el segundo caso en el campo bifásico líquido-sólido denotado por las líneas de liquidus y solidus de la aleación correspondiente. Esta ruta es relativamente simple, se pueden producir grandes volúmenes de lingotes o piezas eliminando casi la totalidad de procesos secundarios de manufactura, además es adaptable a la infraestructura convencional de plantas de fundición. Una característica importante es que los procesos secundarios de conformado permiten mejorar la orientación y distribución del reforzante en la matriz. Con concentraciones mayores al 15 % en Vol. de reforzante, se pueden observar ligeros asentamientos de partículas. Sin embargo a menores concentraciones la Ley de Stoke y las condiciones de solidificación de la pieza, pueden hacer que el refuerzo se desplace hacia la parte superior. Adicionalmente los altos gradientes de temperatura y rápidas velocidades de enfriamiento asociadas a la solidificación en moldes permanentes puede causar zonas libres de refuerzo y/o la presencia de conglomerados de partículas debido al rechazo de partículas que las ubican en las regiones interdendríticas (Cole G.S., 1995). Se considera que es difícil llenar moldes convencionales con compositos con más del 20 % en fracción volumétrica de refuerzo, debido al incremento de la viscosidad y/o la reducción de la fluidez del composito en estado líquido. Esta característica puede ser corregida utilizando el proceso en fase semisólida e inyectando a presión el material dentro de moldes permanentes, resultando en un llenado más adecuado y contribuyendo a la reducción de gases atrapados en el material (Allison J.E., 1993). Este método ha demostrado ser eficiente y atractivo para fabricar compositos con un volumen de refuerzo hasta del 20 % y con partículas finas, que impactan en propiedades como: la resistencia al desgaste, la tenacidad, la maquinabilidad, la fatiga, la resistencia a la abrasión, entre otras, que lo hacen ser un proceso muy atractivo para ser implementado en plantas de fundición convencionales (Pillai R.M., 1997).

3. Sistema Al-Si/SiC

Las aleaciones Al-Si hipoeutécticas son ampliamente usadas en la industria debido a que sus propiedades mecánicas y físicas, por lo que son atractivas para muy diversas aplicaciones, destacan algunas aleaciones hipoeutécticas como: Al-5%Si, Al-7%Si, Al-9%Si y la eutéctica Al-12.5%Si (Aluminium Casting Technology, AFS, 1990; Gruslezki J.E., 1990; Althenpol D.G., 1995). Otras características que las hacen muy competitivas son: su bajo costo, baja densidad, el índice de fluidez,



las bajas temperaturas de colada, el % de contracción del material, la susceptibilidad de ser tratadas térmicamente, factibilidad de ser sometidas a tratamiento en fase líquida para controlar su estructura, buena resistencia a la corrosión, así como variedad de procesos de fundición que pueden ser utilizados para obtener piezas cercanas a su forma final. También es bien conocido que los parámetros microestructurales como lo son: el tamaño de grano, el espaciamiento interdendrítico secundario (DAS) y la morfología del silicio eutéctico juegan un papel muy importante en las propiedades mecánicas de estas aleaciones. Debido a esta razón una gran cantidad de estudios se han hecho acerca de la modificación del eutéctico y la refinación de grano (**Hanna M.D., 1984; Flood S.C., 1981; Nakae H., 1997; Kikuchi T., 1993; Sun G., 2000; Bondhus E., 2000; Sigworth G., 2001; Kori S.A., 2000**).

En el caso de compositos estudios recientes sobre la justificación de manufactura de materiales compuestos de bajo costo, con una elevada diversidad de aplicaciones en las diferentes áreas, en las que se enfatiza el uso en la industria automotriz han sido reportados por Weiss y colaboradores (**Weiss D., 2000**). Con un sólido conocimiento de la fenomenología de la solidificación de estas aleaciones y el control de los parámetros durante la solidificación, se puede establecer un buen control para la predicción de su microestructura y por tanto de sus propiedades mecánicas, lo que la hace ser mucho más ventajosa sobre otras aleaciones base aluminio, algunas no ferrosas e incluso las ferrosas (**Tenekedjiiev N., 1995; Backerud L., V.1(1986), V.2(1990), V.3, 1996**). Por otra parte el reforzamiento de este tipo de matrices con diversos cerámicos en forma de partículas, entre ellos el SiC, ha contribuido a mejoras significativas en propiedades mecánicas adicionales, que la matriz monolítica por sí sola no es capaz de alcanzar (**Rozak G.A.,1992; Sthepens J.J.,1988; Lloyd D.J. 1994**). Entre ellas destacan la resistencia al desgaste, la resistencia a la abrasión, el módulo elástico, la tenacidad, un incremento en resistencia a la tensión y la resistencia a la cedencia. Sin embargo algunas propiedades sufren deterioro tal es el caso de la resistencia al impacto y el % de elongación, mientras que la dureza no es afectada sensiblemente, valores detallados y específicos de algunas de estas propiedades serán citadas en la siguiente parte de esta tesis. Adicionalmente el uso del partículas de SiC como material de refuerzo, representa una ventaja adicional desde el punto de vista costo y disponibilidad, en comparación con algunos otros cerámicos como el BC, BN, Zr, ZrO, SiO₂ y Al₂O₃ además de ser un material con elevadas propiedades de abrasión y dureza, el cual embebido en matrices de aleaciones base aluminio presenta ventajosas características tecnológicas.

El estudio del sistema Al-SiC ha incluido como matriz al aluminio puro, además de algunas aleaciones como: Al-Cu, Al-Mg y las de Al-Si (**Dutta B., 1996; Lin C.B., 1998**), teniendo la matriz Al-Si la ventaja sobre las dos primeras de presentar una mucho menor tendencia a la fractura y también



menor susceptibilidad a la fractura en caliente. Esta característica se asocia a la combinación de la presencia de grandes fracciones de fase eutéctica y a la relativa baja temperatura de coherencia (Flemings M.C.,1970; Oya S., 1984; Arnberg L.,V.3,1996). Otra ventaja adicional de las matrices base Al-Si es el índice de fluidez que presenta en comparación con las otras matrices, lo que permite un mejor llenado de piezas de composito coladas en moldes de arena o metálicos (Rohatgi P.K., 2001). Lo anterior hace que las aleaciones Al-Si sean preferidas en lugar de las Al-Cu y aun más que las Al-Zn, debido a que estas últimas presentan la más elevada tendencia a la fractura.

Es de suponerse y se ha demostrado que la presencia de una segunda fase insoluble (refuerzo) dentro de una matriz líquida modifica significativamente los fenómenos durante la transformación sólido-líquido, por ejemplo que el cerámico actúe como una barrera para la difusión del soluto y del calor, servir como posible catalizador de la nucleación heterogénea, provocar la disolución del refuerzo y promover la formación de fases o precipitados en la matriz, restringir las condiciones de convección del metal líquido, inducir inestabilidades morfológicas en el frente de avance de la interfase de solidificación, etcétera, lo que puede resultar en alteraciones de la estructura de la matriz durante la evolución de la solidificación de los materiales compuestos. Considerando lo anterior en esta parte de la tesis se presentarán desde el punto de vista fenomenológico de evolución de la microestructura, las principales características de compositos colados de matriz Al-Si reforzados con partículas de SiC. También se revisarán algunos puntos sobre la nucleación y fenómenos de crecimiento, así como los factores que influyen en la incorporación y distribución de partículas en la matriz.

El estudio y comprensión de los fenómenos antes mencionados es fundamental, debido a que estos pueden resolver en gran medida algunas de las problemáticas más comunes que presentan los materiales compuestos colados del sistema Al-Si-SiC durante los procesos de síntesis por ruta líquida directa o de fundición, entre los inconvenientes más comunes que se pueden presentar destacan:

- Segregación de partículas a las regiones interdendríticas
- Formación de fase intermetálicas frágiles en la intercara matriz-cerámico o en la matriz
- Presencia de porosidad.
- Distribución heterogénea del reforzante (segregación)
- Efectos negativos sobre la microestructura de la matriz
- Presencia de tensiones
- Disolución del reforzante (SiC)
- Flotación o asentamiento del SiC
- Falta de humectabilidad entre el reforzante y la matriz líquida
- Incorporaciones inconsistentes del cerámico



Fenómenos de atrapamiento-rechazo de partículas durante la solidificación

La presencia de SiC en una matriz líquida que esta solidificando generalmente obstruye la difusión de soluto, dando como resultado un incremento de soluto entre el frente de solidificación y el refuerzo, reduciendo de este modo el gradiente de concentración en el frente de crecimiento (Asthana R., 1997; Mortensen A.,1993; Dean N.F., 1993). Cuando en una fracción de la intercara planar inicialmente formada se tiene la presencia de una barrera difusiva, la frontera de la intercara es la más cercana a dicha barrera, retardando relativamente su crecimiento en comparación con el resto de la intercara. Esto lleva a que el frente de crecimiento originalmente planar se inestabilice rápidamente rompiendo su morfología original planar, para transformarse primeramente a celular y posteriormente a dendrítica. La inestabilidad de la intercara planar y la formación de la intercara dendrítica es común que se presente en aleaciones sin reforzar, sin embargo la presencia de partículas de cerámico modifica generalmente la cinética del proceso involucrado, las diferentes posibilidades se puede observar esquemáticamente en la FIGURA 1.

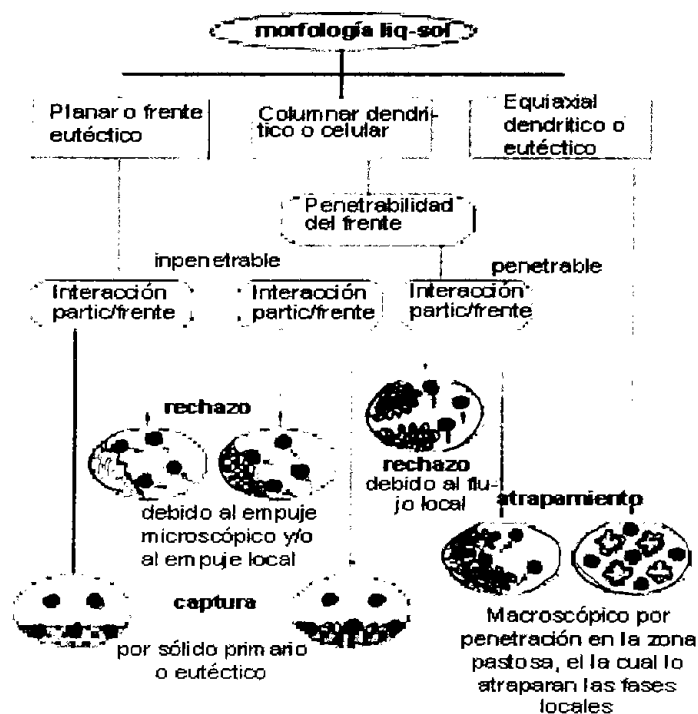


FIGURA 1. Condiciones de atrapamiento-rechazo, segregación de partículas reforzantes en función de la morfología sólido-líquido y las condiciones locales de flujo (Séller R.J., 1996).



Este comportamiento es más fácil de entender cuando se utilizan experimentos de solidificación direccional, en donde la partícula solo puede ser atrapada, cuando es mantenida en la intercara planar y la transferencia de calor es unidireccional. En el caso de solidificación multidireccional, las partículas pueden ser empujadas o atrapadas, la FIGURA 2 presenta las etapas ideales involucradas en el proceso de solidificación bajo las cuales se obtiene una distribución homogénea de refuerzo en la matriz. Sin embargo, el fenómeno no es tan simple, las condiciones que influyen en la distribución de partículas de cerámico, que pueden presentarse bajo solidificación multidireccional, se muestran en la FIGURA 3.

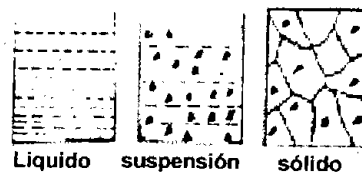


FIGURA 2. Etapas involucradas en el proceso de solidificación de compositos colados.

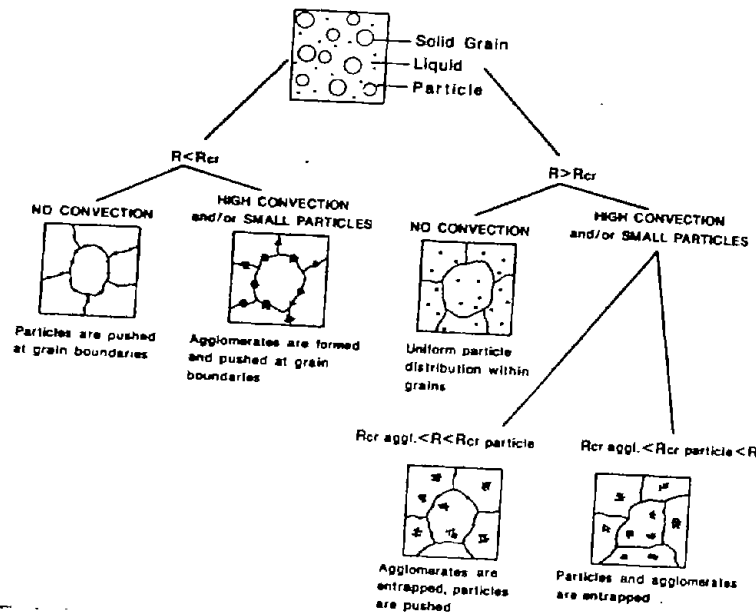


FIGURA 3. Distribución de partículas de cerámico bajo solidificación multidireccional en función de la velocidad de solidificación (R) y el nivel de convección.

Se han propuesto algunos modelos para que predican las condiciones del comportamiento del reforzante durante la solidificación direccional de compositos con partículas, Dutta et al (Dutta R., 1996), comparan algunos de los modelos reportados en la literatura. Se considera que durante la



solidificación del composito, la interacción entre el frente de avance sólido-liquido y la partícula de reforzante pueden darse tres condiciones de interacción: encapsulamiento (engulfment), atrapamiento (trapping) y rechazo (pushing). En el caso del rechazo las partículas son empujadas sobre largas distancias por el frente de solidificación hasta las últimas regiones líquidas de la pieza, provocando la macrosegregación de las mismas. Esta característica se observa claramente en muestras solidificadas unidireccionalmente, en donde la interfase de crecimiento puede ser celular o dendrítica. Por otra parte se dice que una partícula es encapsulada, cuando esta es rodeada completamente por la fase primaria de la matriz. Esto trae como resultado la distribución uniforme de las partículas, por lo que esta es la condición más deseada para lograr distribuciones uniformes del reforzante. Para el caso de frentes planares solo es posible el rechazo o el encapsulamiento. Sin embargo, en el caso de frentes celulares o dendríticos hay posibilidades adicionales, ya que las partículas pueden ser empujadas a las fronteras de las celdas celulares o dendríticas y permanecer atrapadas en estas posiciones, es decir el atrapamiento de las partículas ocurre. Este tipo de segregación en regiones celulares o dendríticas se conoce como microsegregación. En el caso de la solidificación dendrítica, el espaciado interdendrítico secundario (DAS) también tiene una importante interacción con las partículas, en este caso las partículas empujadas por los brazos dendríticos secundarios, también provoca la microsegregación de las mismas. Se han hecho muchos intentos teóricos para predecir el efecto de transición de rechazo y encapsulamiento, ya que la comprensión y el control de este fenómeno promueve una distribución homogénea del reforzante durante la manufactura de compositos, siempre y cuando se establezcan las condiciones apropiadas durante la solidificación.

La mayoría de los modelos están basado en criterios de velocidad crítica, que involucran el balance de fuerzas atractivas y repulsivas sobre la partícula. Si la velocidad de crecimiento es más alta que esta velocidad crítica, las partículas pueden ser encapsuladas, mientras que bajas velocidades de crecimiento conducen al rechazo de las partículas por el frente de solidificación. Las magnitudes de las fuerzas involucradas son calculadas usando diferentes propiedades físico-químicas de los materiales involucrados.

El modelo propuesto por Uhlman et al (Uhlmann D.R., 1964), predice que la velocidad crítica esta dada por:

$$V_{cr} = \frac{(n+1)}{2} \left(\frac{La_o \Omega D_l}{kTR^2} \right) \quad (1)$$

donde: n = constante, igual a 5 para materiales metálicos

L = calor latente de fusión



a_0 = distancia interatómica

D_l = difusividad

k = constante de Boltzman

T = temperatura

R = radio de la partícula

Ω = volumen atómico

Este modelo se basa en la difusión de masa en la capa límite líquida entre la partícula y el sólido, la cual se eleva a partir de la curvatura de la interfase. Sin embargo, este modelo no considera la energía interfacial y la viscosidad por efecto de la partícula, adicionalmente considera que la partícula tiene una geometría esférica.

El modelo de Bolling and Cisse (**Boilling G.F.,1971**) reporta la siguiente expresión para la velocidad crítica:

$$V_{cr} = \left(\frac{4\psi \alpha k T a_0 \sigma_{sl}}{9\pi \eta^2 R^3} \right)^{1/2} ; R < R_b \quad (2)$$

donde: ψ (α)= factor de forma de la interfase

σ_{sl} = energía interfacial sólido/líquido

η = viscosidad del líquido

k = constante de Boltzman

T = temperatura

a_0 = distancia interatómica

R = radio de la partícula

R_b = radio de la inestabilidad

Se considera que la forma de la interfase como una superficie rugosa, sin embargo en este modelo, se asume que las conductividades térmicas de la partícula y de la matriz líquida son las mismas. Postchke and Rogge (**Postchke J., 1989**), presentan una expresión para la velocidad crítica como una función de las diferencias de conductividad térmica y la composición del soluto, dada por:



$$V_{cr} = \frac{1.3\Delta\sigma_0}{\eta} \left[16 \left(\frac{R}{a_0} \right)^2 \left(\frac{K_p}{K_l} \right) \left(15 \frac{K_p}{K_l} + x \right) + x^2 \right]^{-0.5}, \text{ donde : } x = \frac{C_\infty |m_l| \Delta\sigma_0}{K_c G \eta D_l} \quad (3)$$

donde : $\Delta\sigma_0$ = diferencia en energía interfacial

η = viscosidad del líquido

R = radio de la partícula

a_0 = distancia interatómica

K_p = conductividad térmica de la partícula

K_l = conductividad térmica del líquido

C_∞ = concentración de soluto

$|m_l|$ = pendiente de liquidus

K_c = coeficiente de partición

G = gradiente de temperatura

D_l = difusividad

Por otra parte Sasikumar y Ramamohan's (Sasikumar R., 1991) sugieren el siguiente modelo:

$$V_{cr} = \frac{B}{6\pi\eta R^2} \left[0.127 C_2^{0.4} C_3^{0.01} + 0.11 C_2^{-0.04} C_3^{0.37} C_4^{0.64} \right] \quad (4)$$

$$\text{donde : } C_2 = \frac{B}{R^2 \alpha}, \quad C_3 = \frac{\Delta S G R^4}{\Omega B}, \quad C_4 = \frac{1 - K_p / K_l}{2 + K_p / K_l}$$

donde:

B = constante de Hamaker

R = radio de la partícula

η = viscosidad

α = relación K_p/K_l

Ω = volumen atómico

K_p = conductividad térmica de la partícula

K_l = conductividad térmica del líquido



este modelo toma en cuenta las fuerzas superficiales (a la cual se debe el incremento de fuerzas repulsivas), así como los campos de distorsión de temperaturas y de concentración de soluto. Sin embargo, el modelo solo es válido en el caso de interfaces no dendríticas.

Shanguan et al (**Shanguan D., 1992**) propuso la siguiente expresión:

$$V_{cr} = \frac{a_0 \Delta \sigma_0}{3\eta \alpha (n-1) R} \left(\frac{n-1}{n} \right)^n \quad (5)$$

donde:

- a_0 = distancia interatómica
- n = constante, igual a 5 para materiales metálicos
- $\Delta \sigma_0$ = diferencia en energía interfacial
- η = viscosidad
- α = factor de forma de la interfase
- R = radio de la partícula

el cual considera tanto la energía interfacial como la conductividad térmica.

La mayoría de los modelos citados, son aplicables solo a metales puros, pero en la práctica y en la mayoría de los casos las matrices son aleaciones. Sasikumar et al (1999), ha mostrado que el rompimiento del frente planar ocurre antes de que la velocidad crítica sea alcanzada durante la solidificación de compositos de matriz base aluminio. Por lo tanto todas estas velocidades críticas basadas en modelos, no son válidas para compositos colados en los cuales la matriz es una aleación.

En adición a los modelos presentados con anterioridad, hay modelos para el atrapamiento-rechazo de partículas basados en cambios del campo térmico en el frente de avance de la interfase. Zubko (**Zobko A.M., 1973**) predice el atrapamiento/rechazo basado en la relación de conductividades térmicas (α) de la partícula y el líquido, de acuerdo a:

$$\alpha = \frac{K_p}{K_l} \quad (6)$$

donde: K_p = conductividad térmica de la partícula

K_l = conductividad térmica de la matriz líquida

Si α es menor a 1 la partícula es empujada o rechazada, y si α es mayor a 1 se esperaría el encapsulamiento de la misma.

Lo anterior fue modificado por Surappa y Rohatgi (**Surappa M.K., 1981**) los cuales introdujeron la difusividad térmica en vez de la conductividad térmica. La predicción la define en este caso el parámetro β , el cual esta dado por:



$$\beta = \left(\frac{K_p C_p \rho_p}{K_l C_l \rho_l} \right)^{1/2} \quad (7)$$

donde :

K_p = conductividad térmica de la partícula

K_l = conductividad térmica del líquido

C_p = calor específico de la partícula

C_l = calor específico del líquido

ρ_p = densidad de la partícula

ρ_l = densidad del líquido

la transición del rechazo al encapsulamiento se predice cuando $\beta > 1$

La predicción de muchos de estos modelos no concuerdan con resultados obtenidos en condiciones experimentales. Estos consideran un frente planar de solidificación, la cual no se presenta en condiciones reales. La aplicabilidad de algunos modelos bajo algunas condiciones experimentales de solidificación se resumen a continuación, además debiera considerarse que la presencia de partículas conduce a un cambio en la estructura solidificada de la matriz, algunos estudios sobre estos cambios morfológicos han sido reportados por Secar y Trivedi (Secar J.A., 1991), TABLA 7.

TABLA 7.
Resultados experimentales de solidificación direccional para el sistema Al-4Cu-1 % Vol. SiCp

Tamaño de la partícula (μm)	Velocidad experimental de la interfase V($\mu\text{m/s}$)	Predicción de la Vcr ($\mu\text{m/s}$) UCJ	Predicción de la Vcr ($\mu\text{m/s}$) Cisse-Boiling	Predicción de la Vcr ($\mu\text{m/s}$) Shangan	Predicción de la Vcr ($\mu\text{m/s}$) Potschke-Rogge	Predicción de la Vcr ($\mu\text{m/s}$) Sasikumar
25.5	0.35 encapsulada	0.0152 encapsulada	0.185 encapsulada	3.747×10^3 encapsulada	4.67×10^{-5} encapsulada	0.207 encapsulada
28.0	0.248 encapsulada	0.0013 encapsulada	0.14 encapsulada	3.488×10^3 rechazada	4.67×10^{-5} encapsulada	0.198 encapsulada

Generalmente los compositos colados con una fracción pequeña de partículas de reforzante modifican la estructura dendrítica, ocasionando distribuciones no uniformes del refuerzo, esto es muy marcado en aleaciones Al-Si hipoeutécticas en donde la última zona en solidificar se tiene la presencia



de una fase eutéctica interdendrítica. Por otra parte elevadas fracciones de partículas de cerámico, conducen a una distribución más homogénea de partículas, de la misma forma esta elevada presencia de reforzante provoca restricciones en el crecimiento y engrosamiento de la microestructura pudiendo promover la presencia de fases globulares finas (Bayumi M.A., 1998). Adicionalmente la acción de la agitación vigorosa durante la incorporación de la partículas, puede promover la parcial globulización de las fases primarias.

Efectos sobre la nucleación y crecimiento de la matriz.

Durante la solidificación de compositos reforzados con partículas, el refuerzo suspendido en la fase líquida, pudiera servir como un sitio de nucleación heterogénea para la cristalización de las fases primarias. Se sabe y se han presentado algunas evidencias (Nagarajan S., 1999; Krishnan B.P., 1984) que el Si nuclea heterogéneamente en la superficie de las partículas de SiC, especialmente en las de matriz hipereutéctica, alcanzando una refinación parcial del mismo.

Por otro lado la fase dendrítica primaria de algunas aleaciones base aluminio como Al-Zn, Al-Mg, Al-Si generalmente tienden a evitar la dispersión de las partículas de reforzante, sin nuclear en la superficie de las mismas (Fazal Ur, 1994). Como resultado del proceso anterior la fase primaria nuclea en el centro de la región localizada entre las partículas de reforzante y crece hacia las mismas partículas empujándolas, por lo que las partículas se ubican en la última zona líquida que solidifica, es decir la región interdendrítica, en donde pueden provocar la modificación de la fase interdendrítica eutéctica, la FIGURA 4 presenta el fenómeno de segregación del reforzante en las regiones interdendríticas.

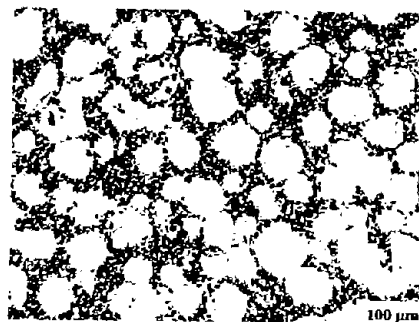


FIGURA 4. Partículas de SiC ubicadas en la región íter dendrítica eutéctica en una matriz Al-Si hipoeutéctica.

Rohatgi (Rohatgi P.K., 1993) propone que las posibles interfases en el sistema Al-Si/reforzante pueden ser entre la fase primaria $\alpha(\text{Al})$ y el reforzante, entre el Si primario y el reforzante



o el Si eutéctico y el reforzante. Estas interfases han sido observadas experimentalmente, a excepción de la interfase formada por la fase $\alpha(\text{Al})$ y el reforzante, la FIGURA 5, muestra las posibles interfases mencionadas.

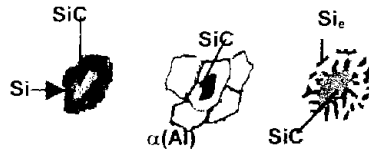


FIGURA 5. Diagrama mostrando las posibles interfases del sistema Al-Si/reforzante.

La evidencia microscópica de la fase nucleada sobre las partículas, puede ser eliminada debido al transporte convectivo de las partículas en regiones de alta temperatura de la fase líquida creadas por la aglomeración de partículas, que provocaría la refusión del cristal originalmente formado en el seno del líquido. Si existe una apreciable diferencia de temperaturas entre las partículas y el metal líquido, la nucleación de las fases primarias $\alpha(\text{Al})$ es poco probable, sin embargo temperaturas suficientemente bajas podrían permitir la nucleación de fases de alto punto de fusión en aleaciones hipereutécticas, como lo es el silicio. La anisotropía cristalográfica de las energías interfaciales, es también importante de considerar, ya que la fase reforzante suspendida en el líquido podría no estar orientada convenientemente con respecto al cristal que nuclea mostrando una superficie de baja energía con este.

La modificación del eutéctico Al-Si de las aleaciones hipoeutécticas Al-Si de formas aciculares gruesas a globulares finas es realizada por pequeñas adiciones de sodio, estroncio o antimonio e incluso algunas tierras raras, durante el proceso de fusión. Para el caso de compositos reforzados con partículas, el tratamiento de modificación puede realizarse antes de la dispersión de las partículas en el metal líquido, ya que las partículas por si solas no hacen posible la modificación de la estructura (Krishnan B.P., 1984). Sin embargo en zonas localizadas donde se presentan conglomerados o segregación de partículas, se presenta una cierta tendencia a refinar la estructura, por lo tanto las partículas son de ayuda a los modificadores y refinadores convencionales como lo son el sodio y el potasio (Das S., 1997)

Nagarajan y Surappa (Nagarajan S., 1999) concluye en relación a la modificación del Si eutéctico en compositos A356 reforzados con partículas de SiC con fracciones en vol. del 10 al 20 %, por efecto de la presencia del SiC, el Si eutéctico nuclea heterogéneamente sobre las partículas de SiC,



provocando que la morfología del silicio eutéctico cambie de acicular a equiaxiada, este fenómeno es más pronunciado en presencia de elevadas fracciones de reforzante. En el mismo sentido Wang (Wang W., 1994) ha reportado que la nucleación del Si es favorable en aquellos planos de SiC los cuales son coherentes o semicoherentes con los planos de nucleación del silicio. Los planos reportados por Wang son los $(111)_{Si} // (0001)_{\alpha-SiC}$ y $(011)_{Si} // (1120)_{\alpha-SiC}$. En adición a esto la presencia de SiCp puede también afectar el campo térmico y el campo de difusión del soluto locales y por consiguiente refinar el silicio. La baja conductividad térmica del SiC comparada con la de la aleación líquida podría conducir a la retención de calor en las partículas de SiC y por consiguiente, su temperatura sería mayor que la del líquido de sus alrededores durante la solidificación del composito. Ya que el silicio puede nuclea a temperaturas más altas comparadas con las del aluminio, las partículas de SiC pueden actuar como sitios favorables de la nucleación del silicio.

En otro trabajo (Kim J.K., April 2000) presenta el desarrollo teórico para el análisis de la nucleación de fases primarias en la superficie del SiC con matrices de aleación Al-Si. El análisis se realiza desde el punto de vista de segregación de soluto en la superficie de la partícula, o sea la formación de una capa límite. Dicha concentración se calcula tomando en cuenta la energía superficial del SiC y la matriz líquida, la cual fue alrededor de 1.14 a 1.2 veces mayor que la concentración de soluto en el líquido localizado en las zonas alejadas de las partículas de SiC, el cálculo se hizo en un intervalo de temperatura de 850 a 500 °C. Los cálculos, indican que la mayor concentración de soluto en la superficie de la partícula que en zonas alejadas, resultan en una diferencia entre la temperatura de liquidus en contacto con la superficie de la partícula y el metal líquido lejano. El enriquecimiento local de soluto por tanto, conduce a un elevado sobreenfriamiento de la capa enriquecida, para el caso de aleaciones hipereutécticas, más que para las hipoeutécticas, lo que hace que las condiciones para nucleación heterogénea sean más favorables para matrices hipereutécticas, esto último se ha observado experimentalmente en compositos Al-Si-SiC con matrices hipereutécticas, un esquema del modelo difusivo alrededor de la partícula de SiC se presenta en la FIGURA 6.

El mecanismo antes expuesto, explica en cierto grado el porque de la nucleación del Si primario sobre las partículas de SiC en aleaciones hipereutécticas, pero no es claro el mecanismo que explica la nucleación de Si de la fase eutéctica, sobre las partículas del SiC, la cual también se ha mostrado experimentalmente (Dutta B., 1996).

Por otra parte en relación a la refinación de grano de aleaciones base aluminio, es bien conocido que esta puede promoverse por nucleación heterogénea durante la solidificación. Esto sin embargo no siempre aclara que la nucleación dada en ciertas situaciones es verdaderamente heterogénea, es decir, si un núcleo se forma en la superficie del refuerzo o en una capa de transición



intermedia (aún en monocapas) este núcleo modifica la energía de superficie y mejora el potencial de nucleación. Los metales presentan una amplia variedad de comportamientos en presencia de cerámicos, por ejemplo el tamaño de grano de compositos Al-4.5 % Cu reforzados con SiC no es afectado por la presencia de este, sin embargo la presencia de TiC cataliza la nucleación heterogénea reduciendo drásticamente el tamaño de grano (Mortensen A., 1992), un caso similar es el de alúmina en matrices de Al-Cu-Ti.

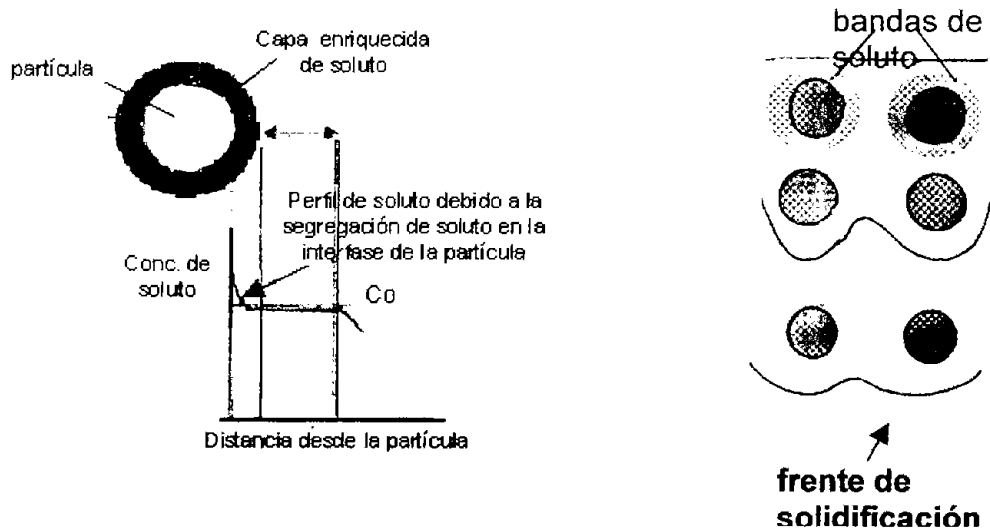


FIGURA 6. Esquema del modelo de capa límite enriquecida localizada alrededor de la partícula de SiC, se presenta tanto el perfil de composición como el de temperaturas.

Dutta y Surappa (Dutta S., 1996) reportan que en el caso de compositos colados en molde permanente, tanto el tamaño de grano como el espaciado interdendrítico secundario (DAS) cambian en presencia de partículas de SiC. Ambos se engrosan en presencia de SiC cuando se compara con aleaciones sin reforzar en las mismas condiciones de colada. Adicionalmente se indica que tanto la variación del tamaño de grano como del DAS, son función del contenido de SiC y de la distancia desde la base del molde, para el caso de solidificación direccional, en la cual la velocidad de enfriamiento es diferente en cada posición de la pieza solidificada. Dicho efecto es explicado en base a la reducción del mecanismo de convección de la matriz líquida en presencia de partículas de SiC, además de que las partículas no promueven por si mismas la nucleación heterogénea de las fases primarias de la matriz. Ohno (1987), explica el mecanismo de engrosamiento de grano en compositos, bajo los mismos criterios.

Cuando el tamaño de grano de la matriz es significativamente mayor que el tamaño del refuerzo, que es frecuente en compositos colados, podría indicar que el refuerzo no promueve la



nucleación de las fases primarias. Sin embargo además de la nucleación heterogénea, otros dos mecanismos de refinación de grano deben ser considerados. Primero para el caso de fibras, la interacción térmica entre las fibras frías y el metal caliente, conducen a una rápida solidificación inicial como una capa muy delgada sobre la superficie de la fibra, si las condiciones de movimiento del metal y condiciones térmicas son tales que la delgada capa sólida no se refunda por efecto del líquido caliente, la refinación de grano podría ser posible (Mortensen A., 1992; Rohatgi P.K., 1993). Segundo, en compositos obtenidos por agitación en fase líquida, las partículas sólidas insolubles incrementan la viscosidad de la suspensión e inhiben el fenómeno de convección a gran escala, como resultado de esto, la refinación de grano resultante del transporte convectivo de fragmentos de dendritas y núcleos sólidos puede ser inhibida. Por lo tanto, comparando con una matriz sin reforzar, un composito colado presentaría una mayor tendencia a formar granos dendríticos-columnares durante la solidificación

En sistemas base Al reforzados con TiC, reaccionan con el líquido formando Al_4C_3 y Ti_3AlC , los cuales sirven de promotores para la nucleación del Al. En otras palabras, puede suceder que algunas partículas sean rechazadas hacia las regiones inter dendríticas sin nucleación heterogénea, o bien como granos refinados lo cual es notorio en compositos colados en moldes de arena o metálicos, por ejemplo en los sistemas SiC-AZ91 con matriz de Mg y compositos solidificados direccionalmente del sistema A356 Al-SiCp (Luo A., 1994; Inem B., 1992). En estos mismos estudios, en los cuales se evaluó el sobreenfriamiento por análisis térmico, este presentó valores del orden de $0.9\text{ }^\circ\text{C}$ para la nucleación de la fase primaria en aleación AZ91 sin reforzar, mientras que no se presentó sobreenfriamiento para compositos con la misma matriz pero reforzados con SiCp. En este caso tamaños de grano para los compositos fueron del orden de las $42\text{ }\mu\text{m}$ contra $127\text{ }\mu\text{m}$ para la matriz sin refuerzo. Otro punto que se recalca es que la ausencia de movimiento del fluido (convección) por presencia del reforzante y el nivel de refinación de grano, es el resultado de dos procesos separados: la rápida nucleación de los cristales y el limitado crecimiento de dichos cristales. Finalmente el grado de nucleación heterogénea promovido seguido por el lento crecimiento de los cristales conducirá a la estructura final en la que será reflejada la influencia de la presencia de partículas sobre el tamaño de grano. Por otra parte la difusión limitada del soluto durante el crecimiento debido a la barrera por las partículas también restringirá el crecimiento, esto dará tiempo a que se formen núcleos adicionales, la competencia entre estos fenómenos definirá el tamaño final del grano en compositos colados.



Espaciamiento interdendrítico

El espaciamiento interdendrítico (tamaño de celda o el SDAS secondary dendritic arm spacing o DAS dendritic arm spacing) se considera como una característica evaluable a niveles de microscopía óptica, esta es alterada por elevadas fracciones de reforzante, mientras que a bajas fracciones el efecto puede ser marginal. Para el caso de compositos con matriz base aluminio de aleación 6061 reforzados con contenidos mayores a 20 % en vol., el tamaño primario de la celda obtenido a una velocidad de enfriamiento constante es reducido marginalmente en comparación con una aleación sin reforzar. La relación entre tamaño de celda “d” y la velocidad de enfriamiento “r”, sigue la relación $dr^a = k$, donde el exponente “a” está en el rango de 0.36 a 0.38, para el caso de aleaciones reforzadas con 20 % vol. SiC. Expresiones similares se aplican en el caso de la aleación A356 reforzada con SiCp y algunos otros compositos. La temperatura de liquidus se reduce por la presencia de reforzante en relación a la aleación monolítica cuando la velocidad de enfriamiento es alta, mientras que la temperatura eutéctica se deprime en mayor magnitud en la aleación matriz que en el composito. También se reporta que el sobreenfriamiento es menor y el tiempo de solidificación es mayor en los compositos en comparación con las aleaciones sin reforzar, lo cual concuerda con algunos análisis por cálculos de elemento finito (Asthana R., 1998).

Otros estudios (Nagarajan S., 1999) presentan algunas microestructuras típicas para el composito A356-20 %vol. SiCp los cuales presentan segregación de partículas a las regiones interdendríticas, este fue solidificado a una velocidad de 3 K/s, siguiendo las siguientes relaciones en base a resultados experimentales:

$$\lambda = 21.73T^{-0.45} \text{ (para la aleación A356)} \quad (8)$$

$$\lambda = 24.13T^{-0.36} \text{ (para A356-10 \% SiCp)} \quad (9)$$

$$\lambda = 24.28T^{-0.41} \text{ (para A356-20 \% SiCp)} \quad (10)$$

en donde T es la velocidad de solidificación en K°/s y λ es el DAS en μm . Analizando los resultados obtenidos y las ecuaciones reportadas, se puede concluir que el efecto de las partículas de SiC sobre el DAS es despreciable.

Sin embargo de acuerdo a reportes de otros autores, indican que el efecto de las partículas de SiC sobre el DAS no es claro y concluyentes, en este caso Lloyd (Lloyd D.J., 1989) observó que este reforzante no afecta el DAS en compositos del sistema A356-SiC. Mientras que Gowri y Samuels (Gowri S., 1992) reportan un efecto marginal por la presencia de SiC. Adicionalmente Rohatgi



(Rohatgi P.K., 1994) reporta un incremento del DAS por adición de SiCp en matrices de aleación A356.

En trabajos más recientes (Rohatgi P.K. and R.Asthana, 2001), se indica que las características microestructurales (fases solidificadas y morfología) son alteradas por la presencia del refuerzo. Mientras que el tamaño de celda es reducido solo marginalmente a velocidades de enfriamiento constante cuando se compara con aleaciones sin reforzar, a un contenido fijo de refuerzo el tamaño de celda “d” se relaciona con la velocidad de enfriamiento “r”, mediante expresiones del tipo $dr^3 = k$, el cual sigue el modelo propuesto por Flemings para el efecto de la velocidad de enfriamiento sobre el DAS en aleaciones sin reforzar. En el caso de compositos colados reforzados con partículas uno de los problemas recurrentes es la homogeneidad en la distribución de las partículas, ya que el cerámico generalmente se segrega en las regiones intercelulares o dendríticas, en vez de incorporarse dentro de las mismas celdas o dendritas. Este tipo de comportamiento es un serio problema, ya que conduce a severas aglomeraciones y contactos entre partículas que afectan la resistencia, la tenacidad y la resistencia a la fatiga. Esta segregación es mucho más severa, cuando el tamaño de partícula es pequeño y el espaciamiento interdendrítico es grande. Si el espaciamiento interdendrítico es muy cercano al tamaño de partícula, entonces la partícula puede ser rechazada por el frente de crecimiento dendrítico, ya que la presencia de estas en el frente de solidificación altera los campos térmico y de soluto, que a su vez modifican la morfología del crecimiento de las fases cristalinas, esto está relacionado con los fenómenos y modelos que tratan de explicar el atrapamiento-rechazo de partículas de reforzante durante la solidificación del composito.

Humectabilidad y reacciones interfaciales

En general la humectación y la adhesión interfacial son promovidas por la disociación de óxidos superficiales, disolución química y formación de compuestos interfaciales, así como la adsorción interfacial de solutos activos sin formación de productos de reacción química. Se cree en general que una alta reactividad en los sistemas de materiales compuestos generan mejores condiciones para la humectación matriz-reforzante (Ju V. Naidic, 1990; Li J.G., 1992).

Sin embargo un punto clave en la humectación no es solamente la intensidad de la reacción, sino también las propiedades humectantes resultantes en la interfase (Eustathopoulos N., 1994). De hecho algunos autores consideran que la reactividad y la humectabilidad pueden actuar en direcciones opuestas (Laurent V., 1988). Por lo que el criterio para seleccionar un elemento (aleante) que promueva la humectabilidad no solo es el de su reactividad con el sólido reforzante, sino que



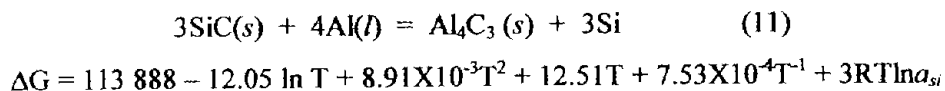
adicionalmente debe considerarse su habilidad para formar una interfase en la intercara matriz-refuerzo.

En lo que respecta al sistema Al-SiC, el ángulo de contacto como un indicador de la humectabilidad se ha medido en función de algunos parámetros como: elementos aleantes, tiempo de contacto, temperatura, atmósfera y tipo de cerámico (Kobashi M., 1993; Oh S.Y., 1989; Kimbo M., 1989). En general la transición de no humectado a humectado se lleva a cabo a altas temperaturas, debido a la disociación de óxidos en la superficie. La FIGURA 7, presenta la dependencia del ángulo de contacto con la temperatura para algunos sistemas metal-SiC.

En el sistema Al-SiC, el carburo comercial generalmente presenta una capa superficial de óxido de silicio (sílice), durante el proceso de fabricación en fase líquida y a altas temperaturas el aluminio líquido se oxida, formando una película superficial de alúmina, por lo que la humectación se realiza sobre dicha película. Ya que la reducción del sílice superficial por el aluminio y la formación de alúmina causan un deficiente efecto humectante, podría ser que el recubrimiento de sílice no sea efectivo en promover la humectación (Laurent V., 1991), sin embargo, la influencia del sílice en la humectabilidad depende también del contenido de Mg en la aleación base Al, para estos casos el Mg incrementa la humectabilidad del SiC por el aluminio.

Reacciones interfaciales

Se considera que la estabilidad del SiC en aleaciones fundidas, es muy importante desde el punto de vista de potencial comercial en los compositos del sistema Al-SiC (Arsenault R., 1994; Suerey M., 1993; Lloyd D.J., 1994; Viala J.C., 1993). Es sabido que el SiC puede reaccionar con el Al para formar un compuesto interfacial frágil que es el carburo de aluminio (Al_4C_3), el cual degrada las propiedades de los compositos. La reacción química y el correspondiente cambio en energía libre está dado por:



El enriquecimiento del aluminio líquido con Si proveniente de la reacción de disolución del SiC, disminuye la temperatura de liquidus de la aleación matriz, modificando los aspectos metalúrgicos de la misma durante la solidificación. La rapidez de la reacción de disolución del SiC, puede reducirse mediante el uso de adiciones de Si. En el caso de estas últimas, el nivel de Si en el equilibrio para evitar la formación de Al_4C_3 se incrementa de 8.4 % en peso a 607 °C hasta 12.8 % en peso a 827 °C



(Lin R.Y., 1989). De acuerdo a esto, si el Si alcanza los contenidos indicados a las temperaturas respectivas, la reacción de disolución del SiC será termodinámicamente desfavorable. En la bibliografía se han realizado estudios que conjuntan la difracción de RX, análisis químico, medidas del cambio de la temperatura de liquidus, y algunas otras técnicas analíticas superficiales las cuales son usadas en conjunto con la termodinámica, la cinética y algunos modelos atomísticos, para estudiar la reacción y la unión en el sistema Al-SiC. En el caso particular de SiC oxidado, el espesor de la película de óxido determina el patrón de la reacción.

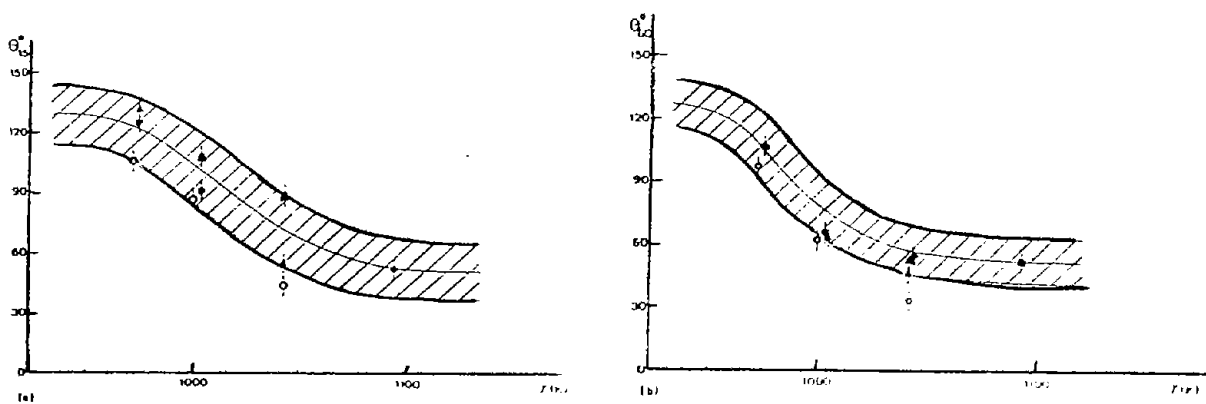
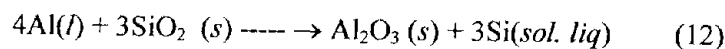


FIGURA 7. Efecto de la adición de Si y la temperatura sobre el ángulo de contacto en el sistema Al/SiC, (●) Al-5 % Si/SiC, (▲) Al-12 % Si, (○) Al-18 % Si/SiC (Laurent V., 1987)

Cuando el SiC presenta películas de óxido nativo, se pueden formar aluminosilicatos o alúmina amorfa, sin embargo una vez que la película de SiO₂ es consumida se puede originar la formación de Al₄C₃. Con espesores de óxido mayores a 5 nm, solo se forman aluminosilicatos y alúmina amorfa (Thane L.N., 1991). En los casos en que el Al es aleado con Si y Mg la cinética de reacción es cambiada y se pueden formar otros productos de reacción como lo son: Al₂O₃, Al₂SiO₅, Al₆Si₂O₁₃ o MgAl₂O₄. Cuando el SiC está oxidado, primeramente la capa superficial de óxido reacciona con el Al(l) de acuerdo a la reacción exotérmica (Narcisco J., 1992):





Una vez que ha terminado la reacción entre la capa externa de óxido del SiC y el Al se produce alúmina, hasta entonces la reacción directa entre el SiC y el Al se hace presente, a una velocidad similar al caso de partículas de SiC sin oxidar. Durante las etapas iniciales, la cinética de esta reacción es muy rápida, sin embargo en las últimas etapas la velocidad de reacción es lenta.

La cantidad de Mg presente en la aleación tiene una gran importancia, ya que a bajos contenidos de Mg la humectabilidad se mejora por la formación de la espínela $MgAl_2O_4$, mientras que a elevados contenidos de Mg, la humectación se puede ver disminuida por la formación de MgO.

Cuando la reacción química se realiza entre el SiC y el Al, el carburo producido forma precipitados discontinuos entre los partículas de SiC. Los cristales de Al_4C_3 nuclean primero en sitios preferenciales del SiC, si el SiC continua disolviéndose en puntos en los cuales el cerámico está en contacto con el Al, finalmente la reacción puede presentarse en zonas alejadas a los productos de reacción interfacial. Generalmente la morfología de los productos interfaciales controla fuertemente la resistencia de estos materiales, para el caso de diferentes tamaños de partícula de SiC esto puede conducir a diferentes morfologías del Al_4C_3 . En un estudio acerca de la estabilidad de partículas de SiC en comparación con fibras (Goicochea J., 1991), se encontró que los granos de cerámico usualmente grandes y equiaxiales, los cristales individuales de Al_4C_3 formados fueron aproximadamente del mismo tamaño que el tamaño original de los granos de SiC.

4. Efecto de aleantes y humectantes en el sistema Al-Si/SiCp

Efecto del magnesio

Se ha reportado que el Mg se adiciona usualmente a los compositos base Al como un efectivo agente humectante, debido a que disminuye la energía interfacial y promueve las reacciones sólido-líquido en la interfase (Sukumara K. et al, 1995).

La FIGURA 8, muestra el efecto del Mg como aleante-humectante en función del ángulo de contacto para el caso de aluminio puro y comparada con la adición de Cu en función de la temperatura y del tiempo de contacto (Oh S.Y., 1987). La explicación del efecto del Mg por estos autores tiene argumentos basados en la Ec. de Gibbs de absorción, la cual considera que ciertas adiciones de soluto pueden cambiar la energía superficial por la formación de una capa monoatómica en la superficie libre del líquido o en la interfase sólido-líquido, por lo que la velocidad de reacción en la interfase metal-cerámico se incrementa generando ciertos productos de reacción.

En casos de ausencia de Mg (Asgeir B., 1992), cuando el SiC se disuelve en el Al líquido, la concentración de carbono en solución cambia en el sentido opuesto a la del Al, sin embargo la concentración de Si no cambia. Por lo que la reactividad del Al y el Si no puede utilizarse para mejorar



la humectabilidad de SiC por esta matriz ligera, la razón es que la reducción del Si ocurre muy rápido y se presenta antes de que el cerámico sea humectado. Además de la intercara entre el SiC y la matriz de Al, en el caso de matrices Mg-Al se han encontrado en la intercara como la Al-Si eutéctico, en donde los productos de reacción son óxidos amorfos los cuales contienen Al y Si, pero existe una marcada diferencia entre los productos de reacción de ambos casos, a parte de estos precipitados amorfos, se han encontrado precipitados de Mg_2Si . Se considera que esta diferencia marcada entre la matriz-SiC y Si-SiC pueden proporcionar información sobre las condiciones de humectabilidad y solidificación del material. Ya que el Si se forma en la última etapa de solidificación y durante la reacción eutéctica, esto sugiere la presencia de solidificación sucesiva, por lo que algo de Mg difunde en la superficie del SiC y reacciona con el Al y el Si en solución para formar espínelas en la superficie del reforzante. Estas espínelas son humectables y propician la nucleación y solidificación del Si eutéctico sobre el SiC. La otra superficie del Si es reducida por el Al y el Al_2O_3 amorfo y se produce la formación de aluminosilicatos, estas últimas áreas no son fácilmente humectadas por el metal, lo que conduce a la formación de nuevas intercaras con el último metal que solidifica.

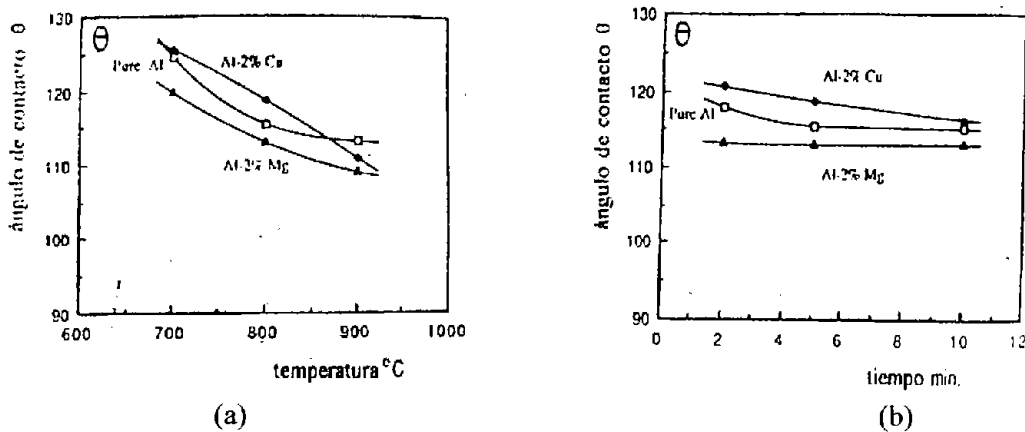
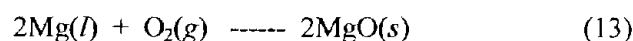
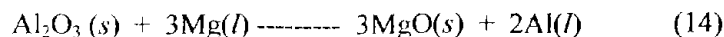


FIGURA 8. Variación del ángulo de contacto para el sistema Al-SiC (a) en función de la temperatura y (b) por efecto de los aleantes Mg y Cu en función del tiempo de contacto.

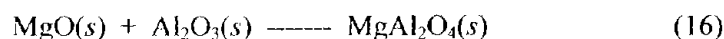
En algunos casos el Mg puede actuar como un efectivo agente humectante, lo que implica la formación de MgO y la cual depende de la concentración de oxígeno, de acuerdo a:



ya que el Al tiene la tendencia a formar Al_2O_3 en presencia de oxígeno en las aleaciones Al-Mg, el Mg tiene tendencia a reducir al Al_2O_3 y formar MgO, de acuerdo a la siguiente reacción:



La estabilidad de los óxidos de Al y Mg dependen de la temperatura y concentración del Mg, de acuerdo a lo anterior, con concentraciones bajas de Mg del orden de 0.02 % el Al_2O_3 es inestable dando lugar a la formación de MgAl_2O_4 y a concentraciones altas de Mg, mayores a 0.60 % se forma el MgO, de acuerdo a:



adicionalmente la presencia de Mg en la matriz de Al líquido durante la fabricación del composito, no solo promueve la humectabilidad del SiC, también fortalece la humectabilidad del SiC y disminuye el contenido de oxígeno en la superficie.

En el caso de la presencia de SiO_2 en la superficie del SiC, el cual reacciona con el Mg en solución presente en la matriz formando MgAl_2O_4 en forma de cristales discontinuos, generalmente la formación del SiO_2 es muy rápida en comparación con la del MgAl_2O_4 , con el incremento del contenido de Mg, por lo que también es posible la formación del MgO en ciertas regiones, así mismo con altos contenidos de SiO_2 y la presencia de cristales de MgAl_2O_4 también es posible la formación de Mg_2Si en la interfase matriz cerámico, para el caso de contenidos del orden de 1 % de Mg, si el contenido de Mg es mayor, estos cristales tienden a ser de mayor tamaño. También se ha observado que la formación de la espínela de MgAl_2O_4 sobre el SiC no es continua y que en ciertas zonas el Al líquido puede llegar a estar directamente en contacto con la superficie de SiC y forma Si y Al_4C_3 , sin embargo en estas mismas regiones cuando las concentraciones de Si exceden a la concentración de equilibrio, la reacción cesa. Las reacciones de disolución del cerámico propuestas por Sukumaran (Sukumara K. et al, 1995) son:

La reacción de disolución del cerámico es:

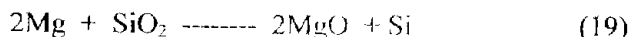


La reacción del SiO_2 con el Mg para formar MgAl_2O_4 es:





o puede ocurrir la siguiente:



En la **FIGURA 9**, se muestra la parte rica en Al del diagrama ternario Al-Mg-Si, en el cual se muestran los límites de solubilidad de Mg y Si en Al a 520 y 200 °C

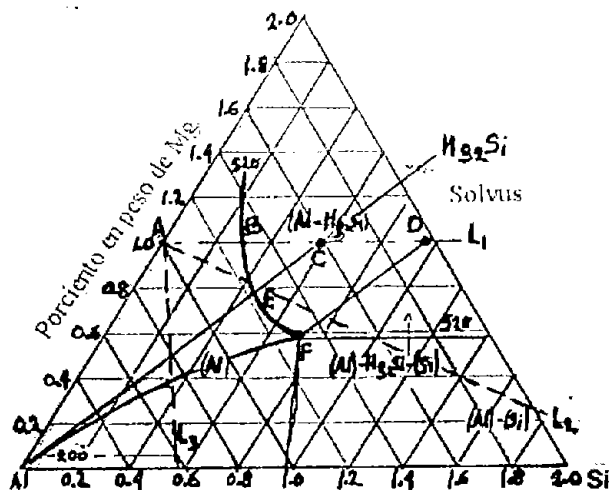


FIGURA 9. Zona rica en Al del diagrama ternario Al-Mg-Si, presentando los límites de solubilidad de Mg y Si en Al a 520 y 200 °C (Salvo et al, 1991).

De acuerdo al diagrama ternario la reacción:



ocurre durante la fabricación del composito indicando que hay un rechazo de Si, lo cual se representa en el punto en donde la matriz cambia a la línea de la derecha y sobre la línea L₁. Tomando las posiciones B, C y D, para todos los puntos es posible calcular la cantidad de Mg₂Si y Si que no son solubles a 520 °C.

En la **FIGURA 10**, se muestran las variaciones de estas cantidades en función de la concentración de Si en el composito. Estas curvas se usan para la interpretación de la respuesta al tratamiento térmico de envejecimiento.

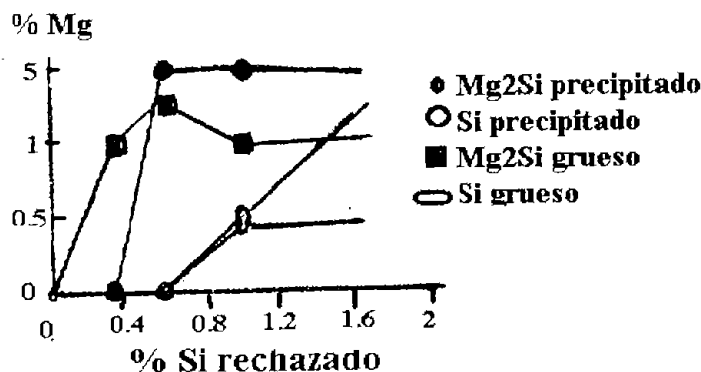


FIGURA 10. Variaciones del Mg₂Si y el Si en función del % de Si rechazado para compositos Al-1 % Mg reforzado con SiCp (Salvo et al, 1991)

Estudios recientes sugieren que la reacción (12), ocurre solamente con bajos niveles de oxidación de las partículas y en casos donde la composición de la aleación siga la línea L₂ de la FIGURA 9. La línea L₃ representa la reacción (13). Estas dos reacciones pueden ocurrir simultáneamente, siempre y cuando la aleación este situada entre esas dos líneas. Dichas reacciones generalmente no se realizan totalmente, debido a que es difícil precisar cual es el punto representativo de la matriz después de fabricar el composito. Adicionalmente los compositos fabricados en fase líquida, muestran la presencia de una película de gas en la superficie del SiCp, la adición de Mg ayuda a adelgazar dicha película. Cuando el SiC es pre-oxidado, se observa la presencia de MgAl₂O₄ en la interfase matriz-cerámico, mientras que solo se presentan trazas de MgO. La preoxidación del SiC en combinación con altas concentraciones de Si originan la generación de Si, de acuerdo a la reacción (12). Termodinámicamente el MgO es un óxido estable a 1000 °K (827 °C) comparado con los otros óxidos involucrados. Por lo que un íntimo contacto del Mg con los óxidos puede reducirlos a fases metálicas y formar MgO, la cinética de estas reacciones dependerá de las condiciones de contacto, tiempo y la temperatura, concentraciones, las condiciones superficiales del cerámico, entre otras variables.

Cuando hay presencia de SiO₂ formado por el pre-tratamiento de oxidación del SiC, esto permite el contacto de la superficie fresca con MgAl₂O₄ (espínela). Dichas espínelas protegen al SiC de ataques posteriores y también del efecto del agente humectante. En la mayoría de los casos la presencia del Mg en solución en la aleación líquida base aluminio, ayuda a la reacción a mejorar la humectabilidad, la presencia de otros elementos aleantes generalmente no tienen un efecto



significativo. Adiciones de desoxidantes como el Ce y el Ti durante la síntesis del composito, pueden mejorar la calidad del efecto del humectante, pero no pueden reemplazar parcial o totalmente al Mg. En el caso del Mg cuando las concentraciones exceden el 4 %, la reacción que predomina es la de formación del MgO. El papel de este elemento, es el de reducir la tensión superficial. También se ha encontrado que elementos aleantes como el Pb, Bi y Li pueden reducir la tensión superficial más rápidamente que el Mg, sin embargo esto ocurre antes de la adición de las partículas de SiC. Adicionalmente al efecto benéfico sobre la humectabilidad, el Mg mejora la dispersión del cerámico reforzante. En general, las contribuciones benéficas por la adición de Mg se pueden resumir en los siguientes puntos:

- Efectos desoxidantes, debido a la reacción con el oxígeno presente en la superficie del refuerzo, adelgazando la película interfacial de gas y así mejorar la humectabilidad y reducir la aglomeración de partículas.
- Debido a la alta reactividad del Mg, este puede originar óxidos estables, por la reducción del óxido superficial del reforzante durante la síntesis del composito. Esta reacción interfacial y los productos de reacción pueden mejorar la humectabilidad.
- La adición de Mg reduce la capa de Al_2O_3 presente en la matriz líquida, como resultado de la reacción entre el Al líquido y el oxígeno absorbido. Esta aleación fresca permite el contacto directo con la superficie del reforzante, además de que la formación de la espínela $MgAl_2O_4$ en la interfase y promueve la humectabilidad

Otros estudios como los de Han (**Han N., 1992**) concluyen lo siguiente en relación al sistema Al-Si reforzado con SiCp:

- La interfase Si-SiC normalmente no presenta productos de reacción.
- Las interfases Si-Al y Si-SiCp, muestran con frecuencia al Si adyacente a las partículas de SiC. En estas se tienen finos precipitados, de los cuales su naturaleza no ha sido deducida, aunque sugieren que tienen efectos sobre las propiedades mecánicas.
- La segregación de elementos aleantes como el Mg fue detectado en la interfase Al-SiC. Segregaciones de Si fueron encontradas cerca de las partículas, además de la del Mg en forma pura o como óxido.



- Puede haber un agotamiento de elementos como el Cu y el Mg, que podría ser perjudicial en el comportamiento de los CLMMCs, debido a la formación de potenciales electroquímicos locales, con lo cual se aceleraría el proceso de corrosión, además de que las elevadas concentraciones de estos elementos en la interfase matriz-refuerzo, disminuyen la cantidad de elementos disponibles durante el tratamiento térmico de envejecimiento.

B.C. Pai (**Pai B.C., 1996**) reporta que para compositos Al-SiC fabricado por procesos en fase líquida, el tratamiento de oxidación del SiCp ayuda a promover la formación de una capa de espínela $MgAl_2O_4$ en la interfase matriz-partícula. Dicha capa reduce la severa reacción entre el SiC y el Al líquido, aún a bajos contenidos de Si, para aleaciones 6061 y 2024 durante el proceso de fabricación. No se observó significativa segregación por gravedad del SiC, para lingotes colados en moldes metálicos de 100 mm de diámetro por 300 mm de altura. La microestructura y las propiedades obtenidas del composito Al-7Si-Mg-SiCp fueron comparables, con las reportadas en la literatura por Duralcan, USA Composites e Hidro Aluminium. La formación de la espínela $MgAl_2O_4$ en la interfase matriz-partícula consume algo de Mg de la matriz. Adicionalmente algo de Si es generado por la oxidación del SiC de acuerdo a la siguiente reacción:



El restante Mg de la matriz se presentará en forma de Mg_2Si , el cual será muy importante durante la etapa de tratamiento térmico del composito, esto hace que la optimización en el contenido de Mg en el composito tenga una importante relevancia. También se observó que la presencia de la espínela $MgAl_2O_4$ en la interfase ayuda a reducir la reacción durante la refusión de estos compositos, ya que suprime la formación del Al_4C_3 .

Efecto del estroncio y del sodio.

Generalmente la adición de Sr se emplea en la matriz para evitar la formación de espínelas, la cual se impide por la segregación de este elemento en la interfase. Pequeñas adiciones de Sr también pueden modificar las gruesas placas de Si eutéctico, además de influir en una distribución más homogénea del SiC y el Si eutéctico de la matriz, el mecanismo que explica tal efecto no ha sido discutido en la literatura, los cuales enfocan su análisis al efecto sobre las propiedades mecánicas. (**Young H. K., 1994**).

En otros estudios Labid y **Samuels F.H (1994)** reportan para compositos Al-Si reforzados con 10 % de Al_2O_3 , que la adición de niveles del 0.07 % Sr a la matriz, tienen un efecto de mejora en la



fluidez y la respuesta al tratamiento térmico de los mismos, además de una sensible disminución de la porosidad. El mecanismo del efecto de la presencia de Sr no es discutido.

Kim Y.H (Kim Y.H., 15 Dic. 1995) estudio el efecto de la microestructura en las propiedades de un composito colado A356/SiCp, el cual fue modificado por la adición de pequeñas cantidades de Sr y por el cambio en la velocidad de enfriamiento. En este estudio, la microestructura sin modificar del composito presentó una fuerte segregación de SiC y partículas de Si eutéctico en las regiones intercelulares, mientras que el composito con Sr, presentó una distribución más homogénea del refuerzo, junto con un reducido tamaño y fracción de partículas de Si eutéctico. En este trabajo el mecanismo que explica la distribución del SiC por presencia de Sr tampoco es discutido. En un trabajo anterior sobre esta línea de investigación el mismo autor (Kim Y.H., Feb. 1991), estudian la refusión de compositos del sistema A356-SiCp, adicionando niveles de 0.03 % Sr, el cual contribuye a una distribución más homogénea del SiC y de las partículas del Si eutéctico, mejorando las propiedades mecánicas, sin embargo tampoco es explicado el papel del Sr.

Por otra parte Gallernault (Gallernault M., 1989), reportan que para un composito a base de preformas de fibra de Al₂O₃ (Saffil) el cual es obtenido por infiltración de aleaciones Al-2Si y Al-12Si y con adiciones entre 0.5 y 1 % Sr, la presencia del Sr evita la formación de fases gruesas de Si eutéctico contribuyendo a la mejora en calidad del material compuesto. Adicionalmente las fibras pueden ser recubiertas con oxido de Sr o un precursor a base de nitrato, oxalato o carbonato, que al ser infiltradas con aleaciones base Al-5 %Si o Al-15 %Si, también es factible prevenir la formación de fase gruesas interfaciales de Si eutéctico, que degradan la calidad del material compuesto.

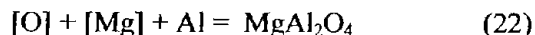
Otros autores como Wu S. (Wu S., 1999) estudiaron el efecto de la distribución de partículas de Al₂O₃ en la interfase sólido/líquido utilizando métodos de solidificación direccional. Los compositos estudiados fueron Al₂O₃/Al-12Si-Sr y Al₂O₃/Al-12Si-Sr-Ca, con una fracción volumétrica de cerámico entre 2 y 5 %. En el primer caso las partículas de Al₂O₃ fueron empujadas por el frente de solidificación y no se logró una distribución uniforme. En el segundo caso, las partículas de cerámico fueron atrapadas y distribuidas uniformemente. El comportamiento se atribuye a la disminución de energía interfacial sólido-partícula, de tal forma que las partículas de Al₂O₃ sirven como sustrato para la nucleación heterogénea del Si, lo cual hace que el cerámico sea atrapado. Observaciones adicionales indican que el Ca por si solo afina el Si eutéctico de la matriz y la refinación producida por el Sr es obstruida por la presencia de Ca. El mecanismo de obstrucción de la modificación por Ca en aleaciones Al-Si-Sr-Ca, indica que hay la formación de un compuesto intermetálico Ca-Sr-Si, el cual consume cierta fracción de Sr de la matriz líquida. Cuando Ca y Sr se adicionan por separado, el cerámico es rechazado y empujado por el frente de solidificación, por lo que su distribución no es uniforme. Sin



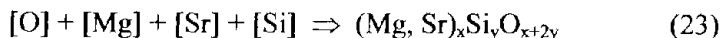
embargo, cuando el Ca y el Sr se adicionan al mismo tiempo el Al_2O_3 se distribuye uniformemente en la matriz sólida.

En un trabajo en el mismo sentido realizado para matrices monolíticas (Nakae H., 1995) se estudió el efecto del Ca como impureza en la refinación del Si eutéctico en aleaciones Al-Si con adiciones de Sr. Se concluye que aleaciones comerciales Al-Si con Sr, la presencia de Ca reduce la refinación del Si a velocidades de enfriamiento menores a 1 K/min, por lo que el Ca reacciona con el Sr. Para aleaciones de alta pureza Al-Si-Sr, el Si es refinado aun a velocidades de enfriamiento tan bajas como 0.025 K/min, para estas mismas aleaciones muy pequeñas cantidades de Ca del orden de 0.02 % obstruyen la refinación y con niveles del 0.06 % esta es prácticamente imposible. Por lo que los niveles máximos de Ca en aleaciones Al-Si modificadas con Sr es de 0.01 a 0.02 % Ca. La explicación indica que el Ca reacciona con la aleación líquida Al-Si-Sr, formando primero CaSi, que luego interacciona con el Sr produciendo un siliciuro doble de Sr y Ca, inhibiendo de esta forma el efecto refinante del Sr.

En estudios realizados por McComb D.W (McComb D., 2000) con el sistema aleación matriz 6061 reforzada con fibras cortas de Si_3N_4 y $Al_{18}B_4O_{33}$, proponen la "regla del efecto del Sr". La cual presentan evidencia de la formación de una película amorfa estable en la interfase metal-cerámico, la cual suprime la formación de productos de reacción durante el proceso de manufactura de MMC's. La cual es particularmente evidente en el sistema Al6061- $Al_{18}B_4O_{33}$, con adiciones entre 0.5 y 1.0 % Sr a la aleación matriz. Se propone para el caso de la matriz sin Sr la siguiente reacción:



la cual conduce a una extensa precipitación de espínela en la interfase matriz-cerámico, en esta reacción el oxígeno proviene del reforzante $Al_{11}B_4O_{33}$, mientras que el Mg es aportado por la composición química de la matriz (1 %Mg). En aleaciones sin adición de Sr el Si parece no participar en esta reacción. En el caso de este mismo composito con presencia de Sr, la formación de una fase rica en Si es favorecida sobre la reacción de formación de la espínela, dicha reacción tiene la siguiente forma:



donde nuevamente la fuente de oxígeno es el refuerzo, mientras que el Mg, Si y Sr están contenidos en la composición química de la aleación líquida. Las conclusiones finales del trabajo indican que la



adición entre 0.5 y 1.0 %Sr a la aleación base 6061, suprime la formación de la espinela $MgAl_2O_4$ durante el proceso de fabricación del composito por forja líquida y el tratamiento térmico de la matriz reforzada con fibras cortas Si_3N_4 y $Al_{11}B_4O_{33}$. El Sr promueve la formación de una película amorfa de silicato en la interfase refuerzo-matriz de aproximadamente 2 μm de espesor, estudios por técnicas de Espectroscopia de Dispersión con rayos X (EDXS) y Espectroscopia Electrónica por Pérdida de Energía (EELS), demostraron que dicha fase amorfa contiene Mg, Sr, Si y O. Esta fase amorfa humecta a las fases reforzantes Si_3N_4 y $Al_{11}B_4O_{33}$.

En el caso del Na, un estudio desarrollado por **Liu y Samuel (1993)** con un composito Al-Si-Mg/SiCp con un contenido de 140 ppm de Sr, se le aplicó un tratamiento con sales de NaCl y KCl, con el fin de determinar la factibilidad de tratamiento. Los resultados obtenidos indicaron una elevada pérdida de Mg debido a la presencia del Na y el K, una disminución del contenido de Sr en la matriz, con lo que consecuentemente se presentó un engrosamiento de las hojuelas de Si eutéctico, también la fracción de las partículas de SiC adicionadas decreció, así como la cohesión entre estas y la matriz metálica, con lo anterior concluyen que los compositos que contienen Mg y Sr no pueden ser tratados con sales que contengan Na y K. El mecanismo que explica la decohesión del SiC en la matriz se explica en base a resultados obtenidos por EDX los cuales muestran una elevada presencia de Na + K en la interfase SiC/matriz, la presencia de estos elementos cambia las propiedades de cohesión debido al cambio en la tensión interfacial. La resistencia de la unión entre la matriz y el cerámico puede ser expresada en términos del trabajo de adhesión, Wad como:

$$Wad = \gamma_{Al} + \gamma_{SiC} + \gamma_{Al-SiC} \quad (24)$$

Donde: γ_{Al} y γ_{SiC} son las tensiones interfaciales de la matriz y el SiC respectivamente y γ_{Al-SiC} es la tensión interfacial entre ellas. Por simplicidad y solo considerando al Na, de acuerdo a la ecuación de adsorción de Gibbs, se tiene la siguiente relación:

$$\Gamma = - \frac{(RTd\gamma_{Al-SiC})}{d \ln a_{Na}} \quad (25)$$

Donde: Γ = es la superficie recubierta

a_{Na} es la actividad del Na en la fase líquida

T es la temperatura absoluta

R es la constante de los gases



Debido a la alta concentración de Na en la interfase SiC-matriz, se sabe que Γ tiene un valor positivo será; entonces $d\gamma_{AlSiC}$ será negativo, resultando en una reducción de la tensión interfacial γ_{Al-SiC} . Por lo que partiendo de la Ec. de Gibbs, es bien conocido que al decrecer la tensión en la interfase, se reducirá el valor del trabajo de adhesión, por lo que se debilitara la unión en la interfase.

En otros estudios de **Argo D. (1987)** reporta que el tratamiento con sales, coberturas, gases y otros procedimientos convencionales de desgasificación/escorificación/modificación/refinación utilizado para aleaciones convencionales monolíticas base Al, debe ser tratado con sumo cuidado en el caso de compositos, ya que la presencia de ciertos elementos puede destruir la cohesión entre las partículas de cerámico y la matriz, deshumectando las partículas y separándolas como una capa de escoria o como un lodo de alta densidad en el fondo del crisol.

Efecto del titanio humectante y/ o refinador de grano

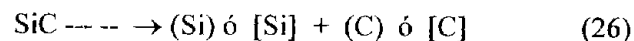
La refinación de grano por métodos químicos es el método más aplicado a aleaciones monolíticas base Al, para controlar el tamaño de grano. El objetivo es promover la presencia de granos equiaxiales finos, mediante la adición de materiales que promueven el fenómeno de nucleación heterogénea durante la solidificación, algunas de las características sobre las cuales influye la refinación de grano son: mejora en la resistencia a la tracción y % de elongación, reducción del grado de segregación, mejoras en la distribución de microrechupes y respuesta al tratamiento térmico, mejora en las características de alimentación antes de la solidificación y durante la solidificación, en resumen se mejoran las propiedades de la aleación sin reforzar, según **Mondolfo L.F (1983)**. La refinación de grano de aleaciones base Al, se puede promover mediante la adición de Ti o mezclas de Ti/B, estos elementos pueden incorporarse como sales (K_2TiF_6 , KBF_4) de acuerdo a **M. Barrant (1982)**, o en forma de aleaciones maestras como Al-6%Ti, Al-10%Ti, Al-5%Ti/0.2%B, Al-5%Ti/1%B, etcétera (**Van Wigger, 1993**). Las cantidades indicadas en la bibliografía son variadas y dependen de diferentes factores como: tipo de refinador, técnica de fusión, tipo de aleación tratada, unidad de fusión y método de refinación. Para el caso de Ti se recomiendan por lo menos cantidades remanentes iguales o superiores al 0.15 % en peso de Ti, mientras que para la adición conjunta de Ti con B se siguieren adiciones del orden de 0.1 % de Ti con 0.02 % de B. (**Backerud et al 1990**).

En relación a la aplicación de Ti como refinador de grano a materiales de matriz compuesta metálica base aluminio, la información es escasa, sin embargo, algunos autores como **Lloyd y Chamberlain (1988)** mencionan que en el mismo sentido que las aleaciones comerciales Al-Si son modificadas, los compositos también pueden ser refinados. Por otra parte, **Liu y Samuel (1993)** concluyen en su estudio que los compositos con matriz de Al-7%Si reforzados con partículas de SiC,

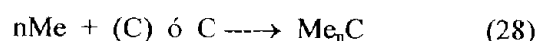
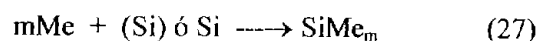


no pueden ser tratados con fundentes o sales de tratamiento que contengan Na y/o K, ya que provocan la deshumectación del cerámico. Un estudio más realizado por **Han y col. (1992)** indican en su trabajo que la presencia de SiC provoca un cambio significativo en los granos de aluminio primario y la morfología de la fase eutéctica. **Rohatgi (1993)** comentan que experimentalmente se ha comprobado que es más factible la nucleación de la fase Si del eutéctico sobre el SiC, ésta falta de nucleación de la fase primaria $\alpha(\text{Al})$ la atribuye a condiciones energéticas interfaciales entre el SiC y ésta fase. Finalmente **Yamamoto y Amaro (1994)** indican que la refinación con sales a base de Ti no es posible realizarse, debido a problemas de deshumectación del cerámico reforzante.

Respecto al efecto del Ti como agente humectante en compositos del sistema Al-SiC pocos son los trabajos específicos reportados. Sin embargo **Choh T. y Oki T. (1987)** reportan algunos resultados importantes sobre la humectabilidad del aluminio sobre el SiC cuando se adicionan altos niveles de titanio. Los estudios de Choh y Oki se enfocan a determinar el periodo en el que ocurre la humectación del cerámico, el cual se denomina tiempo de incubación. Ellos comparan el tiempo de incubación entre el aluminio puro y una aleación Al-5.5 % en peso Ti en contacto con SiC. Los experimentos fueron realizados entre 1173 °K y 1373 °K, para el caso del aluminio puro se obtuvieron tiempos de incubación del orden de 205 s., mientras que para el sistema Al-Ti/SiC el tiempo de incubación se redujo a valores de 180 s. Los resultados se presentan gráficamente en la **FIGURA 11**, en donde se puede apreciar la reducción del tiempo de incubación como un indicativo del tiempo en que la partícula de cerámico es totalmente cubierta por la aleación matriz. Estudios adicionales realizados por los mismos autores, encontraron que el contenido de titanio en la interfase matriz-cerámico es mayor que en zonas alejadas de la partículas, así como elevadas cantidades de carbono en la zona de la matriz cercana al cerámico, esto después de largos tiempos de reacción, los resultados sugirieron la formación de carburo de titanio. De acuerdo a este estudio el proceso de humectación puede ser acompañado por la descomposición de SiC, el cual puede generar silicio disociado (Si) o silicio disuelto [Si], así como carbono disociado (C) o carbono en solución [C] con concentraciones muy bajas, para lo cual se considera el siguiente mecanismo:



Finalmente en una segunda etapa la formación de siliciuro o carburo, por la subsiguiente reacción con el metal (Me) de acuerdo a:



Definir cual de las dos reacciones ocurrirá es difícil, y esta dependerá de la energía de activación para las ecuaciones (27) y (28), la cual a su vez será función del tipo de metal que reacciona con el Si o el C.

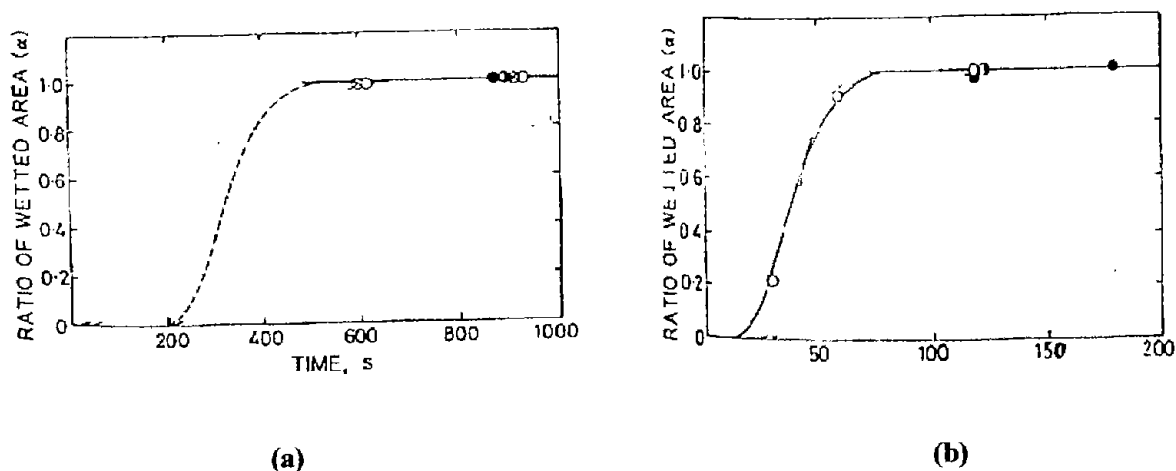


FIGURA 11. Humectabilidad del SiC por (a) aluminio líquido a 1273 °K y (b) por Al-5.5 % en peso Ti.

5. Propiedades y Aplicaciones.

Como es bien sabido las propiedades mecánicas de un material metálico dependen fuertemente de su composición química, su estructura y el proceso de manufactura involucrado, sin embargo en el caso de los CLMMC's, se tiene un factor adicional que es la presencia del reforzante. Este tiene una sensible influencia en las propiedades finales del material compuesto, en forma muy simple estas pudieran ser evaluadas teóricamente por la regla de las mezclas (Bystricky P., 1996) dada por:

$$\sigma_c = V_f \sigma_f + (1 - V_f) \sigma_m \quad (29)$$

Donde: σ_c = resistencia del compuesto

σ_f = resistencia de refuerzo

σ_m = resistencia de la matriz

V_f = fracción volumétrica del refuerzo

Sin embargo esto es muy relativo, ya que hay una gran cantidad de factores adicionales relacionados con el reforzante que definen las propiedades finales, entre estos se puede citar: la fracción en la matriz, su forma, la distribución, presencia de conglomerados, fases generadas por



reacción entre el reforzante y la matriz, efecto de aditivos para la humectación del reforzante, segregación, etc. Complementado con lo anterior las características propias de la matriz y el tratamiento que se le aplique tiene desde luego un peso muy importante, entre ellas podemos destacar: la composición química, la estructura y fases presentes. presencia de porosidad, aditivos adicionados en fase líquida (modificación y/o refinación de grano), efecto de aleantes, efecto de humectantes, tensiones en la matriz por la presencia del reforzante, etc. Los dos factores complementados con las condiciones de solidificación del composito colado lo convierten en un fenómeno muy complejo de analizar, lo que dificulta la predicción teórica de las propiedades finales.

Las propiedades mecánicas más importantes de los materiales compuestos colados con matriz base aluminio han sido evaluadas aplicando los métodos y ensayos tradicionales aplicados a aleaciones metálicas como lo son: la dureza Brinell, el ensayo de tensión y el de impacto de acuerdo a normas ASTM, la resistencia al desgaste por el método de la muestra cilíndrica, también aplicando normas ASTM o por algunos otros métodos particulares (Liu X, 1996; Young Hawan K, 1994; Das S., 1997; Hung N.P, 1997).

En la bibliografía (Duralcan Composites for Gravity Casting, 1992) se pueden encontrar datos de las principales propiedades mecánicas de compositos colados (CLMMC's) base Al, algunos de ellos se presentan en las tablas siguientes:

TABLA 8

Propiedades mecánicas de composito colado en arena, tamaño de partícula 13 μm y matriz de aleación Al-8.5 %Si y tratamiento T6, comparado con la matriz sin reforzar Al-7Si.

% en vol. SiCp	TS (Ksi)	YS (Ksi)	Elongación (%)	Módulo Elástico (Msi)
0	38	28	6.0	10.9
10	44	41	0.4	11.6
15	48	46	0.3	13.4
20	51	49	0.7	14.0

Las propiedades en función de la temperatura se presentan en las tablas 9, 10 y 11:



TABLA 9

Propiedades mecánicas de composito colado en arena, tamaño de partícula 13 µm y matriz de aleación Al-8.5 Si en función de la temperatura, comparado con la matriz sin reforzar Al-7Si.

Temperatura (°C)	Resistencia a la Tensión (% en vol. SiC) (Ksi)				Resistencia a la cedencia (% en vol. SiC) (Ksi)			
	0	10	15	20	0	10	15	20
22	38	44	48	51	28	41	46	49
150	24	37	41	43	21	34	39	40
204	15	32	36	36	12	30	34	35
260	11	19	21	22	9	18	20	21
315	4	11	11	11	3	9	10	10

Tabla 10

Propiedades mecánicas de composito colado en molde permanente con tratamiento T61, reforzado con diferentes % en vol. de SiC, tamaño de partícula 13 µm y matriz de aleación Al-7Si.

% en vol. SiCp	TS (Ksi)	YS (Ksi)	Elongación (%)	Módulo Elástico (Msi)
0	40	29	6.0	10.9
10	44	41	0.6	11.7
15	48	47	0.3	13.0
20	51	48	0.4	14.0

Las propiedades en función de la temperatura se presentan en la siguiente tabla:

TABLA 11

Propiedades mecánicas de composito colado en molde permanente en función de la temperatura, reforzado con diferentes % en vol. de SiC, tamaño de partícula 13 µm y matriz de aleación Al-7Si.

Temperatura (°C)	Resistencia a la Tensión (Ksi)		Resistencia a la Cedencia (Ksi)		Elongación (%)		Modulo Elástico (Msi)
	% en vol. SiC		% vol. SiC		% en vol. SiC		% vol. SiC
	0 %	20 %	0 %	20%	0 %	20 %	20%
22	40	51	29	48	6.0	0.4	14.0
150	24	39	21	38	15	1.0	11.8
204	15	35	12	34	30	0.1	10.7
260	11	24	9	13	50	1.5	7.8
315	4	11	3	10	60	6.3	4.5



Otras propiedades interesantes para este tipo de compositos son la resistencia al desgaste y a la abrasión, y son presentadas en las tablas 12 y 13:

TABLA 12

Resistencia a la abrasión de compositos colados con matriz de aleación A356-T6 (norma ASTM G-65, 30 lb. de carga en disco de 9 pulg. de diámetro a 2000 RPM ó 4711 ft de recorrido)

Fracción SiC (% vol.)	0	10	20
Perdida de volumen (10^{-3} in ³)	37	16	15

TABLA 13

Resistencia al desgaste de compositos colados con matriz A356-T6 (norma ASTM G-77, disco de desgaste de acero 4140 con dureza HRC = 50-60, con aceite 10W40, por 2 hrs. carga de 150 lb. a 36 RPM)

Fracción SiC (% vol.)	0	10	20
Perdida de volumen (10^{-3} in ³)	14	3.5	3.5

Otras referencias (G. S. Cole, 1994) reportan los siguientes resultados para compositos con matriz de aleación A356 ó Al-7Si, en este caso no se especifica el tamaño de la partícula o el tratamiento térmico del material, Tabla 14.

TABLA 14

Propiedades mecánicas en función de la temperatura

Material	Modulo (Gpa)			Resistencia a la Tensión (Mpa)		
	20 °C	260 °C	315 °C	20 °C	260 °C	315 °C
A356	75.2	-----	-----	275/195	75/60	30/20
+ 20 % SiC	97	54	31	345/340	150/145	75/69

Por otra parte Hammond (Hammond D.H., 1990), reporta las siguientes propiedades mostradas en la Tabla 15, para el caso de un compositos con matriz de aleación A356 y tratamiento térmico T6 con diferentes fracciones en volumen de partículas de SiC, observar la tabla 15.



TABLA 15
Propiedades mecánicas en función del % de reforzante

Fracción SiC (% en vol.)	0	10	15	20
Resistencia a la cedencia (Ksi)	28	41	45	49
Modulo Elástico (Msi)	11	11.5	13.5	14

Una gran cantidad de autores han reportado resultados de propiedades mecánicas de compositos, base Al, entre estos se pueden citar los siguientes: C.S. Lim, N.P. Hung, N.L. Loh, 1998; Y.G. Cho, S.Y. Kim, I. Park, K.M. Cho, 1997; S. Kumai, J. Hu, Y. Higo, S. Nunomura, 1996; A.M. Samuel, F.H. Samuel, 1995; S. Kumai, J. Hu, Y. Higo, S. Nunomura, 1995; Labid, A.M. Samuel, F.H. Samuel 1994); Y.H. Kim, S. Lee, N.J. Kim, K.M. Cho, 1994; Y.H. Kim, S.H. Lee, N.J. Kim, D.Y. Lee, 1991; M.C. Gui, D.B. Wang, J.J. Yu, J.G. Yuang, C.G. Li, 2000.

Dentro de las aplicaciones particulares a nivel pieza prototipo o aplicaciones de línea podemos citar, en el caso de la Industria automotriz: rotores de embrague fabricados en molde de arena, poleas para motores de vehículos y aplicaciones industriales, discos de frenos delanteros o tambores de frenos traseros, soporte de pastilla de frenos, brazos de suspensión automotriz, cajas de engranes, pistones, camisas para monobloque, cabezas para motores diesel, válvulas automotrices (Mayer P., 1993), entre otras. Algunas imágenes de estas piezas prototipo de pueden apreciar en las FIGURAS 12, 13 y 14.

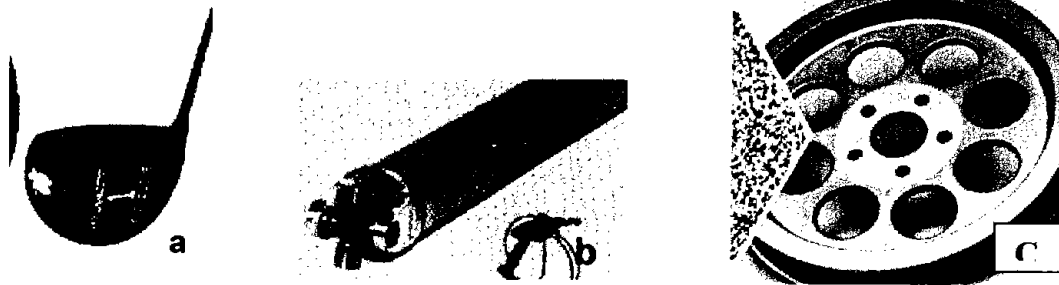


FIGURA 12. Piezas prototipo fabricadas de compositos colados con matriz base aluminio reforzados con partículas de SiC, (a) cabeza de palo de golf, (b) conector del eje de transmisión automotriz y (c) engrane industrial.

Las propiedades mecánicas para la sustitución de camisas para monobloque de hierro por compositos colados base aluminio reforzados con partículas de SiC, se presenta en la tabla 16.



TABLA 16.

Propiedades comparativas entre un hierro colado, un compuesto extruido y un compuesto colado, los dos con matriz de aluminio.

	6061-10 % vol. Al ₂ O ₃	Al-9Si-10 % vol. SiCp	Hierro gris clase 30/35
R. al desgaste (ASTM G77), (X10 ⁻⁶ in ³)	1.6	1.5	4.9
Densidad (lb/in ³)	0.101	0.098	0.257
Conductividad Térmica (BTU/ft hr °F)	90.2	98.4	27.3
Calor Específico (BTU/lb °F)	0.207	0.210	0.096
Coefficiente de expansión Térmica (10 ⁶ /°F)	11.6	11.5	6.8

En la industria aeronáutica, se pueden mencionar componentes como, carcasas para motor fabricados por colada de precisión, componentes de soporte de motores, paneles de ventanas, tapas de cajas de engranes y motores. En la fabricación de componentes deportivos, sistemas de tracción de bicicletas, palos de golf, etc. En la fabricación de piezas de tipo industrial se citan como aplicaciones potenciales: cajas para sistemas eléctricos, poleas, ejes de transmisión, rotores, etcétera.

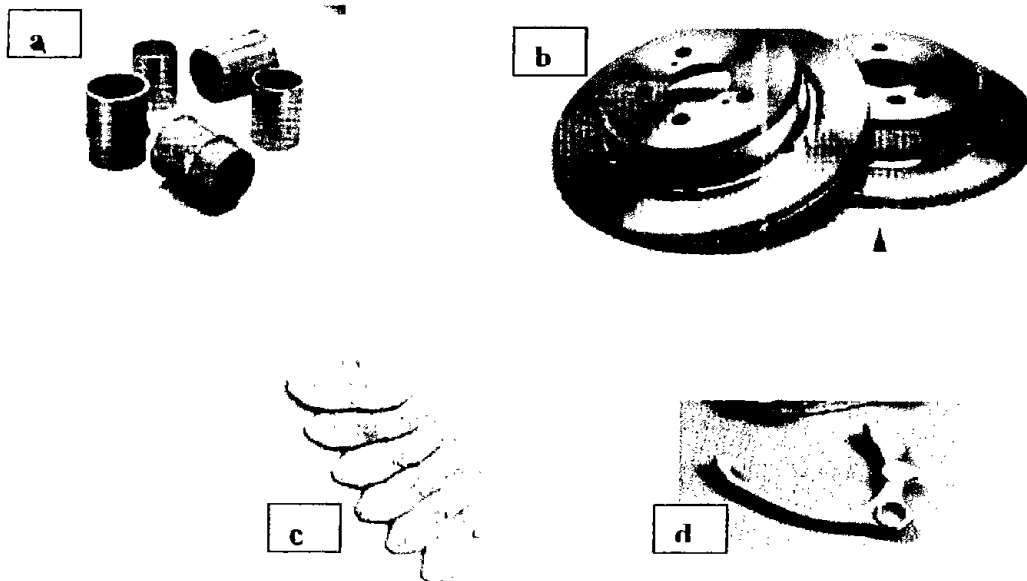


FIGURA 13. Ejemplos de piezas prototipo de compuesto Al-SiCp para aplicaciones automotrices (a) camisas de cilindros, (b) disco de frenos, (c) soporte de pastilla de frenos, (d) brazo de suspensión.

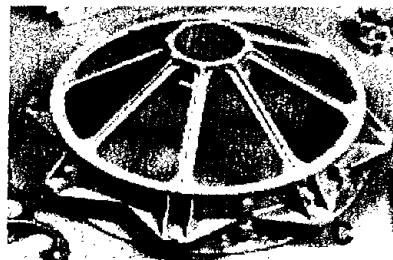
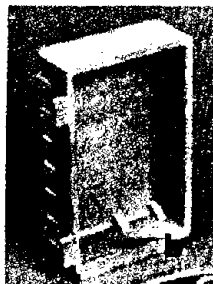


FIGURA 14. Diversos componentes fabricados de compositos base Aluminio, reforzados con partículas de SiC, (a) engrane de bicicleta, (b) caja de sistema eléctrico y (c) carcaza para motor de avión.



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Althenpol D.G., Aluminum: Technology, Applications and Environment, TMS (1995), 1st, 2nd, 3rd 4th, 5th, 6th International Conference on Molten Aluminum Processing, AFS)
- Aluminum Casting Technology, AFS, (1990),
- Allison J.E. and G. S. Cole, JOM, 45,2,(1993)19-24.
- Amaro V. y D. Yamamoto A., J.A. Garcia H., Modification and Refinement Treatment in Cast Al-Si/SiCp Composites, Procc. 2nd Int. Conf. Cast Metal Matrix Composites, AFS (1993)152
- Argo D. N. Handiak, J.E. Gruzlezki, Sodium, Strontium and Antimony Interaction During Modification of A356 Alloys, AFS Transaction, 87-20 (1987)31.
- Arnberg L., L. Backerud, Solidification Characteristics of Aluminum Alloys, V.3: Dendritic Coherency, AFS (1996)
- Arsenault R., Composites 25 (1994)540
- Asthana R., J. Mater. Synth. Process, 5, (1997)251-239
- Asthana R., Review Reinforced Cast Metals, Part 1 Solidification Microstructures, Journal of Materials Science 33 (1998)1689-1698
- Backerud L. , E. Kroll, J. Tamminem, Solidification Characteristics of Aluminum Alloys, AFS/Skan Aluminum, V. 1 Wrought Alloys (1986).
- Barrand M., L'Aluminum, Paris,. 1964
- Bayumi M.A., M. Suerey, Cast Reinforced Metal Composites, Edited by G. Fishman and A.K.Dhingra, ASM (1998) 169
- Boilling G.F., J. Cisse, A theory for the interaction of particles with a solidifying front, J. Cristal Growth 10 (1971)56-66
- Bondhus E., T. Sagstad, Mastrobloy –The New Combined Grain Refined and Modifier for Hypoeutectic AlSi Foundry Alloys, Light Metals 2000 (USA), (March 2000) 845-849
- Bryant R.W., Proc. TMS Northeast Regional Symposium of High Performance Composite for the 90's, Ed. S.K Das et al, TMS (199), 487-500
- Bystricky P., Mortensen A., Plastic Deformation in Cast Reinforced Metals, Processing, Properties and Applications of Cast Metal Matrix Composites, edited by P.K. Rohatgi, TMS (1996)221-237



- Cole G.S., Applications of Cast Metal Matrix Composites, Proc. of the 2nd Int. Conf. on Cast Metal Matrix Composites, Tuscaloosa Al, USA AFS, (1995)293-312
- Choh T., T. Oki, Wettability of SiC to Aluminum and Aluminum Alloys, Mat. Sci. and Techn., (May 1987, V. 3)378-385
- Cho Y.G., S.Y. Kim, I. Park, K.M. Cho, Wear Properties of Particulate Reinforced Aluminum Alloys, Light Weight Alloys for Space Applications IV, Minerals, Metal and Materials Society, AIME, (1997) 227-236.
- Das S., The influence of Matrix Microstructure and Particle Reinforcement on the Two-Body Abrasive Wear of an Al-Si Alloy, Journal of Mat. Science Letter 16 (1997)1757-1760
- Das S, V. Prasad, P.K. Rohatgi, Cast Reinforced Metal Composites, Edited by S.G. Fishman and A.K. Dhingra, ASM (1988)243
- Dean N.F., A. Mortensen and M.C. Flemings, Microstructure Formation in Solidification of Metal Matrix Composites, Edited by P.K. Rohatgi, Metallurgical Society of AIME, (1993)86
- Duralcan Composites for Gravity Casting, (1992)
- Dutta B., S. Mannikar and M.K. Surappa, Solidification Studies in Aluminum Matrix Composites, Inorganic Matrix Composites Edited by M.K. Surappa, TMS (1996) 15-30
- Eliasson J. and R. Sandstrom, Key Engineering Materials, Edts: Newas, Neber-Aeschbacher, Trans. Tech. Pu., Switzerland, V. 104-107 (1995) 293312
- Eustathopoulos N., B. Drevet, Comp.. Interfaces 2 (1994) 29
- Fazal Ur Rahgman, S. Fox, H.M. Flower, J. Mater. Sci, 29 (1994)1636
- Flemings M.C. and S. Met. Trans. AFS, V.78(1970)453-470
- Gallernault M., Lloyd D.J., Upon the as Cast Microstructure of Fiber Reinforced Al-Si Alloys, Can. Metall. Q., 28, 3, (july-Sept 1989)265)
- Flood S.C., J.D. Hunt, Modification of Al-Si Alloys with Na, Metal Sci., 15, (1981) 287-294
- Goicochea J., G. Cordobilla, E. Louis and A. Pamies, Scripta Metall. and Mater. 25(1991) 479
- Gowri S. and F.H. Samuel, Metall. Trans. A 23 (1992) 3369
- Gruslezki J.E., B. Closset, The treatment of liquid Al-Si Alloys, AFS (1990), Ligth Metals Annual TMS Publication,
- Gui M.C., D.B. Wang, J.J. Yu, J.G. Yuang, C.G. Li, Microstructure and Mechanical Properties of Cast (Al-Si)/SiC composites produced by Liquid and Semisolid Double Stirring Process, Materials Science and Technology (UK), 16, (5) (May 2000) 556-563.



- Hammond D.E., Castable Composites Target New Applications, Modern Casting Sept. (1990)
- Han N., G. Pollard and R. Stevens, Microstructural Characterization of Sand Cast Aluminum Alloy A356-SiC Particle Metal Matrix Composites, Materials Science and Technology, January, V.8(1992)52.
- Han N., G. Pollard, R. Stevens, Interfacial Structure and Fracture of Al Alloys A356-SiCp Metal Matrix Composites, Mat. Sci. And Tech (1992) V.8, 184-187
- Hanna M.D., S.Z. Lu, A. Hellawell, Modification on the Al-Si System, Metall Trans,15 A, (1984)459-468
- Hung N.P., Zhong Z.W., Zhong C.H., Grinding of Metal Matrix Composites Reinforced with SiC Particles, Materials and Manufacturing Processes, V.12, No. 6 (1997)1075-1091
- Inem B, G. Pollard, Processing of EUROMAT 91, V.11, Institute of Materials, London, (1992)127
- Ju V. Naidich, V.S. Zhuravlov, N.I. Frumina, J. Mater. Sci. 25 (1990)1895
- Kikuchi T., K. Song, M. Yhosida, H. Nakae, Effect of Sr on the Modification Al-Si Alloys, First International Conference on Processing Materials for Properties, The Mineral, Metals and Materials Society, (TMS) (1993) 333-336
- Kim J.K., P.K. Rohatgi, Nucleation on Ceramic Particles in Cast Metal Matrix Composites, Metallurgical and Materials Transaction A, V. 31 A(April 2000) 1295-1304
- Kim Y.H., S. Lee, N.J. Kim, K.M. Cho, Effect of the Microstructure on the Tensile and Fracture Behavior of Cast A356 Al/SiCp Composites, Scr. Metall. Mater., 31 (12), Dec.(1994) 1629-1634.
- Kim Y.H., S.H. Lee, N.J. Kim, D.Y. Lee, Effect of the Eutectic Silicon Particles on Mechanical Properties and Fracture process of Cast A356.0 Al-SiCp Composites, Journal of the Corean Institute of Metals, 29, (2) (Feb. 1991), 112-118.
- Kimbo M., M. Naka, I. Okamoto, J. Mater. Sci Lett. 8 (1989) 663
- Kobashi M., T. Mori and T. Cho, J. Mat. Sci., 28 (1993)5707
- Kori S.A., B.S. Murty, M. Chakraborty, Development of an Efficient grain refiner for Al-7Si Alloy and its Modification with Sr, Materials Science and Engineering A (Switz), 283, (1-2) (May 2000) 94-104
- Krishnan B.P, P.K.Rohatgi, Metals Tech. (1984)41
- Kumai S., J. Hu, Y. Higo, S. Nunomura, Effect of the dendritic cell size and particle distribution on the near-threshold fatigue crack growth behavior of Cast Al-SiCp composites, Acta Materialia (USA), 44, (6), June (1996), 2249-2257



- Kumai S., J. Hu, Y. Higo, S. Nunomura, Effect of the solidification Structure on the fatigue crack growth properties of Cast Al-SiCp Composites, 3rd Asian Foundry Congress, Korean Foundry Society, (1995), 199-206.
- Labid A., A.M. Samuel, F.H. Samuel, Effect of Matrix Composition on the properties of Two Heat-Treated Al-Si-Mg/10p Composites, Recent Developments in Light Metals, Canadian, Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, (1994), 135-148.
- LANXIDE, Products Leaflet LANXIDE Co. USA (1994)
- Laurent V., D. Chatain and E. Eustathopoulos, Matr. Sci. Eng. A135 (1991) 89
- Laurent V., Ph. D Thesis, Grenoble (1988).
- Li J.G., H. Hausner, J. Eur. Ceram. Soc. 9 (1992) 101
- Lim C.S, N.P. Hung, N.L. Loh, The effect of the ceramic Particulate reinforcement on the creep properties of cast Al-SiC composites, Processing and Fabrication of Advanced Materials VI, V.1, UK, (1998) 475-486
- Lin C.B., C.L. Ma, Y. W. Chung, Microstructure of A380-SiCp Composite for Die Casting, Journal of Materials Processing Technology, (Dec. 1998)
- Lin R.Y. and K. Kannikeswaran in Interfaces in Metal-Ceramic Composites, edited by R. Lin, R.J. Arsenault, G.P Martín, S.G.Fishman, Metallurgical Society of AIME, Warrendale PA (1989) 153
- Liu H. and F.H. Samuel, Effect of Covering Flux on The Mechanical Properties of a SiCp Reinforced Al-Si-Mg Composites, 97th AFS Casting Congress, (1993) Preprint 93-149.
- Liu X., Nilmani M., The effect of particle Volume Fraction on the Mechanical Properties of Aluminum Flyash MMC, Processing, Properties and Applications of Cast Metal Matrix Composites, Edited by P.K. Rohatgi, TMS (1996)297-305)
- Luo A, Scripta Metall. Mater. 31 (1994)1253,
- Lloyd D.J., Comps. Sci. Technol. 35 (1989)159
- Lloyd D.J and B. Chamberlain, , Properties of Shape Cast Al-SiC Metal Matrix Composites, Cast Reinforced Metal Composites, September, (1988)263-269.
- Lloyd D.J., Particulate Reinforced Al and Mg Matrix Composites, Int. Mater. Rev, 39, (1994) 1-23
- Mayer P., P. Hotterbart, P. Malletroit, D. Massinon, F. Plumail, Metal Matrix Composites at Montepeut, An Overview, Cast Metal Matrix Composites, Proc. of. 2nd Int. Conf. on Cast Metal Matrix Comp., Alabama USA, Oct. 1993, 110



- McComb D.W., X.G. Ning, G.C. Weatherly, J. Pan, D. J. Lloyd, Interfacial Reaction Chemistry in Al-based Metal-Matrix Composites, Philosophical Magazine A, V.80, No. 11 (2000)2509-2527
- Mondolfo L.F., Grain Refinement in the Casting of Non Ferrous Alloys, The Metallurgical Society of AIME, (1983)3-50
- Mortensen A. and I. Jin, Int. Mater. Rev. 37 (1992) 101
- Mortensen, Mater. Sci. Eng., A173, (1993)205
- Nagarajan S., B. Dutta, M.K. Surappa The Effect of SiC Particles on the Size and Morphology of Eutectic Silicon in Cast A356/SiCp Composites, Composites Science and Technology 59 (1999) 897-902
- Nakae H., H. Kanamori, Modification of Al-Si Alloy Using Sr and its Mechanism, Solidification Processing, (UK), (July 1997) 477-480
- Nakae H., Sang K.K., Kananori H., Influence of Ca on Modification of Al-Si-Sr Alloys, 3rd Asian Foundry Congress, Korean Foundryman Society (1995)94-99
- Narcisco J., C. Garcia Cordovilla and E. Louis, Mater. Sci. and Eng. B15 (1992) 148
- Oh S.Y., A. Kornie and K.C. Rusell, Metall. Trans. A20 (1989)533
- Oh S.Y., Cornie J.A. and Rusell K.C., Ceramic Eng. Sci. Proc., 8 (7-8) (1987)912-936
- Ohno A., Solidification, The Separation theory and It's Practice Application, Springer-Verlag (1987)
- Oya S., T. Fuji, M. Ortakii, and S. Baba, J. Jpn. Inst. Light Met. V.34, (1984) 511-516;
- Pai B.C., R.M. Pillai, K.G. Satyanarayama, Technology Development of Cast Al Based Composites, Inorganic Matrix Composites, Edited by M.K. Surappa, TMS (1996)131
- Pillai R.M., B.C. Pai, KG. Satyanarayama, Cast Light Metal Matrix Composites: Present Trends and Future Prospects, Recent Advances in Metallurgical Process, V. 1, Edit. New Age Inter. Limited Pu. (1997)
- Postchke J. and V. Rogge, On the Behavior of Foreign Particles at an Advancing Solid-Liquid Interface, J. Crystal Growth, 98 (1989) 72
- Rohatgi, P.K, Key Engineering Materials, V. 104-107 (1995) 293-312
- Rohatgi P.K. Trans Tech. Pu, Switzerland, Edts: Newas, Never-Aeschbacher.
- Rohatgi P.K., Asthana R., S. Das, Solidification Structures and properties of Cast Metal Ceramic Particle Composites, Int. Mat. Rev., V. 31, No. 3, (1986) 115



- Rohatgi P.K., C.S. Narendranath, R. Ray and S. Asthana, Nucleation of Phases During Solidification Processing of Metal Matrix Composites, TMS, (1993)1-9
- Rohatgi P.K., K. Pasciak, C.S. Narendranath, S. Ray and A. Sachdeva, J. Mater. Sci. 29 (1994)5357
- Rohatgi P.K., R. Asthana, Solidification Science in Cast CMS: The Influence of Morton Flemings, JOM, V. 53, No. 9 (September 2001)9-13
- Rohatgi P.K., S.Ray, R. Asthana and C.S. Narendranath, Interfaces in Cast Metal Matrix Composites, Materials Science and Engineering A162(1993)163.
- Rozak G.A., J.J. Lewandoski, J.F. Wallace, A. Atmisoghi, Effect of Casting Conditions and Deformation Processing on A356 Al and A356-20 vol. % SiC Composite, J. Comp.. Mater., 26 (1992) 2077
- Salvo et al, Influence of particle oxidation on age-hardening behavior of as-fabricated and remelted SiC reinforced Al-1Mg alloy, Mat. Sci. and Eng. A 135 (1991) 129-133
- Samuel A.M., F.H. Samuel, Relevance of the use of the Quality Index in Cast SiCp reinforced Al-Si-Mg Composites, Journal of Materials Science (UK), 30, (3), Feb. (1995), 568-572.
- Sasikumar R. and T.R. Ramamohan's, Distortion of the temperature and solute concentration fields due the presence of particles at the solidification front effect on particle pushing, Acta . Metall. and Mater., 39 (1991)517-522
- Secar J.A. and R. Trivedi, Solidification Microstructure evolution on the presence of inert particles, Mat. Sci. Eng. A147 (1991) 9-21)
- Séller R.J., C. Beckermann, Simulation of Cast Metal-Matrix Particulate Composite Solidification with Convection, Processing, Properties and Applications of Cast Metal Matrix Composites, edited by P.K. Rohatgi, TMS (1996), p.2.
- Shangguan D., S. Ahuja and D.H. Stefanescu, Behavior of ceramic particles at the solid-liquid metal interfaces in metal matrix composites, Metall. Trans. 24A (1992) 669-680
- Sigworth G., Grain Refinement of Al Casting Alloys, 6th International Molten Aluminum Processing, AFS, Orlando (Nov. 2001)
- Sthepens J.J., J.P. Lucas, F.M. Hoskings, Cast Al-7Si Composites, Effect of particle type and Size on Mechanical Properties, Scripta Metall, 22, (1988), 1307
- Suerey M., L'Esperance, J. Mater. Eng and Perf. (1993) 5301
- Sukumara K. Et al The effect of Mg additions on the structure and properties of Al-7Si-10SiCp composites, Journal of Materials Science 30 (1995) 1469-1472



- Sun G., H. Liao, Y. Sun, C. Tang, Effect of MM and Al-5Ti-1B, on the Microstructure of Near Eutectic Al-Si Alloy Modified with Sr, 64th World Foundry Congress-Paris, paper No. 10, Sept. 14-18, 2000 (18p)
- Surappa M.K. and P.K. Rohatgi, Heat Diffusivity criterion for the entrapment of particles by a moving solid-liquid interface, *J. Mater. Sci.* 16 (1981)765-767
- Tenekedjiiev N., H. Mulazimoglu, B. Closset, J. Gruslezki, Microstructure and Thermal Analysis of Strontium-Treated Al-Si Alloys, AFS (1995)
- Thane L.N., M. Suery, *Scripta Metall. Mater.* 25 (1991)2781
- Uhlmann D.R. B. Chalmers, K.A. Jackson, Interaction between particles and a solid-liquid interface, *J. Appl. Phys.* 35, (1964) 2986-2993
- Van Wigger and W.H.M. Aalsem, The Grain Refinement Mechanism: Consolidated Knowledge or Still Utopia, *Light Metals* (1993),763.
- Viala J.C., F. Bosselet, V. Laurent, *J. Mat. Sci* 28 (1993)5301
- Wang W., F. Ajersch, J.P.A. Lofvander, Si Phase Nucleation on SiC Particulate Reinforced in Hypoeutectic Al-Si Alloy Matrix, *Mater. Sci. Eng. A* 187 (1994)65-75
- Weiss D., B. Chamberlain, R. Bruski, Justifying Aluminum Metal Matrix Composites in an Era of Cost Reduction, *Modern Casting* V. 90, No. 2 (February 2000)58-60).
- Wu S., Huang N., An P., Interaction of Particles with Solidification Front in Al₂O₃/Al-Si Composites, *Transaction of the Non Ferrous Materials Society of China*, 9, (3), (Sept. 1999)524 y *Acta Metallurgica Sinica (China)*35,6, 18 Jun 1999, 663
- Young Hawan K., Effect of Microstructure on the Tensile and Fracture Behavior of Cast A356 Al/SiCp Composite, *Scripta Metallurgica and Materiala*, V.31, No.12(1994)1629-1634
- Zobko A.M., V.G. Lebanov, V.V. Nikonova, Reaction of Foreign Particles with a Crystallization Front, *Sov. Phys. Crystallography.* 18(1973)239-241



PARTE II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

CAPITULO I. Diseño y procedimiento experimental

CONTENIDO

	<i>Pag.</i>
<i>Introducción.</i>	
1. <i>Diseño Experimental</i>	2
2. <i>Materiales utilizados</i>	4
3. <i>Métodos de caracterización</i>	10
3a. <i>Metalografía Óptica Cuantitativa.</i>	
3b. <i>Microscopía Electrónica de Barrido</i>	
3c. <i>Microscopía Electrónica de Transmisión</i>	
3d. <i>Difracción de Rayos X</i>	
3e. <i>Dureza Vickers</i>	
4. <i>Materiales sin reforzar</i>	14
4a. <i>Al-7Si</i>	
4b. <i>Al-7Si con agitación</i>	
4c. <i>Al-7Si-Sr</i>	
4d. <i>Al-7Si-Sr con agitación</i>	
4e. <i>Al-7Si-Mg</i>	
4f. <i>Al-7Si-Na</i>	
4g. <i>Al-7Si-Ti</i>	
5. <i>Fabricación de materiales reforzados (compositos)</i>	35
<i>Condiciones de manufactura</i>	
<i>Bibliografía</i>	41

Introducción

En esta segunda parte del trabajo se describe en forma detallada lo relacionado al diseño y desarrollo experimental. Se explica la metodología para la fabricación de las aleaciones matrices sin reforzar y con diferentes contenidos de los aleantes bajo estudio, es decir Mg, Sr, Na y Ti. Así mismo se presenta el resultado y se evalúa el efecto de los mismos sobre las características microestructurales de la aleación matriz Al-7Si sin reforzar. También se fabricó una muestra con agitación a 1050 rpm y 0.01 % de Sr. La justificación de la realización de esta primera parte experimental, se hizo para establecer perfectamente el efecto microestructural por si solo de cada uno de los elementos bajo estudio y no mezclarlo con el efecto producido por la



presencia de las partículas de SiC. Determinar en los casos de Na y Sr, las cantidades que promueven una correcta modificación del Si eutéctico de la matriz, la cual provoca consecuentemente mejoras en la calidad microestructural y en las propiedades mecánicas, para posteriormente aplicar estos resultados en la fabricación de la matriz reforzada o composito. En el caso del Mg, los niveles fueron seleccionados en base a la investigación bibliográfica realizada, ya que se considera como el agente humectante más efectivo en compositos colados de los sistemas Al-SiC y Al-Si-SiC (Sukumara, 1995) y con esto establecer la comparación contra los elementos estudiados en esta tesis. Finalmente, en el caso del Ti adicionado en sus tres diferentes formas, se determinó la cantidad más adecuada para producir tamaños de grano fino y morfología equiaxial, se evaluó el efecto de promoción del fenómeno de nucleación heterogénea, la cual podría incidir en la formación de núcleos de la fase primaria $\alpha(\text{Al})$ sobre las partículas de SiC y mejorar la distribución de estas en la matriz, asociado a la disminución del tamaño de grano.

1. Diseño Experimental

Considerando los parámetros de fabricación constantes en la manufactura del composito Al-7Si-10 % vol. SiCp, las variables que definieron el experimento fueron básicamente los niveles de adición de los elementos propuestos para el estudio, a saber adición de Sr, Mg, Na y Ti. Para tal caso se definieron diseños experimentales por agrupamiento simple de bloques al azar, por medio del cual se realizaron análisis comparativos de:

- Densidad de partículas (No. de partículas/área)
- No. de conglomerados / área
- Distribución de partículas en la matriz (ubicación)
- Tamaño de grano
- Magnitud del DAS (espaciamiento interdendrítico secundario)
- Morfología del silicio eutéctico (nivel de modificación)

Estos parámetros se compararon entre sí, con el propósito de evaluar el efecto de cada uno de ellos y de las cantidades adicionadas.

Los resultados de las adiciones de los aleantes a la matriz monolítica A356 ó Al-7 % Si, se realizaron con el propósito de determinar el nivel más adecuado en relación a su mejor característica estructural, ya sea forma del Si eutéctico o tamaño de grano, estos se presentan a continuación. Todas las adiciones fueron en % en peso.

Para el caso de la adición de estroncio, éste se incorporó en forma de aleación maestra Al-10 % Sr bajo los siguientes niveles, TABLA 1.

TABLA 1
Niveles de adición de Sr en forma de aleación maestra Al-10Sr

Muestra	M-0.01Sr	M-0.025Sr	M-0.05Sr	M-0.10Sr	M-0.20Sr
Nivel de Sr (%)	0.01	0.025	0.05	0.10	0.20

El sodio se adicionó en forma de sal, a base de fluoruros de Na; los niveles adicionados se presentan en la TABLA 2.

TABLA 2
Adición de Na en forma de sal de sodio

Codigo	M-0.40Na	M-0.50Na	M-0.60Na	M-0.70Na	M-0.80Na
Nivel de adición de sal de Na (%)	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80

La adición de titanio se realizó en tres formas: como sal de K_2TiF_6 , aleación maestra binaria Al-6Ti y aleación maestra ternaria Al-5Ti-1B, los niveles para el tratamiento se presentan en las TABLAS 3, 4 y 5.

TABLA 3
Adición de Ti en forma de sal de K_2TiF_6

Muestra	M-0.15TiS	M-0.25TiS
Nivel de Ti (%)	0.15	0.25

TABLA 4
Adición de Ti en forma de aleación maestra Al-6Ti

Muestra	M-0.15Ti	M-0.25Ti
Nivel de Ti (%)	0.15	0.25

TABLA. 5
Adición de Ti en forma de aleación maestra Al-5Ti-1B

Muestra	M-0.025TiB	M-0.05TiB	M-0.10TiB	M-0.15TiB
Nivel de Ti (%)	0.025	0.05	0.10	0.15

Finalmente el Mg se adicionó en forma de magnesio puro, en los siguientes niveles:



TABLA 6
Niveles adicionados de Mg

Muestra	M-1Mg	M-2Mg	M-3Mg
Nivel de Mg (%)	1.0	2.0	3.0

Los niveles de adición de SiC durante la fabricación del composito se mantuvieron constantes en todos los casos y fue del 10 % en volumen de SiC, con un tamaño de partícula promedio de 38 μ m.

En todos los casos se realizaron dos réplicas por muestra, en las cuales se evaluaron las características microestructurales que se describen en párrafos posteriores.

2. Materiales utilizados.

Para la fabricación de las aleaciones sin reforzar y de los compositos se utilizaron los siguientes materiales:

Matriz metálica

La composición química de la aleación A356 ó Al-7Si comercial utilizada como matriz, fue evaluada por Espectroscopia por Absorción Atómica (EAA, equipo Perkin Elmer) y por Espectroscopia de Emisión Atómica (EEA, equipo marca Espectrolab) obteniéndose los siguientes resultados, TABLA 7, los cuales se presentan en forma comparativa contra el estándar de composición química sugerido por la AA (Aluminium Asociation) para esta aleación:

TABLA 7
Composición química de la aleación matriz A356

Elemento	Fe	Mg	Cu	Na	Sr	Ti	Mn	Zn	Si	Al
% peso (EAA)	0.8	0.13	0.6	0.0009	0.00	0.04	0.00	0.00	6.8	Bal.
%peso (EEA)	0.60	0.15	0.45	0.000	0.009	0.03	0.00	0.01	6.9	Bal.
%peso (norma)	0.50	0.25-0.45	0.25	0.00	0.00	0.25	0.35	0.35	6.5-7.5	Bal.

Como puede observarse en los resultados de la tabla anterior, la composición química de la aleación comercial A356 está dentro del rango de composición definido por la norma AA, el único



elemento que esta ligeramente excedido a lo marcado por la norma es el Fe, mientras que el Mg se encuentra en el límite inferior establecido por la misma.

Con estos resultados se asegura que los elementos que contiene la aleación matriz no tendrán ningún efecto significativo sobre las características de la matriz y las de humectación sobre el reforzante SiC, y que se solo valorará el efecto de la adición de los elementos: Mg, Sr, Ti, Na, sobre los compositos bajo estudio.

Carburo de silicio (SiC)

El carburo de silicio utilizado fue un carburo de tipo comercial, en forma de partículas angulares, con tamaño de malla de 320 de acuerdo a la especificación del fabricante, que corresponde a un tamaño promedio de partícula de $38 \mu\text{m}$, del cual se adiciona a la matriz un 10 % en volumen, su densidad es de 3.1 g/cm^3 . El SiC que se utilizó como reforzante de la matriz metálica, se caracterizó desde los siguientes puntos de vista:

- a) **Análisis granulométrico:** estimación del tamaño de partícula promedio de SiC.
- b) **Análisis de la forma de la partícula:** por Microscopía Óptica y Microscopía Electrónica de Barrido, comparado contra clasificación morfológica de la partícula.
- c) **Densidad del SiC:** por medio de picnómetro.
- d) **Tipo de SiC:** estructura cristalina por Difracción de Rayos X.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

a) Análisis granulométrico.

La evaluación del tamaño de partícula así como su distribución fue realizada por análisis de mallas. Los resultados promedio de la valoración realizada por triplicado, así como el cálculo de tamaño de malla (tamaño de partícula promedio) y la distribución de tamaño de partículas se muestran en la TABLA 8.

TABLA 8
Análisis granulométrico del SiC malla 320 (Proveedor Rosberg S.A. de C.V.)

Malla	tamaño (micras)	% retenido	Factor	Producto
200	75	0.13	140	18.2
250	63	0.27	200	54.0
270	53	1.15	250	287.5
325	45	8.32	270	2246.4
400	38	16.39	325	5326.75
Finos	menor a 38	73.23	500	36615.0
TOTAL		99.49		44 547.85



El Tamaño de malla se obtuvo a partir de la siguiente expresión:

$$\text{Granulometría} = \text{producto total} / \% \text{ del total retenido}$$

Los resultados del análisis de malla dan un tamaño de malla No. 447, el cual corresponde a un tamaño de partícula promedio menor a 38 μm , para hacer más homogéneo el tamaño de partícula de SiC, este fue cribado y eliminadas las partículas gruesas, así como las más finas.

b) Análisis de la forma de la partícula

La forma de la partícula se evaluó por comparación contra las definiciones morfológicas de partícula reportadas en la bibliografía (Terence A.,1990), de acuerdo a la TABLA 9.

TABLA 9.
Definición de la forma de partículas

Morfología	Definición
Acicular	forma de agujas
Angular	con esquinas agudas, o de forma marcadamente poliédrica
Cristalina	de crecimiento libre con forma geométrica definida
Dendrítica	similar a la forma cristalina pero con crecimiento de ramificaciones o brazos.
Fibrosa	en forma de hilos regulares o irregulares
Hojuela	placas delgadas en forma de hoja
Granular	de forma equidimensional irregular
Irregular	sin simetría
Modular	forma irregular con tendencia redondeada
Esférica	con morfología globular y redonda.

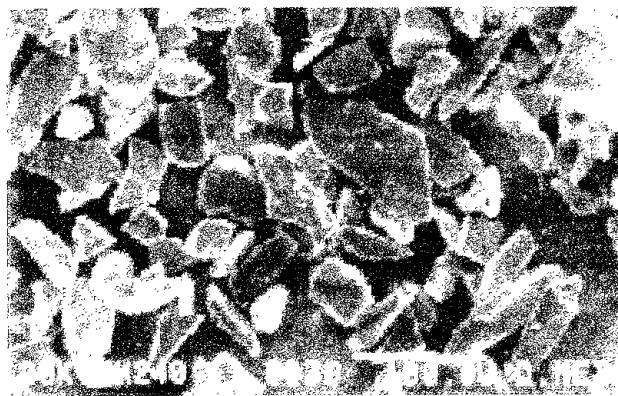


FIGURA 1. Fotografía de las partículas de SiC, obtenida por MEB (240X).

Con base a las anteriores definiciones, la forma de la partícula del SiC caracterizado se definió como morfología angular, esta puede observarse con mayor detalle en la FIGURA 1 , obtenida por microscopia electrónica de barrido (MEB).



c) Densidad del SiC:

Se determinó colocando una muestra pequeña del polvo de SiC en un picnómetro, en la escala del cual se leía directamente la densidad del material. La técnica consistió en pesar una muestra de aproximadamente 0.5 gr. de polvo de SiC en balanza analítica con 4 cifras significativas, la cual fue introducida dentro del picnómetro el cual contiene un volumen calibrado de agua, finalmente en función del volumen desplazado y el peso de la muestra se obtuvo la densidad experimental, el valor promedio obtenido de cinco pruebas fue de 3.1024 g/cm^3 , valor muy similar al reportado en la bibliografía de 3.1 g/cm^3 . El valor experimental obtenido fue utilizado para el cálculo de la adición de 10 % en volumen de SiC para fabricar los materiales compuestos bajo estudio.

d) Estructura cristalina del SiC

Estudios por rayos X fueron realizados para determinar la estructura cristalina del SiC, ya que esta puede presentar diferentes cristalizaciones, la cúbica que es SiC tipo β o la tipo α que puede ser hexagonal o romboédrica. En este caso los resultados por indican que el SiC es de tipo β , el patrón de difracción se presenta en la FIGURA 2.

Adición de aleantes

La forma de presentación para la adición de los aleantes-potenciales agentes humectantes, como ya fue mencionado, fue en las siguientes formas: el titanio se adiciono como: sal K_2TiF_6 , aleación maestra binaria Al-6Ti y aleación ternaria Al-5Ti-1B; el estroncio se adiciono como aleación maestra Al-10 % Sr, el magnesio en forma de elemento puro y el Na como una sal comercial a base de NaF. Algunas de sus características más importantes se refieren a continuación.

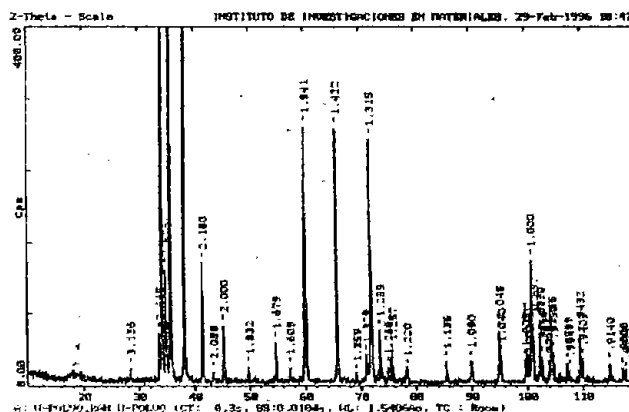


FIGURA 2. Espectro de RX de las partículas de SiC.



Magnesio puro

El análisis químico obtenido por espectrometría de absorción atómica (EAA) del Mg de pureza comercial, se presenta en la TABLA 10.

TABLA 10
Composición química del Mg de pureza comercial

Elemento	Al	Zn	Mn	Cu	Fe	Be	Ni	Si	Mg
% en peso	0.005	0.02	0.003	0.013	0.030	0.002	0.001	0.005	Balance

Con los resultados obtenidos por este análisis químico, se calculó la adición de Mg para alcanzar los niveles propuestos en el diseño experimental.

Sales de sodio

La composición química de las sales de sodio no fue evaluada directamente en relación al contenido de % de sodio, en lugar de esto se adicionaron niveles de sal de sodio como % de sal (producto comercial a base de sales NaF con vehículos de NaCl y KCl, generalmente las mezclas típicas son 67 % de NaF y 33 % de NaCl). Esta se considera básicamente como una sal modificadora del Si de la matriz, en la cual el NaF aporta el compuesto activo Na al baño metálico, esta tiene el efecto de cambiar la morfología del Si eutéctico de las aleaciones Al-Si hipoeutécticas, con esto se mejora la calidad microestructural de la matriz y consecuentemente sus propiedades mecánicas.

Aleación maestra Al-10 % Sr

La composición química de esta aleación maestra, de acuerdo al certificado de análisis químico (KBAlloys), se presenta en la TABLA 11.

TABLA 11
Composición química de la aleación maestra Al-10 % Sr

Elemento	Sr	Si	Fe	P	Ba	Ca	Al
% en peso	10.1	0.20	0.30	0.01	0.10	0.03	balance

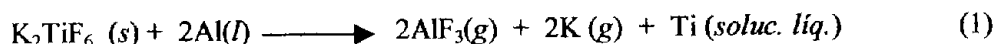
Con los resultados obtenidos por este análisis químico, se calculó la adición necesaria de aleación maestra para alcanzar los niveles de Sr propuestos en el diseño experimental.



Adición de Titanio

a) Ti en forma de sal K_2TiF_6

El Ti fue incorporado primeramente utilizando una sal de K_2TiF_6 , que de acuerdo al mecanismo de descomposición de la misma 100 gr de sal liberan 20 gr de Ti. De acuerdo a esto se introdujeron las cantidades estipuladas de Ti definidas en el diseño experimental. La descomposición de la sal de titanio está dada por:



b) Ti en forma de aleación maestra Al-6 % Ti

Esta aleación fue utilizada para introducir al Ti a la matriz monolítica y luego al compuesto, la cual generalmente se utiliza como refinador del tamaño de grano de la matriz monolítica. La composición química de esta aleación maestra, de acuerdo al certificado de análisis químico (KBAlloys) se da en la TABLA 12.

TABLA 12
Composición química de la aleación maestra Al-6Ti

Elemento	Ti	Si	Fe	V	B	Al
% en peso	6.2	0.30	0.33	0.30	0.004	Balance

Esta composición química, se utilizó como base para calcular la adición de aleación maestra Al-6Ti para alcanzar los niveles de Ti propuestos en el diseño experimental.

c) Ti en forma de aleación maestra Al-5Ti-1B

Esta aleación maestra fue utilizada para introducir al titanio con la consecuente cantidad de boro, también se usa normalmente como refinador del tamaño de grano de la matriz monolítica. La composición química de esta aleación, de acuerdo al certificado de análisis químico (KBAlloys), se da en la TABLA 13.

TABLA 13
Composición química de la aleación maestra Al-5Ti-1B

Elemento	Ti	Si	Fe	V	B	Al
% en peso	5.1	0.2	0.01	0.01	0.97	Balance

En base a esta composición y al peso de la carga de aluminio se determinaron las cantidades necesarias de aleación maestra ternaria necesarias para introducir el Ti propuesto en el diseño



experimental, con la consecuente cantidad proporcional de boro, la aleación maestra tiene una relación Ti/B de aproximadamente 5/1.

3. Métodos de caracterización

Los métodos utilizados en esta tesis para realizar la caracterización de las muestras incluyeron: Metalografía Óptica Cualitativa y Cuantitativa (MO), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) equipado con microanálisis por EDS y WDS, Difracción de Rayos X (DRX), así como la evaluación de la microdureza Vickers (HV). A continuación se describe brevemente la preparación de las muestras, así como las técnicas utilizadas en la evaluación.

a) Metalografía Óptica Cuantitativa (MO)

Preparación metalográfica.

La aplicación de esta técnica metalográfica se realizó utilizando el método convencional para preparación de muestras metálicas de aluminio, y se complementó con análisis cuantitativo por microscopio óptico, ensamblado a un sistema de adquisición y análisis de imágenes. La preparación metalográfica considera los siguientes pasos: corte, desbaste (grueso y fino), pulido (grueso y fino) y ataque, teniendo cuidado especial en los pasos de desbaste y pulido, para evitar el posible desprendimiento del cerámico de la matriz, lo cual puede afectar la interpretación de los resultados. El pulido fino es seguido de limpieza ultrasónica para eliminar las posibles incrustaciones de partículas de los abrasivos utilizados en el pulido. Por otro lado el ataque se selecciono cuidadosamente con el objeto de identificar claramente las fases y microconstituyentes de la matriz y diferenciarlas del refuerzo cerámico, así como las fases o productos que se pudieran generar por la presencia de los aleantes bajo estudio o la reacción matriz-cerámico. Para las dos etapas de pulido se utilizó pasta de diamante de 7 μm (pulido grueso) y 1 μm (pulido fino), para finalizar con un pulido fino ligero con alúmina de 0.3 μm y la posterior limpieza ultrasónica de las muestras, por un tiempo del orden de 4 minutos. Como reactivo de microataque se utilizo una solución fresca de HF al 0.5 ó 1.0 % vol., los tiempos de ataque fueron variados, y oscilaron entre 10 y 60 seg. Como reactivo de ataque macroscópico se utilizó una solución de CuCl_2 al 20 %, seguido por un enjuague con una solución 1:6 de HF:HNO₃, para terminar con un enjuague en agua corriente.

Características evaluadas.

Mediante esta técnica se realizo la evaluación de características asociadas al reforzante como: distribución de partículas, número de partículas/área, número de conglomerados/área. Lo anterior



asistido por medio de un sistema de adquisición y análisis de imágenes. También se evaluó la precipitación de segundas fases (identificación cualitativa), así como algunos efectos sobre las principales características estructurales como: el tamaño de grano, el espaciamiento interdendrítico secundario y morfología del Si eutéctico. Los aumentos a los cuales se observaron las muestras, así como la toma de fotografías osciló desde los bajos aumentos (mejores condiciones para evaluar la distribución de partícula) hasta niveles de 1000X (mejores condiciones para evaluar la presencia de segundas fases y la morfología del Si eutéctico de la matriz). Para este caso los equipos utilizados fueron: microscopio Metalográfico Óptico marca Olympus modelo SFX345 con sistema integral de fotografía automática para película de 35 mm. blanco y negro o color, el cual estaba conectado a un sistema de adquisición y análisis de imágenes Image Pro-Plus 4, así como un microscopio Polivar Met marca Van Vapplynus Instrument conectado a un sistema de adquisición de imágenes Snnapy. Estos parámetros fueron evaluados contra patrones comparativos reportados en la literatura como los de AFS (American Foundrymen Society), ASTM (American Society for Testing Materials), así como la CTIF (Centro Técnico de la Industria de la Fundición) (anexo 1 de la parte 1 del capítulo 1).

El conteo de partículas de SiC se realizó mediante el sistema de análisis de imágenes, evaluando en promedio 10 campos en cada muestra, los valores reportados en los resultados son el valor promedio de los campos analizados, como partículas de SiC por unidad de área (mm^2). La cantidad de conglomerados se evaluó de forma similar, para ello se consideró como aglomerado la unión de 3 o más partículas entre las que generalmente se tiene la presencia de huecos, poros o falta de material metálico, este parámetro también se reportó como conglomerados por unidad de área (mm^2). En lo que respecta al espaciamiento interdendrítico, se evaluaron del orden de 20 valores en tres diferentes campos, borde, intermedio y centro de la muestra, el valor reportado es el promedio del conteo realizado, para ello se utilizó el método de la intersección y los patrones de comparación a 100 aumentos (Centro Técnico de la Industria de la Fundición, CTIF). En lo que respecta al porosidad y el nivel de modificación del Si eutéctico de la matriz, se evaluaron utilizando los patrones comparativos reportados por la AFS (Kanicki D.P, 1990). Finalmente el tamaño de grano se evaluó de acuerdo a la norma ASTM E91-51T, para aleaciones coladas base aluminio y aplicando un patrón comparativo físico elaborado en el Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Química de la UNAM (Anexo 2, Capítulo I, Parte 1)



(b) Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Para este caso la preparación metalográfica fue similar a la óptica, la diferencia fundamental estriba en la etapa de ataque, en donde se aplicaron ataques más fuertes: tiempos más largos y reactivos más agresivos como el Keller (5 ml HF, 5 ml HCl, 2.5 ml HNO₃ y 87.5 ml H₂O) o Tucker, con el propósito de revelar adecuadamente la microestructura, en forma específica se realizaron estudios sobre:

- análisis químicos puntuales elementales en regiones como: matriz (solución sólida α (Al) y el Si eutéctico, la interfase y la partícula de SiC, para ello se utilizaron técnicas de microanálisis por EDS (Espectrometría de dispersión por R.X) y en algunos casos por WDS (Espectrometría por longitud de onda dispersiva), se obtuvieron perfiles de composición desde la matriz hasta el cerámico reforzante, con la finalidad de detectar segregación local o interfacial de los elementos bajo estudio. También se realizaron mapeos elementales de Al, Si, Mg, Sr, Ti y/o Na, según las condiciones de fabricación de la muestra y el objetivo del análisis.

- identificación de la presencia de segundas fases originadas por la presencia de los elementos adicionados, las cuales pueden identificarse en base a su morfología característica y su composición química.

- la unión partícula-cerámico en función de la presencia de micro grietas y huecos interfaciales en la región matriz-cerámico.

- algunas características estructurales de la matriz, como la morfología tridimensional del Si eutéctico, tamaño de grano, espaciamiento interdendrítico secundario y micro porosidad entre otros.

Las muestras obtenidas fueron caracterizadas por MEB en un Microscopio Electrónico de Barrido Jeol modelo JSR35CF, equipado con sistema de microanálisis WDS y EDS Ortec. Estudios que fueron complementados con equipos similares marca Jeol, Philips modelo XL30 equipado con sistema de microanálisis WDS y EDS.

Con el propósito de evitar una deficiente interpretación de los resultados, obtener las condiciones óptimas para la calibración del equipo y lograr una correcta detección del Sr por WDX y EDX, se realizaron análisis puntuales de las placas primarias de intermetálico AlSr₄ en la aleación maestra Al-10 Sr, así como el mapeo elemental de Sr y el espectro del análisis puntual, se presentan en la FIGURA 3a. Las condiciones fueron de 10 a 20 KV y la resolución del sistema entre 59 y 70 eV.

Calibraciones similares se realizaron con las aleaciones maestras Al-6Ti y Al-6Ti-1B, con el propósito de obtener las condiciones más adecuadas del equipo para la detección del Ti, tanto en los



compositos como en las matrices monolíticas tratadas con Ti. Las FIGURAS 3b y 3c, muestran los espectros de las partículas ricas en Ti, para las aleaciones maestras antes mencionadas.

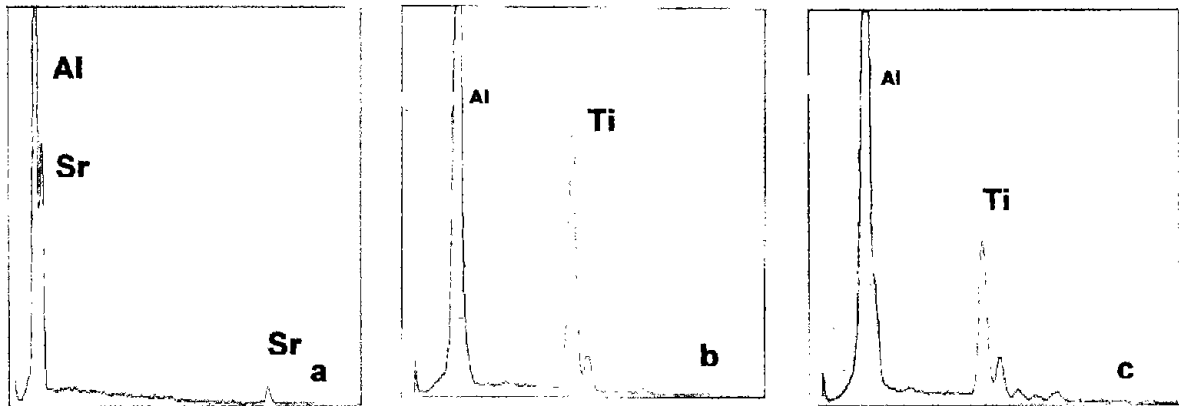


FIGURA 3.(a) Aleación maestra Al-10 Sr, la cual presenta en su microestructura $SrAl_4$ en forma de placas embebidas en una matriz de fase eutéctica ($Al-SrAl_4$); espectro de la fase rica en Sr. (b) Espectro para la aleación maestra Al-6Ti y (c) Espectro para la aleación maestra Al-5Ti-1B.

(c) Difracción de Rayos X.

Es empleada para determinar las fases presentes en la aleación, para ello se utilizó un difractómetro Siemens D500 con 30KV y 20 mA, a una velocidad de barrido de 2° , con un ángulo de $2\theta/\text{min}$ y una radiación $CuK\alpha$. Los picos fueron identificados considerando la base de datos del equipo, adicionalmente algunos fueron analizados manualmente para corroborar los picos de las fases presentes.

(d) Dureza Vickers

En las muestras sin reforzar y reforzadas fue evaluada la microdureza Vickers de la matriz aplicando cargas pequeñas del orden de 5 g. Se realizaron siete mediciones en cada muestra, la diagonal de la huella fue medida con el mismo durómetro, la dureza se calculó considerando la siguiente expresión:

$$HV = \frac{1854.4F}{d^2} \quad (14)$$



donde “F” es la carga en gramos y “d” es la longitud de la diagonal en μm . El resultado reportado para cada muestra es el promedio de las siete mediciones realizadas.

4. Materiales sin reforzar, matriz sin y con adición de: Sr, Mg, Na y Ti

Con el propósito de evaluar primeramente el efecto de la adición del Sr, Ti, Na y Mg, sobre la matriz monolítica, en el desarrollo experimental se fabricaron matrices sin reforzar con los niveles estipulados en el diseño experimental, las cuales fueron caracterizadas microestructuralmente. La fabricación de cada una de estas series de muestras sin reforzar y los resultados de la caracterización de cada una de ellas se detallan más adelante.

Obtención de muestras de aleaciones monolíticas (sin reforzar) Al-7Si y Al-7Si-Sr.

Se fabricaron muestras de aleación monolítica Al-7Si y Al-7Si-Sr de acuerdo a las siguientes condiciones. Se fundieron cargas de aproximadamente 1.5 Kg. en un horno eléctrico de resistencia con crisol de SiC, sobrecalentadas hasta una temperatura máxima de 760 °C y desgasificadas antes de colar con gas Ar, se llenaron moldes metálicos de acero, en los cuales se obtuvieron muestras cilíndricas de 2.5 cm. de diámetro por 25 cm. de longitud, las cuales posteriormente se sometieron a preparación metalográfica y análisis microestructural.

Además de la aleación monolítica sin Sr, se obtuvieron muestras con diferentes contenidos de Sr, introducidos en forma de aleación maestra Al-10%Sr, las cuales fueron con: 0.01, 0.025, 0.05, 0.10 y 0.20 % de Sr, bajo las mismas condiciones de temperatura de colada de la muestra sin Sr. El propósito de esto fue caracterizar el efecto de la adición de Sr, así como definir la cantidad más adecuada que actúa como modificador del Si eutéctico de la matriz, para ser utilizado como punto de partida del nivel de adición en los composites Al-Si/SiCp. Adicionalmente y con el objeto de evaluar el efecto combinado de la agitación y el Sr, se preparó una muestra agitada a 1050 RPM y otra también agitada con 0.01 % de Sr. Todas estas muestras fueron caracterizadas, los resultados se presentan más adelante.

Caracterización de la aleación Al-7Si sin y con agitación

En el análisis realizado por MO, para la muestra sin agitar, esta presentó una estructura dendrítica típica de una aleación de colada. En la microestructura se puede observar la fase eutéctica Al-Si, en la cual el Si se presenta en forma de placas aciculares y alargadas, característica de las aleaciones sin adición de Sr, así como de la solución sólida $\alpha(\text{Al})$, de aspecto continuo y delimitada por la red dendrítica de eutéctico Al-Si. Esta estructura coincide con las estructuras reportadas en la bibliografía (Aluminium Casting Technology, AFS 1990) y corresponde a una estructura típica



hipoeutética Al-Si, sin modificar, es decir equivalente al nivel 1 (Anexo 2, Parte I, Capítulo 2), en el patrón de morfología de modificación. El análisis cuantitativo del % de cada fase por análisis de imágenes, indica que un 44 % es de fase eutética y un 56 % de solución sólida $\alpha(\text{Al})$, que tiene una buena concordancia con la estructura predecida al equilibrio en el diagrama binario Al-Si al aplicar la regla de la palanca (55 % Eutético y 45 % de α). La fotografía tomada por MO, se presenta en la FIGURA 4a, obtenida por MEB se resuelve con mayor claridad la morfología acicular del Si eutético (FIGURA 4b), los huecos adyacentes se deben a que la solución sólida $\alpha(\text{Al})$ fue disuelta por el reactivo de ataque utilizado, normalmente a este tipo de estructuras se atribuyen bajas propiedades mecánicas y fragilidad, debido a la morfología del Si eutético. La porosidad fue baja del orden de 2 % y el espaciamiento dendrítico secundario promedio (DAS) es del orden de 21 μm .

La matriz sin agitar fue sometida a un barrido por análisis puntual (linescan), serie de 50 puntos, mediante el cual se obtuvo el perfil de Si en regiones que van desde la fase $\alpha(\text{Al})$ hasta el Si eutético, esto se puede observar en la FIGURA 5.

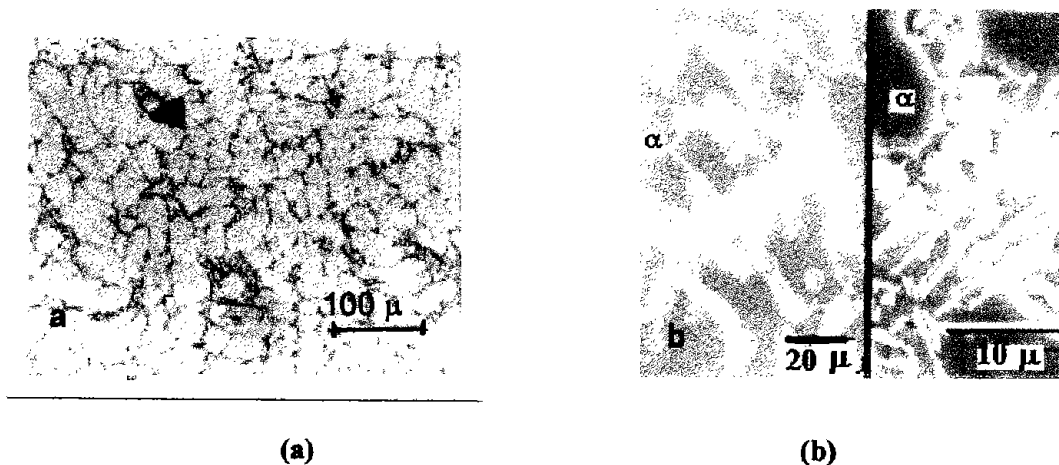


FIGURA 4. Microestructura de una aleación A356 de colada sin agitar, atacada con HF al 1 %, (a) obtenida por MO y (b) obtenida por MEB.

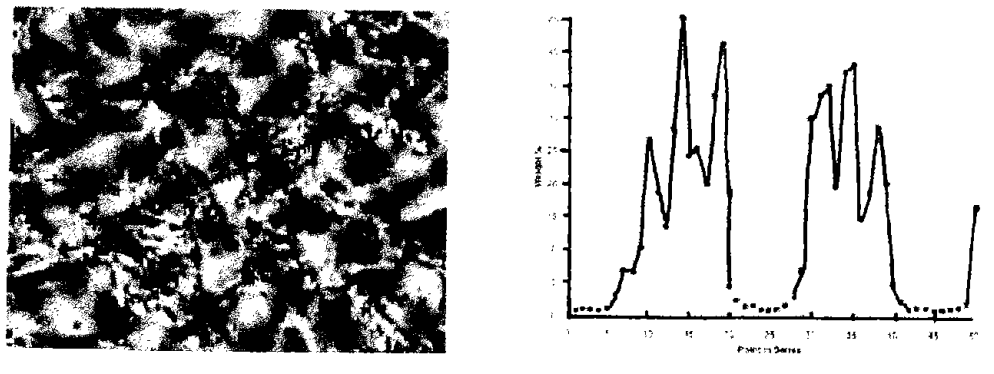


FIGURA 5. Barrido lineal de Si, aplicado a la aleación matriz sin agitar y sin reforzar



También se realizaron análisis puntuales elementales por EDS de la solución sólida $\alpha(\text{Al})$ y las placas de Si de la fase eutéctica, con el objeto de caracterizar todas las fases presentes en esta aleación, el análisis promedio de cada una de las fases evaluadas, se presenta en la TABLA 14, así como los espectros de cada fase, observar FIGURA 6.

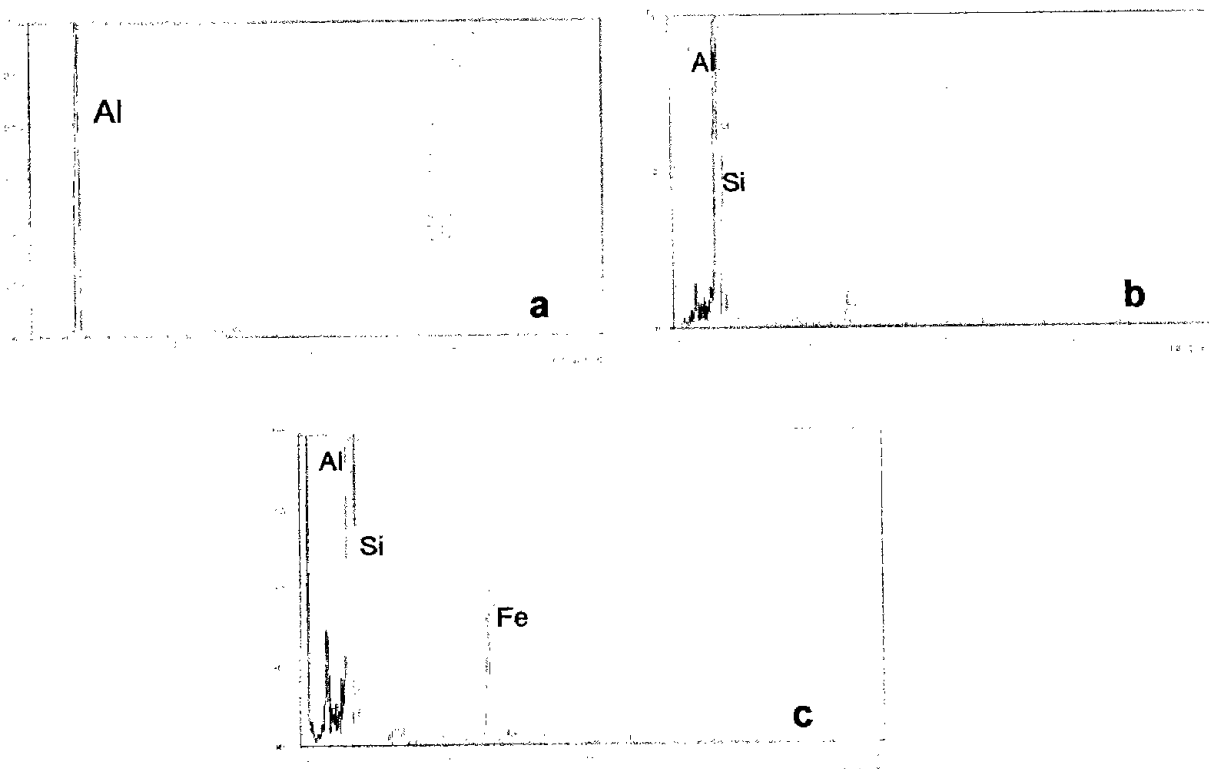


FIGURA 6. Espectros obtenidos para las fases de la matriz sin agitar, (a) solución sólida $\alpha(\text{Al})$, (b) placas de Si del eutéctico, (c) intermetálico AlFeSi

TABLA 14

Análisis químico promedio de las fases de la aleación matriz sin agitación

FASE	Composición química (% en peso)		
	Si	Al	Fe
Solución sólida Al(α)	1	99	---
Placas de Si eutéctico (Si_e)	45	55	---
Intermetálico acicular (I)	14	71	15

Desde el punto de vista macroestructural, la aleación sin agitar presenta granos equiaxiales gruesos con una pequeña zona de granos columnares en la superficie de la muestra, esta macroestructura



macroestructura es típica de aleaciones de rango de solidificación largo, la muestra presenta un tamaño de grano promedio ASTM 8.5-9.0, que corresponde a un diámetro promedio de 1.9-1.6 mm, observar la FIGURA 7.

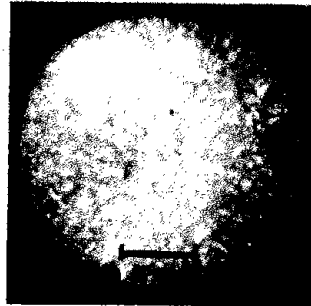


FIGURA 7. Macroestructura de la aleación matriz Al-7Si sin agitación.

Para la muestra sin reforzar, sin Sr y agitada a 1050 RPM, se observó que las placas de Si de la fase eutéctica Al-Si son fragmentadas parcialmente, sin producir la morfología globular semejante a la producida por la adición de Na o Sr. Esto es atribuido a las condiciones de agitación del metal líquido, para este caso se tiene un nivel de porosidad mayor al de las muestras sin agitar, observar la FIGURA 8. En esta muestra también se realizaron análisis puntuales por EDX en las fases características de la aleación, los resultados obtenidos fueron similares a los de la muestra sin agitación. La aleación en estas condiciones, presenta una macroestructura más pronunciada a granos columnares, lo cual puede apreciarse en la FIGURA 9, se observa también una marcada presencia de porosidad al centro de la muestra, el DAS promedio en este caso fue del orden de 20 μm .

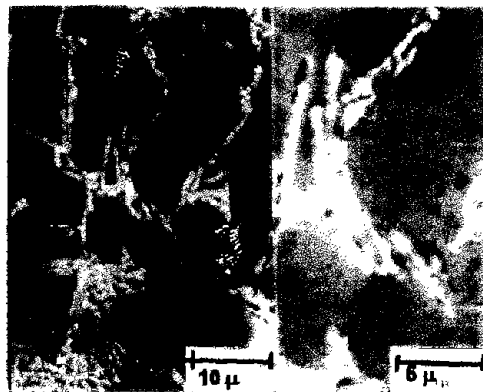


FIGURA 8. Microestructura de la matriz, agitada a 1050 RPM y atacada con HF al 0.5 % vol., obtenida por MEB.



FIGURA 9. Macroestructura de la matriz sin reforzar, sin Sr y agitada a 1050 rpm

Resultados de la aleación Al-7Si con Sr.

Con el objeto de determinar la cantidad de Sr que produce una estructura correctamente modificada (Si eutéctico con morfología globular-fibrosa), se fabricaron muestras con los siguientes contenidos de Sr: 0.01, 0.025, 0.05, 0.10 y 0.20 % en peso. Los resultados del análisis metalográfico por MO, indican que las estructuras bien modificadas se obtienen con cantidades de 0.020%Sr. Adicionalmente se fabricó una muestra con 0.01 % Sr y agitada a 1050 RPM, con el objeto de evaluar el efecto combinado del la presencia de Sr con la agitación.

La adición de 0.01 % Sr, produjo estructuras deficientemente modificadas (nivel 3 de acuerdo a la escala de morfologías de modificación), lo que indica que este nivel es insuficiente para obtener un correcto cambio morfológico del Si eutéctico a globular-fibroso, **figura 10a**. Para la muestra con 0.02 % Sr se observó Si eutéctico de morfología globular, fotografías obtenidas por MO y MEB se presentan en la **FIGURA 10 b y c**, así como los mapeos elementales de Al, Si y Sr, **FIGURA 10d**. Las macroestructuras de estas dos muestras presentaron un tamaño de grano 7-8 con morfologías predominantemente equiaxiales, solo se presenta la de la muestra tratada con 0.02 % Sr en la **FIGURA 10c**, lo cual confirma que la presencia de Sr no afecta al tamaño de grano.

La microestructura de la muestra tratada con 0.05 % Sr se presenta en las **FIGURA 11 a y 11b**, en la cual se puede observar la presencia de partículas muy finas y globulares del Si de la fase eutéctica, lo cual es posible resolver por MEB (**FIGURA 11c**) debido al alto nivel de modificación (supermodificada), se aprecia una red de la estructura eutéctica la cual delinea la solución sólida $\alpha(\text{Al})$, la muestra alcanza estructuras típicas de sobremodificación de acuerdo al patrón de modificación, la porosidad es alta y se puede asociar al exceso de Sr presente. Para este caso el DAS promedio fue del orden de 19.5 μm . Al comparar las muestras con 0.010, 0.02 y 0.05 % Sr, se puede



apreciar el cambio morfológico progresivo del Si eutéctico de la aleación matriz, alcanzándose una morfología adecuada globular fibrosa para un nivel de 0.020 % Sr.

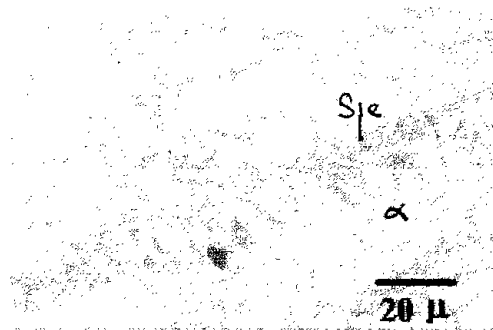


FIGURA 10a. Microestructuras de la aleación Al-7Si con 0.01 % Sr obtenidas por MO.

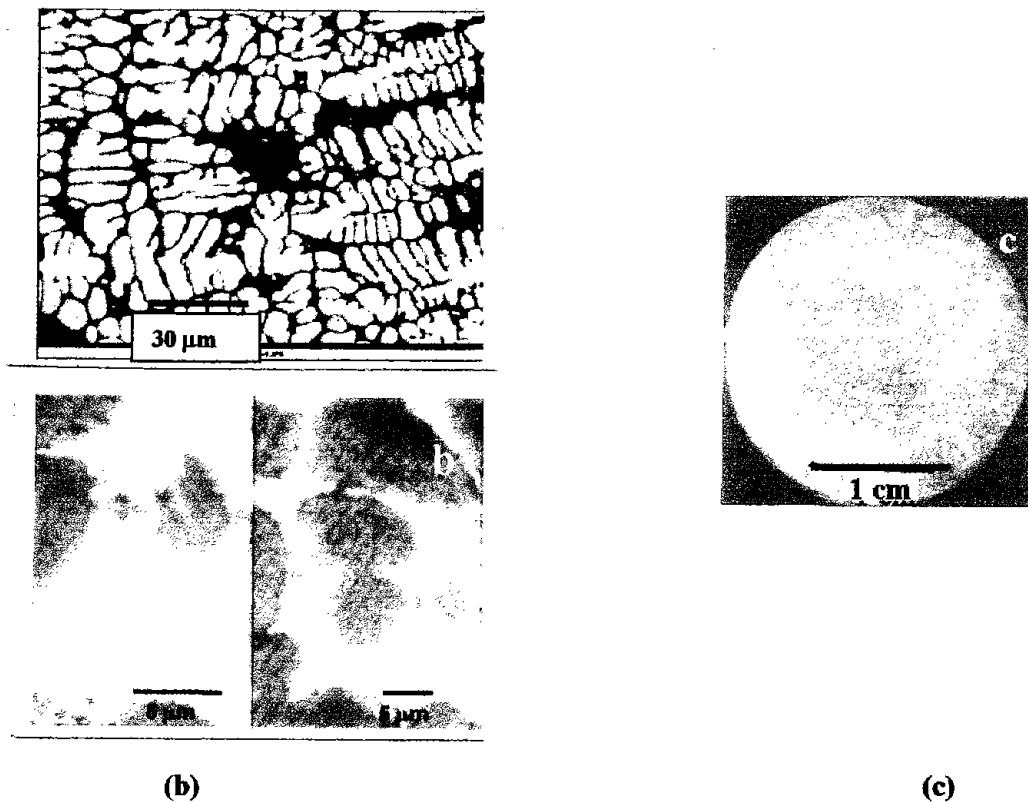


FIGURA 10. (b) Microestructuras de la aleación matriz Al-7Si con 0.020 % Sr obtenidas por MO y por MEB a bajos (escala 50 micras) y altos aumentos, (c) macroestructura.

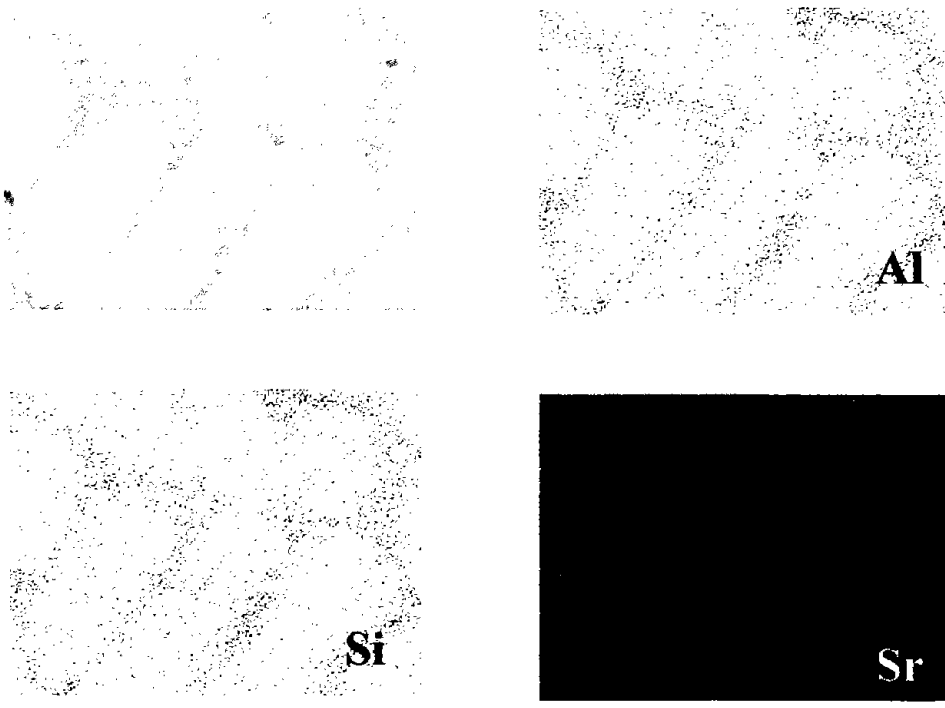
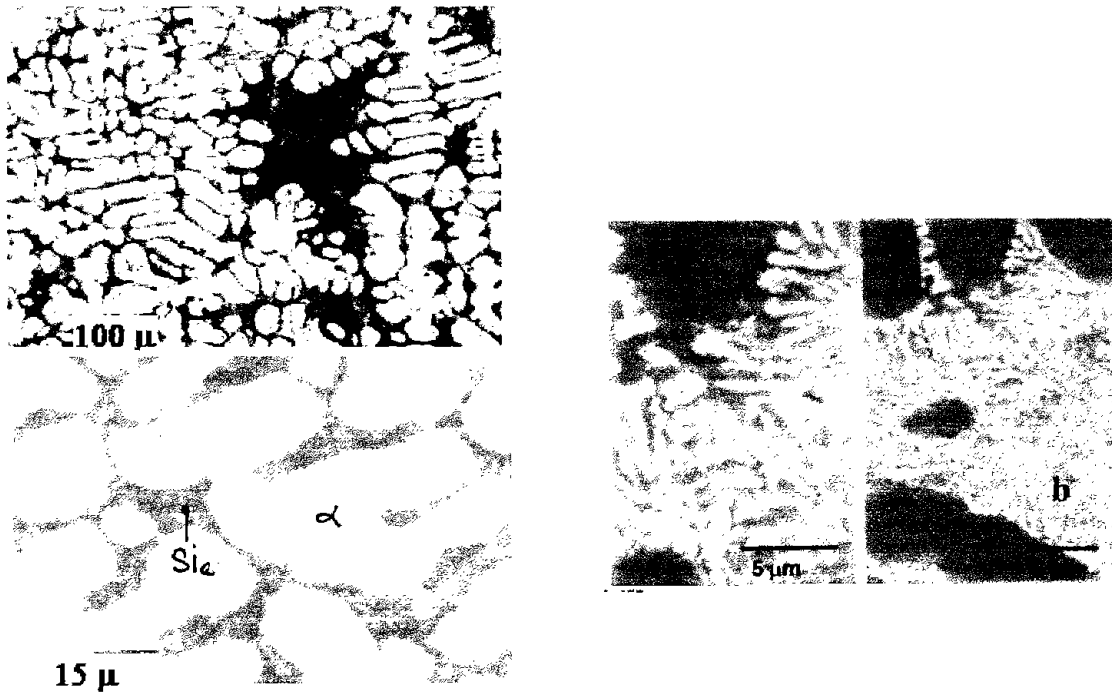


FIGURA 10d. Mapeo elemental de Al, Si y Sr para la matriz con 0.020 % Sr



(a)

(b)

FIGURA 11. Aleación A356 tratada con 0.05 % Sr, obtenidas por (a) MO y (b) obtenida por MEB.



Las fases de la muestra anterior fueron caracterizadas por microanálisis elemental, los resultados de los análisis puntuales de las fases se presentan en la TABLA 16, los espectros correspondientes se presentan en la FIGURA 11c. Finalmente los mapeos elementales de Al, Si y Sr para la misma muestra se presentan en la FIGURA 11d.

TABLA 15.
Análisis promedio de las fases de la aleación matriz tratada con 0.05 % Sr

FASE	Composición química (% en peso)		
	Si	Al	Sr
Solución sólida $\alpha(\text{Al})$	0	100	---
Placas de Si del eutéctico	69	31	---
Intermetálico fase acicular	27.5	66.0	6.5

Finalmente en el caso del tamaño de macrograno, esta muestra alcanza un valor de 7 ASTM, o sea un valor similar a las dos anteriores, es decir la adición de Sr no afecta esta característica macroestructural. Análisis detallados de la microestructura por EDS y WDS como análisis puntuales y mapeos elementales de Sr no detectaron la presencia de fases ricas en Sr o segregaciones locales de este elemento.

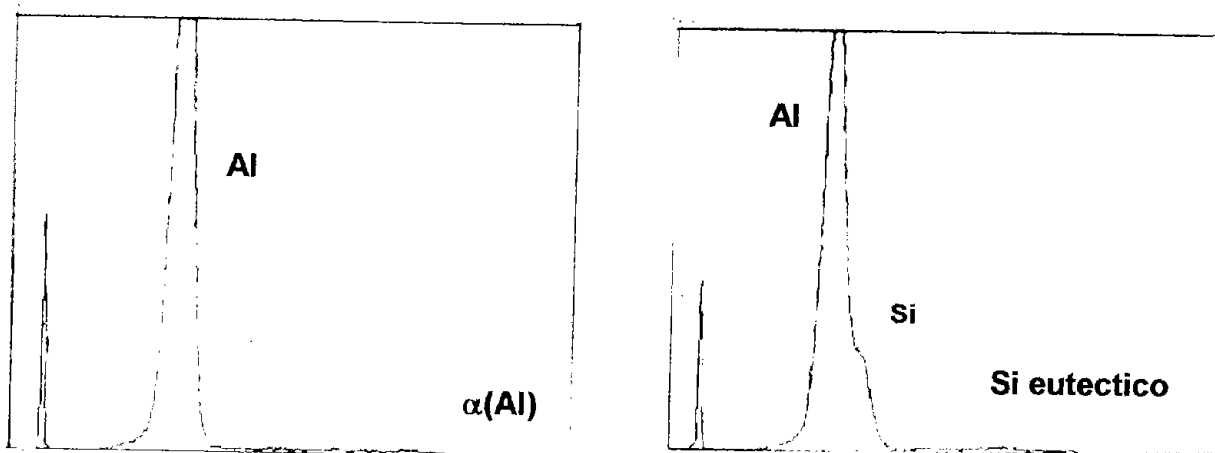


FIGURA 11c. Espectros obtenidos de las fases analizadas para la aleación matriz tratada con 0.05 %Sr, Solución sólida $\alpha(\text{Al})$ y placas de Si del eutéctico, Si_e.

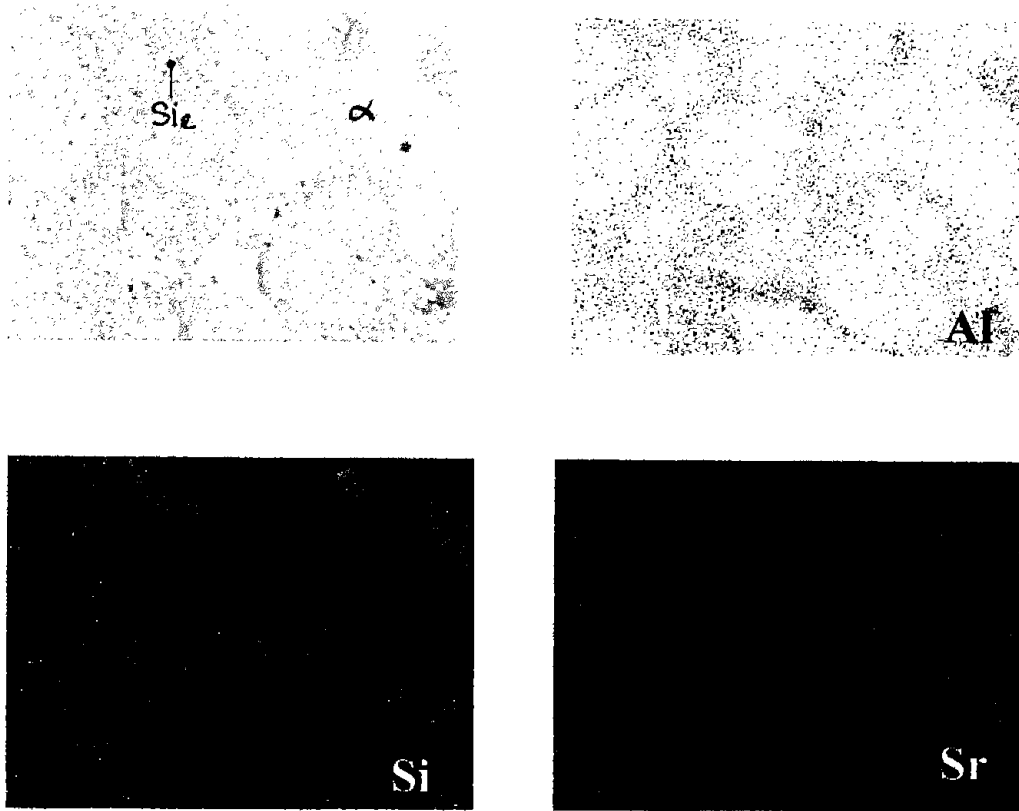


FIGURA 11d. Mapeos elementales de Al, Si y Sr, para el compuesto con 0.05 % Sr.

Adicionalmente se fabricaron muestras con 0.10 y 0.20 % de Sr, en estas se observó la regresión morfológica del Si eutéctico de formas globulares finas a formas globulares gruesas y algunas placas del Si eutéctico, así como la presencia de partículas poliédricas ricas en Sr en ambas muestras, microestructuras de estas dos muestras se presentan en las FIGURAS 12a y 12b. El DAS permaneció sin variaciones sensibles alcanzando un valor promedio de 19 y 19.5 μm respectivamente. El tamaño de grano mantuvo su morfología predominantemente equiaxial con valores entre 7 y 8 ASTM, similares a las muestras anteriores. En la muestra con 0.20 % de Sr se realizaron análisis puntuales de las fases presentes, los resultados de la composición química de cada una de ellas se presentan en la TABLA 16.



TABLA 16
Análisis promedio de las fases de la aleación matriz tratada con 0.20 % Sr

FASE	Composición química (% atm.)		
	Si	Al	Sr
Solución sólida $\alpha(\text{Al})$	0.5	99.5	---
Placas de Si del eutéctico	35	64	---
Intermetálico (fase poliédrica)	34	25	41

Finalmente se realizaron mapeos elementales de Al, Si y Sr en el caso de la muestra con 0.20 % Sr con el fin de corroborar la presencia de compuestos ricos en Sr, así como su distribución y ubicación. El mapeo de Al, Si y Sr se presenta en la **FIGURA 13a**. En esta se pueden apreciar pequeñas cantidades de compuestos ricos en Sr en forma de partículas poliédricas masivas, ubicadas en las regiones interdendríticas. La composición química de este compuestos es de 25 % atm. Al, 35 % atm. Si y 41 % atm. Sr, que da un compuesto de fórmula aproximada $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$, esto concuerda con los predichos por el diagrama de fases ternario Al-Si-Sr (Mondolfo L.I., 1978); sin embargo otros autores sugieren la precipitación de la fase $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{Sr}$ (Gruslezi J.E., 1990, Ganiev I.N., 1977). Los espectros correspondientes a la muestra con 0.20 % Sr se muestran en la **FIGURA 13c**.

Muestra con agitación y con 0.01 % Sr

Para el caso de la muestra sometida a una agitación de 1150 RPM. y tratada con 0.01 % de Sr, se pueden observar en la **FIGURA 14**, características microestructurales muy similares a la muestra con agitación y sin adición de Sr, es decir, se observa una red interdendrítica de fase primaria $\alpha(\text{Al})$, mientras que el eutéctico Al-Si se precipita en las regiones interdendríticas, la morfología del Si es una combinación de placas cortas con Si de morfología laminar. Esto significa que la agitación combinada con una adición baja de Sr no produce una eficaz modificación del Si de la fase eutéctica, esto puede comprobarse al comparar con la estructura de la aleación tratada con 0.02 % de Sr (**FIGURA 10b**), en la cual el Si eutéctico presenta una morfología fibrosa-globular típica de una aleación correctamente modificada por adición de Sr.



FIGURA 12. Microestructuras de la aleación Al-7Si con adición de (a) 0.10 % Sr, (b) con 0.20 % Sr . Observar la regresión morfológica del Si eutéctico y la cantidad de la fase rica en Sr, fase poliédrica.

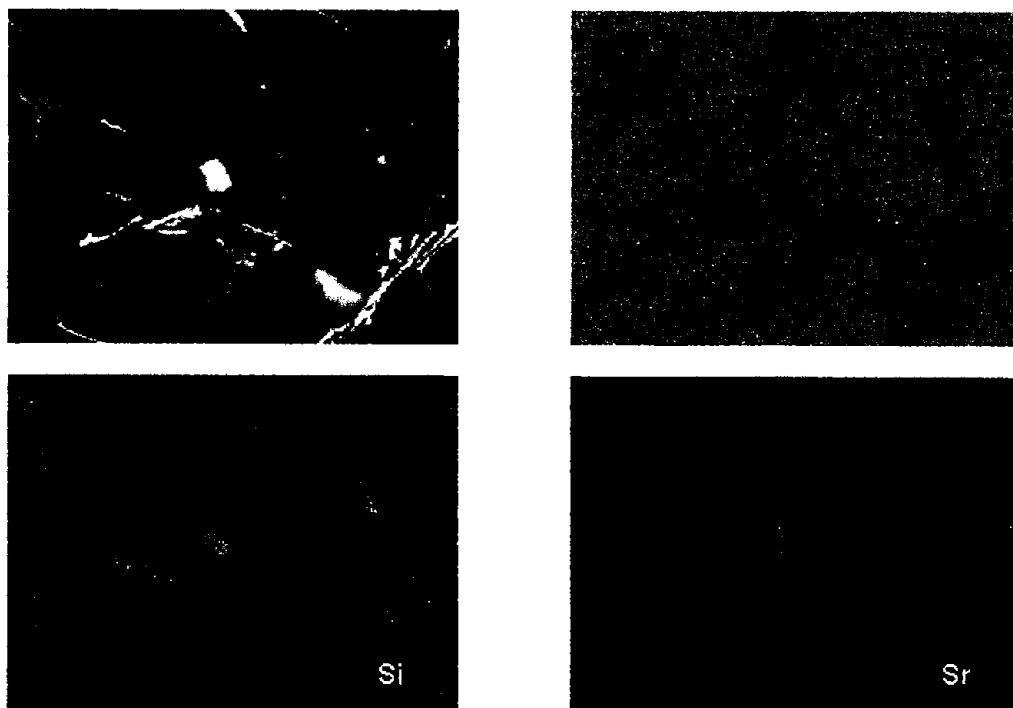
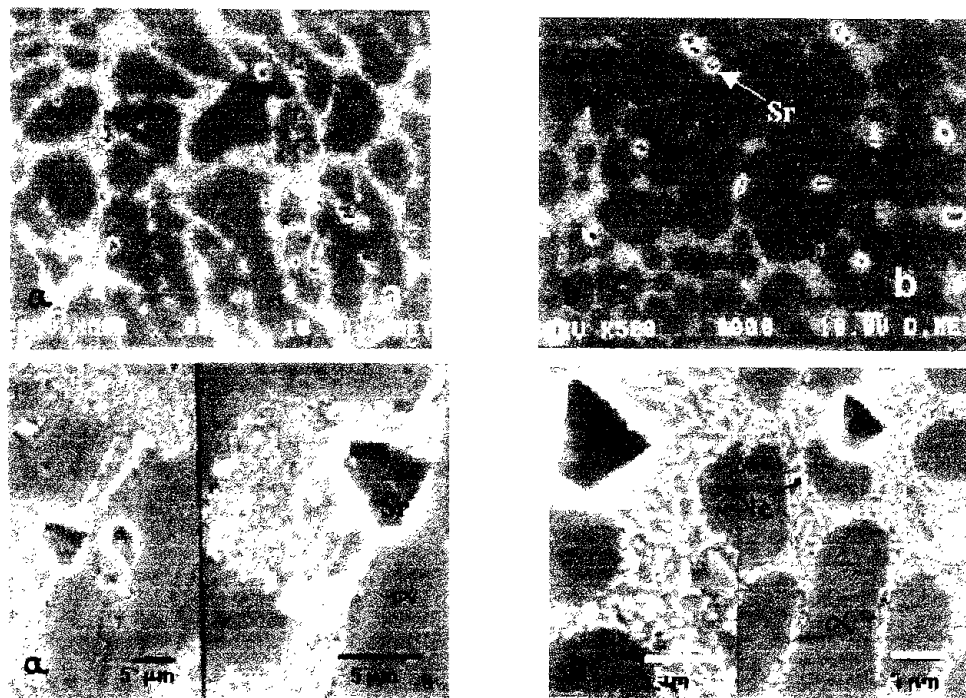


FIGURA 13a. Matriz con 0.10 % Sr, mapeo elemental de Al, Si y Sr.

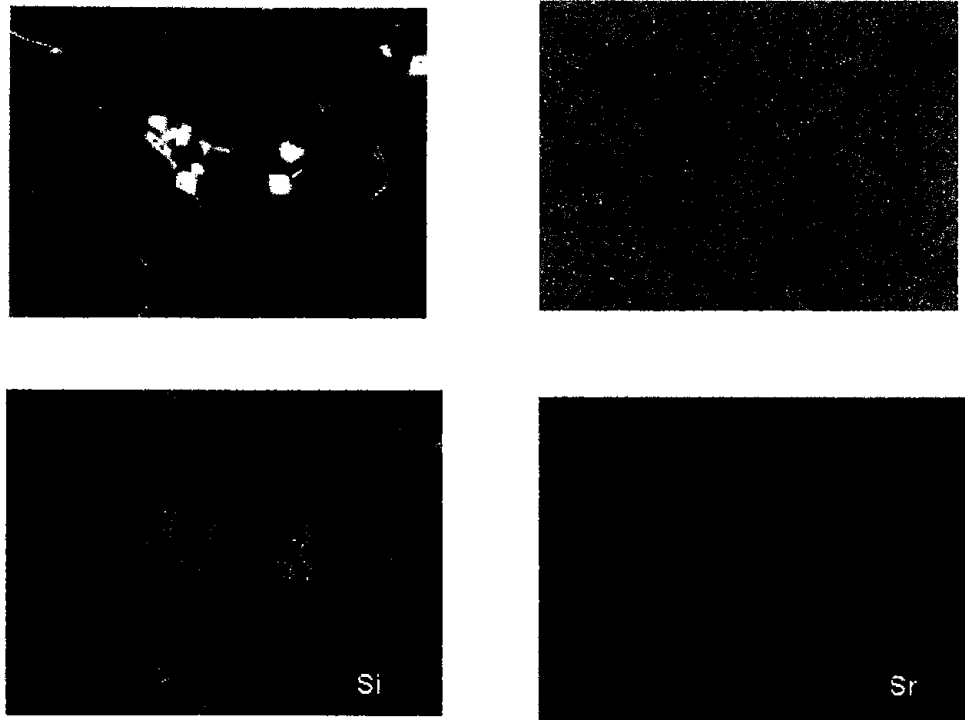


FIGURA 13b. Matriz con 0.20 % Sr, mapeo elemental de Al, Si y Sr.

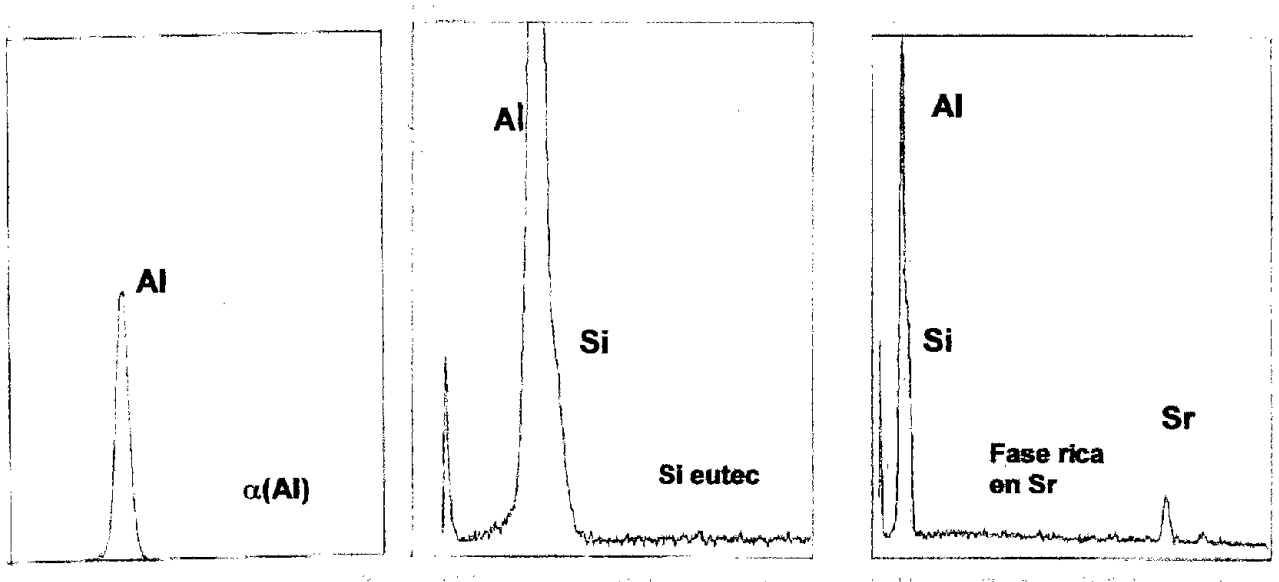


FIGURA 13c. Espectros obtenidos por EDS de las fases $\alpha(\text{Al})$, el Si_e y la fase rica en Sr.



FIGURA 14- Microestructura de la aleación Al-7Si con 0.01 % Sr y agitada a 1050 RPM.

En resumen, para todos los casos de las muestras sin reforzar con y sin agitación, con y sin Sr, el espaciamiento interdendrítico (DAS) es del mismo orden de magnitud, entre 18 a 21 μm , el orden de magnitud de estos valores concuerda con los reportados en la literatura por **Bercovici (Bercovici S., 1979)**. Sin embargo es difícil obtener valores iguales, ya que el DAS depende de condiciones particulares del experimento como son: temperatura de colada, tipo de molde, temperatura del molde, espesor de la pieza, es decir las variables que definen la velocidad de solidificación.

Para las muestras sin reforzar los estudios por MEB, definieron con mayor claridad la morfología del Si de la fase eutéctica, así como su evolución desde Si en forma de agujas y placas hasta estructuras de morfología globular fina que solo se resuelven a altos aumentos. La caracterización de las diferentes fases de estas muestras realizada con EDS y WDS, revelaron la presencia de los elementos típicos de las fases de esta aleación que son: el Al de la solución sólida $\alpha(\text{Al})$, del Si en el Si acicular de la fase eutéctica, así como la presencia de pequeñas cantidades de intermetálico del tipo Al_5FeSi y de la fase $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$, la cual solo se precipita en las matrices con 0.10 y 0.20 % Sr, esto concuerda con lo reportado en los estudios de **Tenekedjiev N., 1995** y de **Mondolfo, 1978**. La presencia y composición química de la fase rica en Sr se corroboró por microanálisis usando técnicas EDS. Para ambas muestras con 0.10 % Sr y con 0.20 % de Sr, también se observó la reversión de la morfología del Si globular a Si en forma de placas interconectadas, similar a la **FIGURA 12**, presentada en la parte 1 del capítulo 1. Finalmente la microdureza de las aleaciones sin reforzar con los diferentes niveles de tratamiento con Sr, presentó durezas que oscilan entre 88 y 91 HV, esto



significa que la presencia de Sr no contribuye a un significativo incremento en la dureza de las mismas. Los resultados se presentan en la TABLA 17.

TABLA 17

Microdureza Vickers para la matriz sin Sr y con diferentes contenidos de Sr.

Muestra	Matriz	M-0.01 Sr	M-0.02Sr	M-0.05Sr	M-0.10Sr	M-0.20Sr
Dureza(HV)	88	89	88	90	91	91

Obtención de matrices monolíticas con Mg.

Para el caso de las muestras de aleación monolítica Al-7Si con 1, 2 y 3 % de Mg estas se fabricaron de acuerdo a las siguientes condiciones. Al igual que en el caso anterior, se fundieron cargas de aproximadamente 1.5 Kg. en un horno eléctrico de resistencia con crisol de SiC, calentadas a una temperatura máxima de 760 °C. El Mg se adicionó en forma de elemento puro, envuelto en papel de aluminio, para reducir las pérdidas por oxidación. Justamente antes de colar la aleación líquida se desgasificó con gas Ar, finalmente se llenaron moldes metálicos, en los cuales también se obtuvieron muestras cilíndricas de 2.5 cm de diámetro por 25 cm de longitud, las que posteriormente, se prepararon para su análisis metalográfico.

Para la muestra con un contenido de 1.0 % de Mg en la aleación matriz A356, se presenta una estructura de tipo dendrítica, con el Si de la fase eutéctica más pequeño y parcialmente globular, así como la presencia de pequeñas cantidades de Mg_2Si , esto puede observarse en la FIGURA 15a obtenida por MO, mientras que en la FIGURA 15b se presenta la misma muestra obtenida por MEB, en la cual se aprecia con mayor claridad la morfología del Si en la fase eutéctica. En este caso, el nivel de porosidad fue 2 %, mientras que el espaciamiento interdendrítico promedio es del orden de 18 μm .

La caracterización de las fase por MEB mediante técnicas de microanálisis EDS y WDS arrojó los siguientes resultados, observar la TABLA 18.

TABLA 18

Composición química de las principales fases de la aleación Al-7Si-1Mg.

Fases	Composición química (% en peso)		
	Si	Al	Mg
Solución sólida $\alpha(Al)$	4	88	8
Placas de Si del eutéctico	32	62	6
Intermetálico rico en Mg	17	72	11

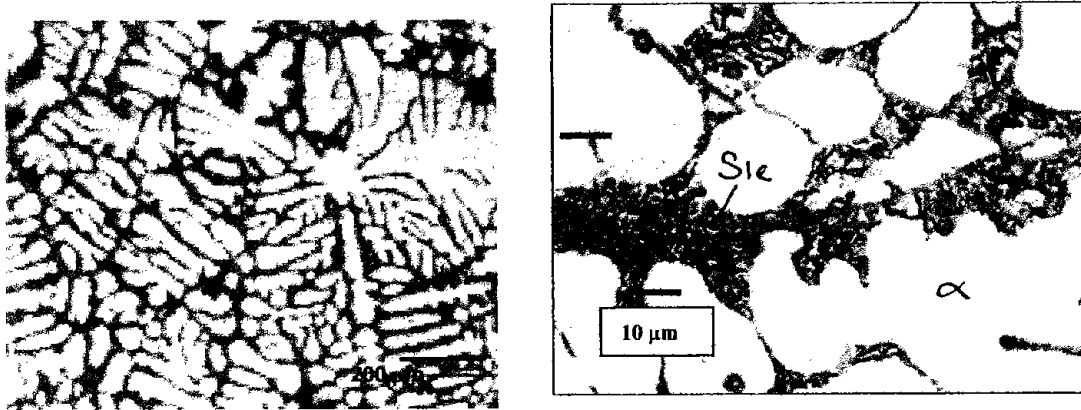


FIGURA 15. Microestructura de la aleación A356 con 1 % de Mg obtenida por MO, atacada con HF al 1 % vol., a baja y alta resolución.

Para la misma aleación pero con un **contenido de 2 % de Mg**, se aprecia con mayor claridad la presencia del intermetálico Mg_2Si , además de las fases convencionales $\alpha(Al)$ y el Si eutéctico. La **FIGURAS 16** presenta los mapeos elementales de Al, Si y Mg, así como la imagen obtenida por electrones retrodispersado (BSE).

Finalmente para la misma matriz pero con un **contenido de 3 % de Mg**, se observó un incremento de la fase con morfología tipo “scrip chino”, característica de la fase rica en Mg, el Si eutéctico es parcialmente globular, pero no alcanza el nivel de fineza producido por la adición de Sr, la imagen de la microestructura obtenida por BSE, así como los mapeos elementales de Al, Si y Mg obtenidos por WDS se presentan en la **FIGURA 17**. Composiciones químicas obtenidas por EDS fueron similares a las de la muestra con 1 y 2 % de Mg . Las evaluaciones realizadas para las aleaciones, concuerdan con las predichas en base al diagrama de fases Al-Si-Mg (Murria J.L.,1986), así como el de algunos autores como Gruzleski J.E., 1990.

Obtención de matrices monolíticas con Na.

Para estas muestra al igual que en los casos anteriores, se fundieron cargas de aproximadamente 1.5 Kg. en un horno eléctrico de resistencia con crisol de SiC, sobrecalentadas a 760 °C. El Na se adicionó en forma de una sal base NaF, envuelto en papel de aluminio, para reducir las pérdidas por oxidación, también se desgasifico con Ar, para finalmente llenar los correspondientes moldes metálicos, en los cuales se obtuvieron muestras cilíndricas de dimensiones similares a los casos anteriores, las que posteriormente se prepararon para análisis metalográfico.

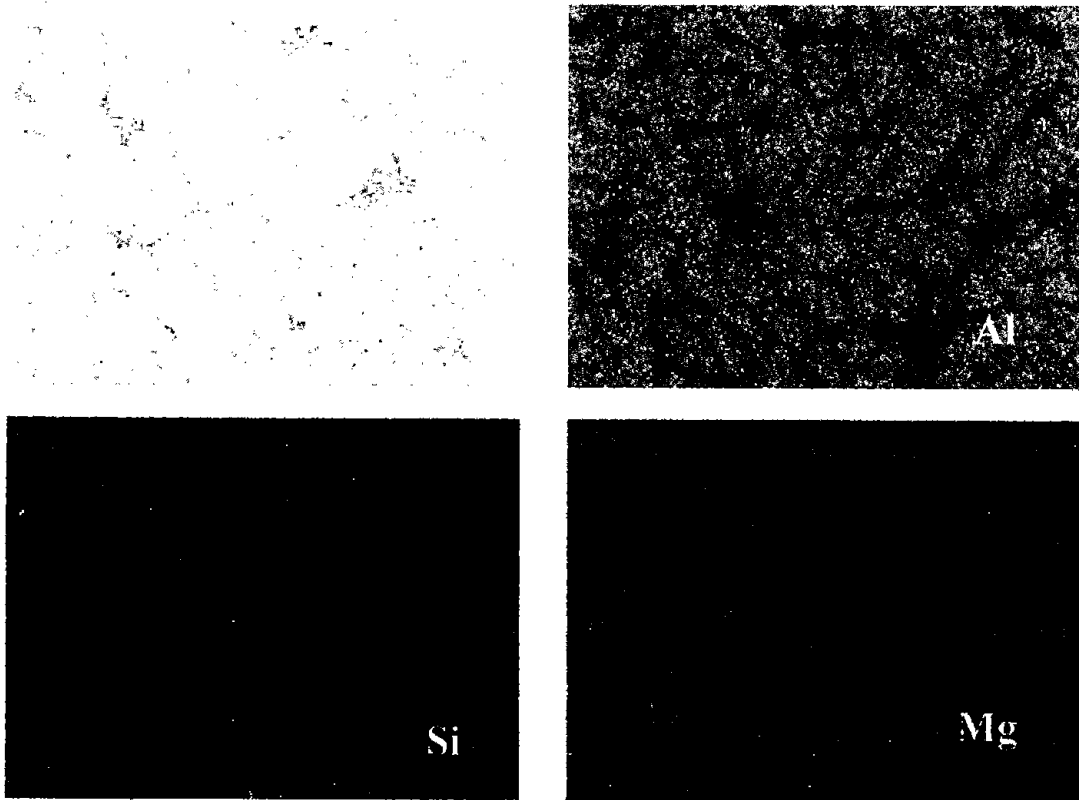


FIGURA 16. Microestructura de la aleación A356 con 2 % de Mg obtenida por BSE y mapeos elementales de Al, Si y Mg.

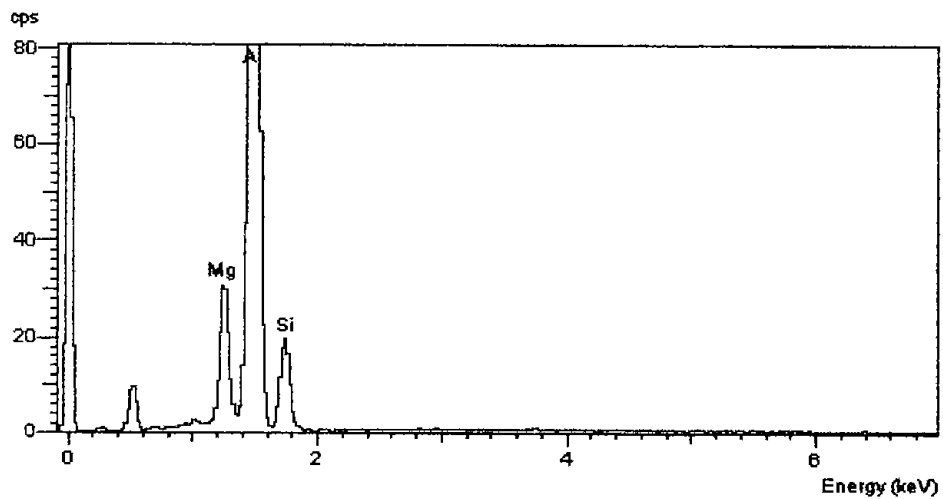


FIGURA 16b. Espectro de la fase rica en Mg.

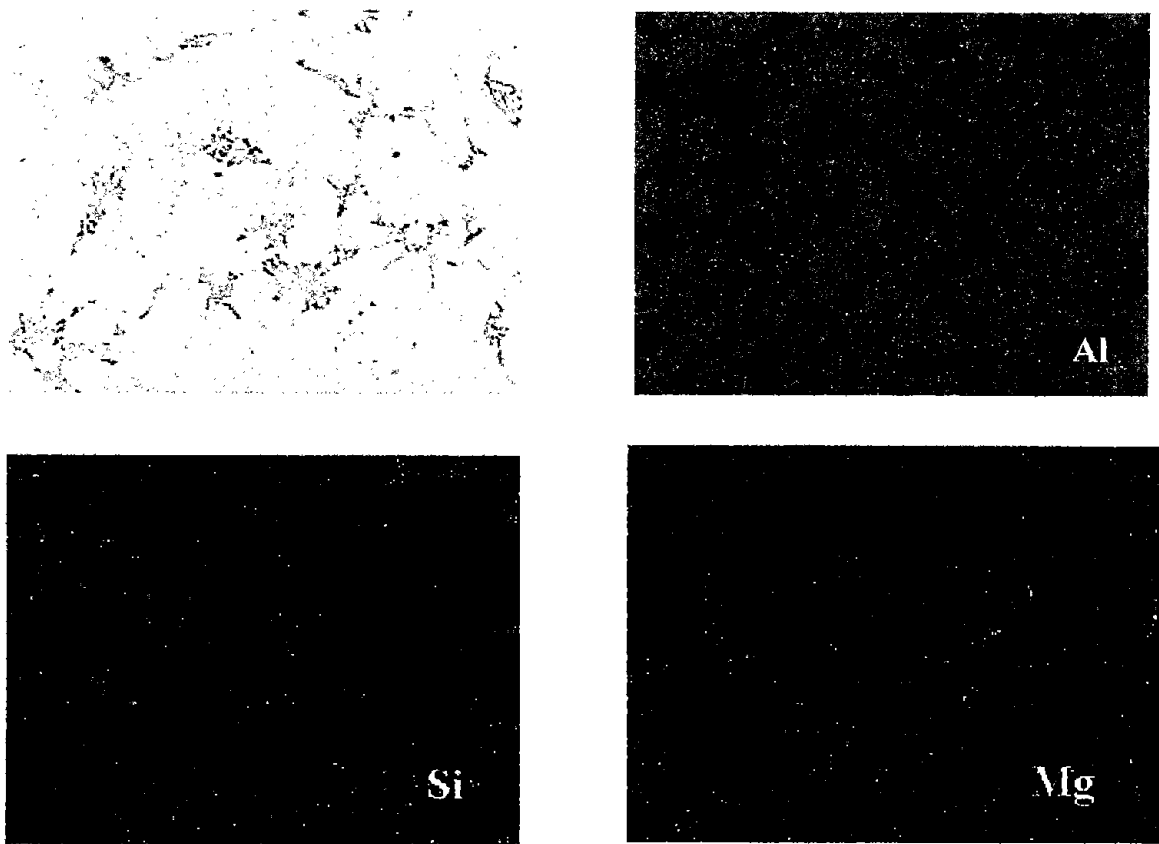


FIGURA 17. Microestructura de la aleación A356 con 3 % de Mg obtenida por BSE y mapeos elementales de Al, Si y Mg.

Con el objeto de determinar la cantidad necesaria de sal de sodio para obtener una adecuada morfología globular-fibrosa (nivel 5 marcado en patrón de nivel de modificación), se obtuvieron muestras tratadas con las siguientes cantidades de sal: 0.40, 0.50, 0.60, 0.70 y 0.80 % en peso de sal. Estructuras correctamente modificadas (nivel 5), se obtuvieron con adiciones de sal entre el 0.5 y 0.7 %. La microestructura obtenida con 0.60 % de sal adicionada y obtenida por MO se presenta en la **FIGURA 18a**. En esta se observó una estructura dendrítica perfectamente delineada por una red entre la solución sólida $\alpha(\text{Al})$ y la fase eutéctica Al-Si, se puede observar la fineza del Si globular de la fase eutéctica, esto crea un efecto aparente del incremento de la fase $\alpha(\text{Al})$, sin embargo las proporciones entre ésta y el eutéctico son las mismas. La misma **FIGURA 18b**, presenta la imagen obtenida mediante MEB, en esta se puede observar el efecto del sodio sobre la morfología del Si de la fase eutéctica, la cual ahora es fibrosa y fina. La porosidad es del orden de 5 %, mientras que el DAS promedio fue de 18 μm .

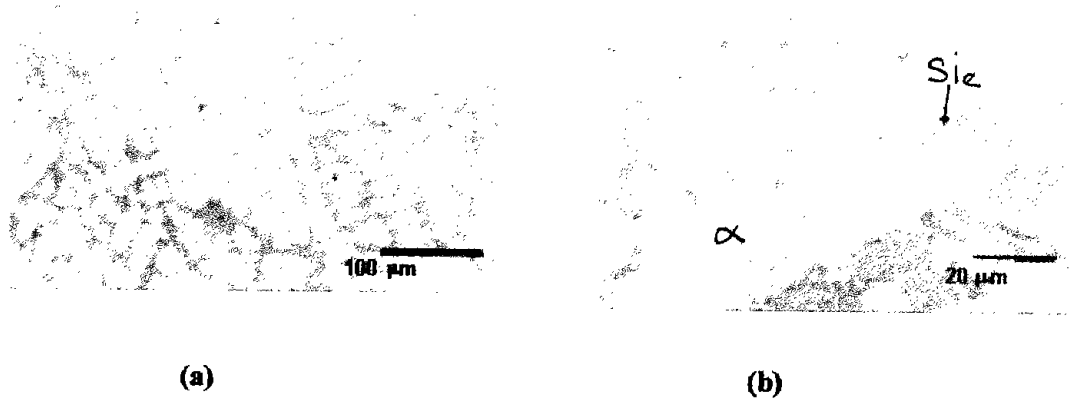


FIGURA 18. Microestructura de la aleación A356 obtenida por MO, tratada con 0.60 % de sal, observar la forma del Si eutéctico con morfología globular, (a) a baja resolución y (b) a alta resolución.

La macroestructura presenta un tamaño de macrograno promedio ASTM 7, es decir la adición de modificador no afectó esta característica macroestructural, observar la **FIGURA 18c**. Finalmente la **FIGURA 18d** muestra los mapeos elementales de Al, Si y Na, con el objeto de ubicar el Na en la matriz.

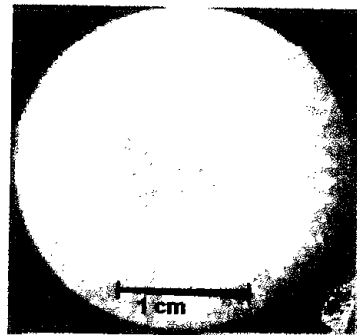


FIGURA 18c. Macroestructura de la matriz tratada con 0.60 % de sal base Na

Los resultados obtenidos para esta muestra concuerdan con los efectos producidos por presencia de Na reportado por algunos autores (Bercovici S., 1979; Gruslezki J.E., 1990; Apelian D., 1984; Garat M., 1992; Kisseling R.J., 1963)

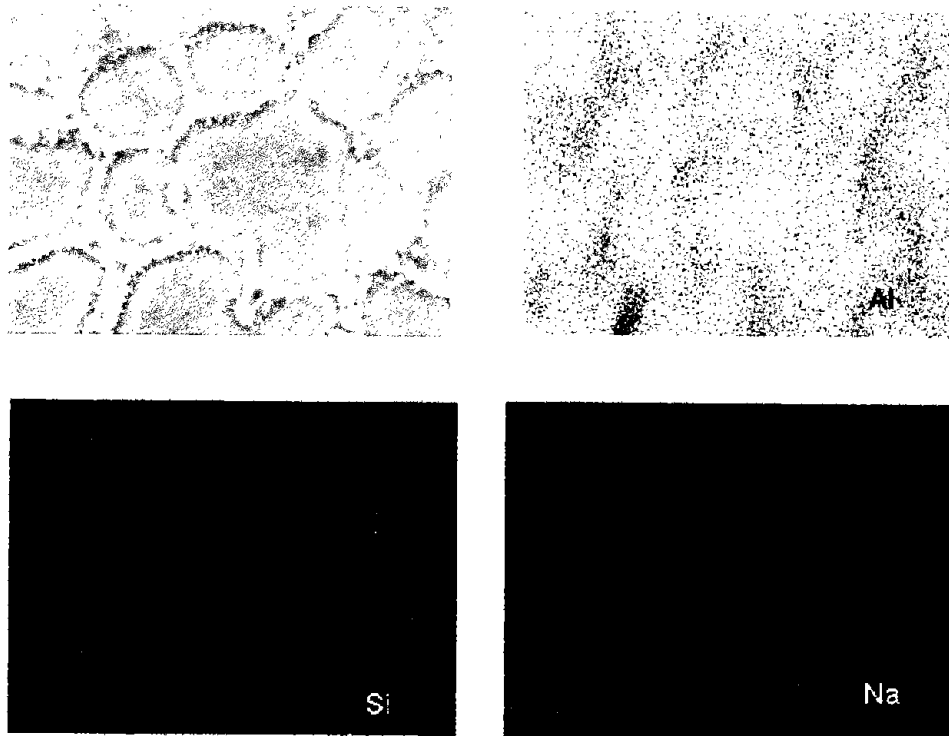


FIGURA 18d. Matriz con 0.60 % Na, imagen obtenida por BSE y mapeos elementales de Al, Si y Na.

Obtención de matrices monolíticas con Ti

Con la finalidad de establecer la relación entre tamaño de grano-cantidad de titanio-tipo de agente refinante, la matriz monolítica fue sometida a la adición de diferentes niveles de Ti, con los tres materiales mencionados con anterioridad, es decir: sal de K_2TiF_6 , aleación maestra binaria Al-6Ti y aleación maestra ternaria Al-5Ti-1B.

Las condiciones experimentales de tratamiento fueron muy similares para los tres materiales utilizados, de acuerdo a lo siguiente: temperatura máxima de trabajo del metal fundido 750 °C, temperatura de tratamiento de adición de Ti fue de 730 °C, la adición del Ti se realizó mediante la inmersión de una campana la cual contenía el refinador, con posterior agitación manual para la incorporación y distribución del mismo en el baño de metal líquido. Se siguió de una desgasificación con gas Ar, para finalmente llenar los moldes metálicos, mediante el cual se obtenían muestras de 2.5 cm. de diámetro por 25 cm. de longitud. Las muestras fueron preparadas metalográficamente, en las cuales se evaluó principalmente el tamaño de macrograno de acuerdo a la norma ASTM E91-51T.

Los resultados de estas pruebas se tabulan en las **TABLAS 19, 20 y 21.**



TABLA 19
Relación entre el tratamiento con sal de K_2TiF_6 y el tamaño de grano ASTM

% de Ti adicionado	0.15	0.25
Tamaño de grano ASTM (diámetro)	13 (0.04 cm)	16 (0.016 cm)

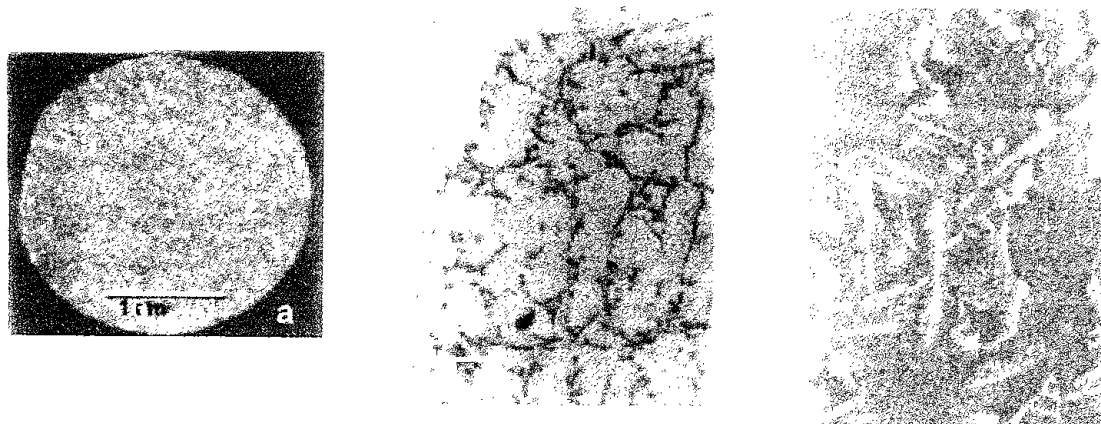
TABLA 20
Relación entre el tratamiento con aleación maestra Al-6%Ti y el tamaño de grano ASTM

% de Ti adicionado	0.15	0.25
Tamaño de grano ASTM (diámetro)	11 (0.08 cm)	15 (0.02 cm)

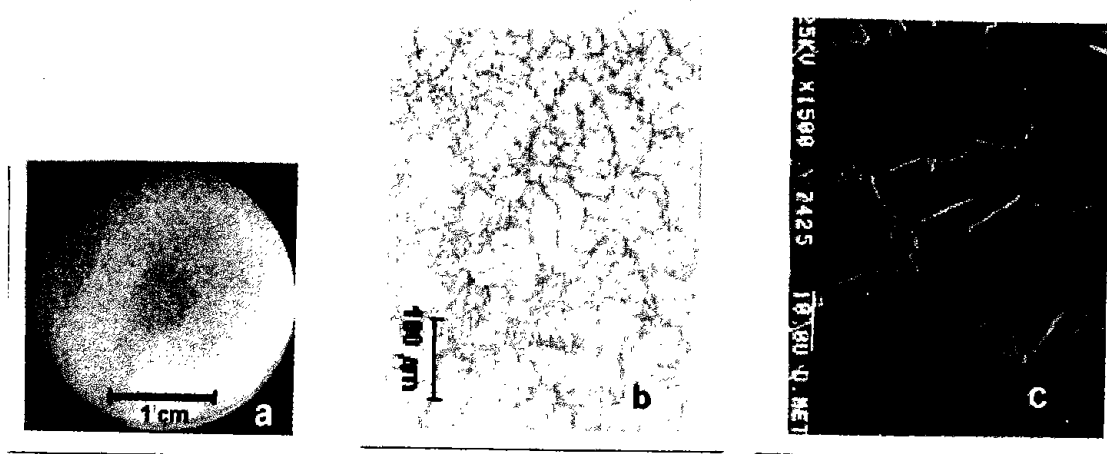
TABLA 21
Relación entre el tratamiento con aleación maestra Al-5%Ti-1%B y el tamaño de grano ASTM

% de Ti adicionado	0.01	0.05	0.10	0.15
Tamaño de grano ASTM (diámetro)	8.5 (0.19 cm)	8.5 (0.19 cm)	9 (0.16 cm)	11 (0.08 cm)

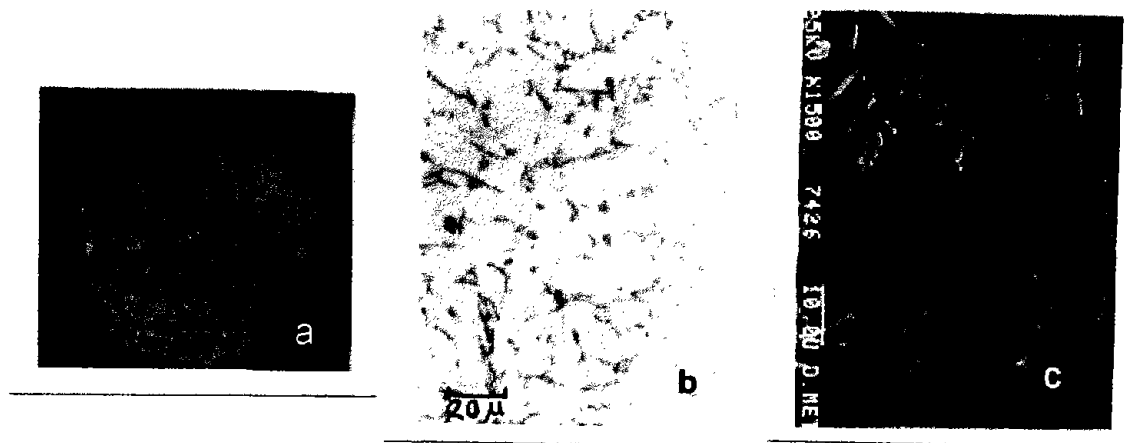
De las tablas anteriores puede observarse que las cantidades experimentales más adecuadas para obtener tamaño de grano fino iguales o mayor a 11 ASTM, que es el tamaño más adecuado para mejorar la calidad macroestructural de las aleaciones coladas Al-Si, (Tandel P.A., 1993; Jonson M., 1993; Kori S.A., 2000; Spittle J.A., 1999), fueron los siguientes, para el caso de la sal K_2TiF_6 fue de 0.15% de Ti, para la aleación maestra Al-6%Ti fue de 0.25% de Ti y para la aleación maestra Al-5%Ti/1%B fue de 0.15% de Ti, lo cual fija el boro en 0.03%. Estas cantidades fueron aplicadas posteriormente al tratamiento con Ti del composito bajo estudio. Los resultados de la macroestructura correctamente refinadas obtenidas para cada material, así como sus microestructuras y los mapeos elementales de Ti correspondientes, se presentan en las FIGURAS 19, 20 y 21.



FIGURAS 19. Muestra con 0.15 % Ti en forma de sal de K_2TiF_6 (a) macroestructura (b) microestructura y (c) mapeo elemental de Ti.



FIGURAS 20. Muestra con 0.25 % Ti tratada con aleación maestra binaria Al-6Ti (a) macroestructura, (b) microestructura y (c) mapeo elemental de Ti.



FIGURAS 21. Muestra con 0.15 % Ti tratada con aleación maestra ternaria Al-5Ti-1B (a) macroestructura, (b) microestructura y (c) mapeo elemental de Ti.

En relación al espaciamiento interdendrítico DAS y la morfología del Si eutéctico los resultados más importantes se resumen en la TABLA 22.

De la tabla 22 se puede deducir que el tratamiento de refinación de grano de la aleación matriz sin reforzar, con los distintos materiales refinantes, no provoca cambio morfológico alguno del Si eutéctico, tampoco el DAS se ve afectado. Finalmente las características estructurales más importantes provocadas por la adición de los aleantes bajo estudio se resumen en la TABLA 23.



TABLA 22

Evaluación microestructural de la aleación matriz, con el mejor nivel de Ti para la refinación.

Refinador	% de Ti adicionado	DAS (μm)	Nivel de modificación
K_2TiF_6	0.15	19	1 (deficiente)
Al-6Ti	0.25	22	1 (deficiente)
Al-5Ti-1B	0.15	21	1 (deficiente)

TABLA 23

Características microestructurales principales de la aleación Al-7Si experimentales.

Condición	CARACTERÍSTICAS MICROESTRUCTURALES
De colada	Presencia de placas aciculares de Si eutéctico, desde el punto de vista macroestructura presencia dominante de granos columnares. Figuras 4 a 7
De colada con agitación	Ligera fragmentación del Si eutéctico, desde el punto de vista macroestructura se promueve la magnitud de la zona columnar. Figuras 8a y 9.
Con Sr	Presencia de una elevada globulización del Si eutéctico, con niveles de 0.020 % Sr. No hay efecto sobre el tamaño de grano y el DAS. Figuras 10 a, 10b, 11 a.
De colada con agitación y 0.010 Sr	Fragmentación y muy ligero cambio morfológico del Si eutéctico. Afinación del grano columnar. Figura 14
Con Mg	Globulización parcial del Si eutéctico, presencia de fases ricas en Mg como Mg_2Si y AlMg_2O_4 . Figuras 15 a 17
Con sal base Na	Presencia de una elevada globulización del Si eutéctico con la adición de 0.60 % de sal base Na. No hay efecto sobre la macroestructura. Figura 18 a, b, c
Con Ti	Presencia de granos finos y equiaxiales con 0.15 % de Ti adicionado como sal de K_2TiF_6 , 0.25 % Ti con aleación maestra Al-5Ti y 0.15 Ti-0.03B con aleación maestra Al-5Ti-1B. No hay efecto sobre la morfología del Si eutéctico y el DAS. Figuras 19 a 21.

5. Fabricación de materiales reforzados (compositos)

Condiciones de fabricación del composito Al-Si-X/SiCp por el Método del Vórtice

De acuerdo a la revisión bibliográfica realizada (Banerji A, 1983; Rana F, 1983), se construyó el equipo para la fabricación de compositos por el Método del Vórtice y se definieron las condiciones operativas para alcanzar una incorporación consistente del cerámico en la matriz, de tal forma que se pudieran fabricar los compositos para este estudio. Las variables documentadas se clasificaron en tres grupo (a) las variables operativas del proceso, (b) las variables dependientes del cerámico reforzante y (c) las variables dependientes de la matriz. Estas se presentan a continuación,



una vez analizadas estas variables y trasladadas a las condiciones particulares de fabricación de compositos Al-7Si-X/SiCp, se fijaron los siguientes parámetros:

(a) Variables operativas o de proceso:

- Temperatura del baño metálico: entre 760 y 780 °C.
- Velocidad de agitación: 1050 RPM \pm 25
- Tiempo de incorporación: 6-8 min.
- Tiempo de agitación : de 4 a 6 minutos después de terminada la adición de cerámico.
- Temperatura de colada : entre 740 y 780 °C.
- Tipo de molde: metálico de acero.
- Condiciones de tratamiento del metal líquido: desgasificación con argón a un flujo de 1.5 lt./min.
- Diseño de la flecha de agitación: de tres aspas planas, cuyas dimensiones son función del tamaño del crisol.

(b) Variables del cerámico reforzante .

- Tamaño de partícula: 38 μ m promedio.
- Forma de las partículas: angular.
- Volumen de SiC adicionado: 10 % en volumen.
- Tipo de SiC: estructura tipo β .
- Temperatura de precalentamiento del cerámico: 400 a 450 °C.

(c) Variables de la matriz

- Elementos aleantes: sin adición , con adición de Sr, con adición de Mg, con adición de Na y con adición de Ti.
- Composición química de la aleación matriz: constante de acuerdo a la composición química obtenida por EEA y EAA.

Descripción del equipo

El equipo utilizado para la elaboración de compositos se muestra en la FIGURA 22 y está formado por las siguientes partes.

Sistema de Fusión.

Consta de un horno eléctrico de resistencia, dentro del cual se introduce un crisol de SiC con capacidad máxima al 90 % de 3 Kg. de aluminio, se pueden fundir cargas hasta de 1.2 Kg. de



composito. el horno está provisto de un controlador de temperaturas programable marca Thermoelectronic con un intervalo de control de 200 a 1200 °C.

Sistema de agitación.

Consta de un motor de 1/2 HP, con velocidad de rotación variable en la flecha y ajustable por medio de un tornillo de cuerda fina colocado en el botón de encendido, la velocidad de rotación se midió mediante un tacómetro digital de haz luminoso, a fin de fijar la velocidad de rotación del agitador y evitar variaciones de la misma. La flecha es de acero bajo carbono, recubierta con fibra cerámica moldeable y luego con una pintura refractaria a base de Zr, con un espesor total aproximado de 1.5 mm.. con el objeto de evitar la disolución de la misma. Esta flecha tiene tres aspas de forma trapezoidal colocadas equidistantemente en el vástago de la flecha. El diseño del sistema de agitación, es decir la de flecha, se realizó a partir de las sugerencias dadas por **Zwietering (1990)** para mantener una suspensión total de partículas en un medio agitado, mediante lo cual se determinaron: las dimensiones, posición y geometría de las aspas, la relación que sugiere para el diseño es la siguiente:

$$n = \frac{s^{0.1} x^{0.2} (g\Delta\rho / \nu)^{0.45} B^{0.13}}{D^{0.25}}$$

donde: $s = k(T/D)^2$

n = mínima velocidad de agitación

s = factor adimensional

x = tamaño de partícula (μm)

g = aceleración de la gravedad (9.81 m/s^2)

$\Delta\rho = \rho_s - \rho_l$

ν = viscosidad del aluminio ($7.4 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$)

B = fracción de sólido

D = diámetro del aspa (m)

ρ_s = densidad del sólido

ρ_l = densidad del líquido

Para mayor referencia sobre el diseño final de las dimensiones de la flecha, consultar la referencia original Rana I. (June 1983).

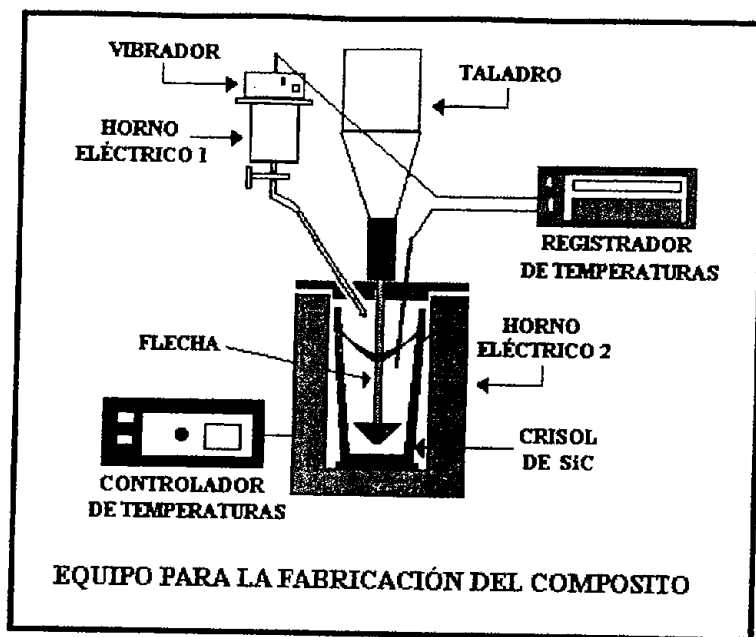


FIGURA 22. Esquema del equipo utilizado para la fabricación de composites

Sistema de dosificación del SiC.

El sistema de dosificación consistió de una tolva en la cual se depositaba el SiC, la tolva tiene un sistema de calentamiento conformado por una resistencia eléctrica cilíndrica, con la cual es posible precalentar el SiC a la temperatura de trabajo deseada, la cual podía controlarse en un intervalo de 200 a 1200°C por medio de un controlador digital programable. Adicionalmente la tolva estaba unida a un sistema de vibración, el cual evita que el SiC precalentado bloquee en el ducto de alimentación que conduce al baño metálico. Finalmente la velocidad de dosificación de SiC, se controlaba mediante una llave de paso, para asegurar el mismo tiempo de adición del cerámico al baño metálico en todas las pruebas.

Sistema de monitoreo.

El sistema de monitoreo se integró por un registrador de temperaturas multipunto de 15 canales con indicador digital de marca Leds Nortrup de modelo Speedomax 2000, con el cual se monitoreaba la temperatura de precalentamiento del SiC, la temperatura real del baño metálico, así mismo se hacía un seguimiento de las variaciones de temperatura en el baño metálico durante la adición e incorporación del cerámico reforzante.



Fabricación de compositos Al-Si/10 % en vol. SiCp, sin adición de agentes humectantes

La elaboración de todos los compositos se realizó, en el equipo presentado en la FIGURA 22, de acuerdo a la metodología siguiente:

1. Balance de carga para determinar la cantidad en % en volumen de aluminio y de SiC
2. Pesaje y preparación de la carga de aluminio y del cerámico.
3. Fusión de la carga metálica y estabilización del baño metálico en 760-780 °C
4. Pre calentamiento del SiC hasta estabilización a una temperatura de 400-450 °C.
5. Adición del SiC pre calentado al baño de aluminio, previo inicio de la agitación del baño a una velocidad de 1050±25 rpm.
6. Agitación del baño durante toda la etapa de adición del SiC.
7. Terminada la adición de SiC, agitación adicional por un lapso de 2 a 3 minutos, con el objeto de evitar el asentamiento del cerámico y lograr la dispersión en la matriz de aluminio líquido.
8. Desgasificación con gas Ar, durante 1 a 2 min.
9. Llenado de los moldes metálicos.

Fabricación de compositos con adición de aleantes (agentes humectantes).

Los pasos adicionales realizados, para la fabricación de los compositos en los casos particulares en los cuales se adicionaron los aleantes estipulados fueron los siguientes:

- a) Adición del aleante correspondiente, previo a la adición del reforzante, para los casos de adición de Mg, Al-10Sr, maestra Al-6Ti y maestra Al5Ti-1B. En el caso de las sales base Na y sales base Ti, estas se adicionaron simultáneamente con el SiC.
- b) Agitación del baño metálico del sistema matriz líquida-cerámico reforzante-aleante, durante toda la etapa de adición del cerámico.
- c) Desgasificación con gas Ar, durante 1 a 2 min.
- d) Limpieza de escoria (descorificado) y llenado de los moldes .

Llenado de los molde metálicos con composito.

Después de la fabricación de los compositos, se procedió a llenar los moldes metálicos, como los mostrados en la FIGURA 23, obteniéndose muestras cilíndricas de 2.5 cm. de diámetro por 25 cm. de longitud. En cada muestra se realizaron dos cortes transversales, uno a 2 cm. de la parte superior de la pieza y otra a 2 cm. de la parte inferior de la pieza. En las dos muestras se



realizaron estudios de distribución e incorporación de partículas de SiC, así como los análisis metalográficos correspondientes.

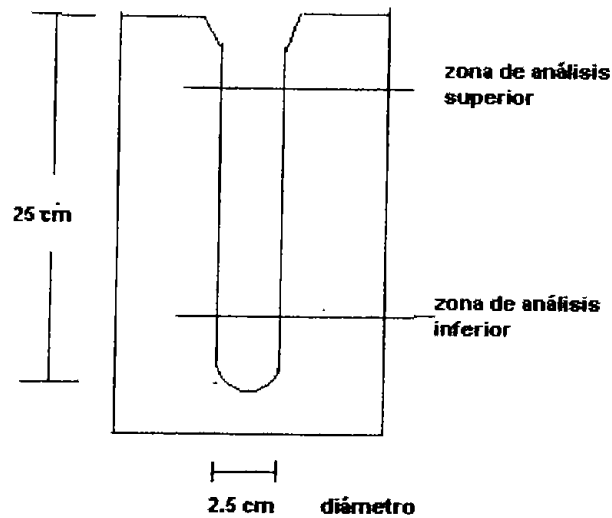


FIGURA 23. Esquema del molde permanente, indicando las secciones de corte para análisis metalográfico.

Los resultados obtenidos de dicha caracterización, así como su análisis y discusión se presentan en el capítulo siguiente de este trabajo.



BIBLIOGRAFÍA.

- Apelian D., G.K. Sigworth, K.R. Whaler, Assesment of Grain Refinement andd Modification of Al-Si Foundry Alloys by Thermal Analysis, AFS Trans.(84-161)297-307
- Bercovici S., Controle des Structures des Solidification et des Propriertes des Alliages Al-Si, Revue de l'Aluminium, (Feb. 1979)85
- Banerji A, Surappa M.K., Rohatgi P.K., Cast Alumninium Alloys Containing Dispersion of Circón Particles, Metallurgical Transaction B, V. 14B (June 1983)273.
- Ganiev I.N., Vakhobov, Dzhuaev T.D., Phase Diagrams of the Al-Si-Sr System, Russian Metallurgy, V. 4, (1977) 175-179
- Garat M., G. Laslaz, S. Jacob, P. Meyer, State of the Art Use of Sb, Na and Sr Modified Al-Si Casting Alloys, AFS Trans. V. 100 (92-146)V.91 (1992)821-832
- Gruslezki J.E., B.M. Closset, The Treatment of Liquid Al-Si Alloys, AFS (1990)
- Johnson Mats, Kori S.A, On the mechanism of grain refinement of Aluminum after addition of Ti and B, Ligth Metals (1993)769
- Kanicki D.P., W. Rasmussen, Processing Molten Aluminium, Part 1: Understanding Silicon Modification, Modern Casting, 2 (1990)55
- Kisseling R.J., J.F. Wallace, Refinement of Al-Si Alloys, Foundry (1963) V.91, 74-99.
- Mondolfo L.I. Aluminium Alloys, Structure and Properties, Butterworths, London (1978)
- Murria J.L., L.H. Bennet, Binary Alloy Phase Diagrams, ASM Metals Park Oh, V.1 y 2, (1986)
- Murty B.S., M. Chakraborty, Development of an efficient grain refiner for Al-7Si alloy and its modification with Sr, Mat. Sci. and Eng. A , 280, (1), (15 Mar 2000)56-8
- Rana I., Metal. Trans. B, 14B (June 1983), p. 273.283.
- Sukumara K. Et al, The effect of Mg additions on the structure and properties of Al-7Si-10SiCp composites, Journal of Materials Science 30 (1995) 1469-1472
- Tandel P.A., G. Halvorsen, L. Arnberg, Grain refinement of hipoeutectic Al-Si alloys by addition of B containing Si metal, Ligth Metals (1993) 783,
- Tenekedjiev N., H. Mulazimoglu, B. Closset, J. Gruzleski, Microstructure and Thermal Analysis of Strontium Treared Al-Si Alloys, AFS (1995).



- Terence Allen, Particle Size Measurement, Fourth Edit. , Chapman and Holl 1990, p. 129
- Spittle J.A., J.M. Keeble, The grain refinement of Al7Si alloys with boron containing refiners, Ligth Metals (March 1999)673-677
- Rana I., Metal. Trans. B, 14B (June 1983) 273.283.



PARTE III. RESULTADOS, DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

CAPITULO I. Caracterización de compositos.

Contenido

1. Composito Al-7Si-10 % en vol. SiCp	pag. 1
2. Composito Al-7Si-10 % en vol. SiCp con magnesio	9
3. Composito Al-7Si-10 % en vol. SiCp con sodio	19
4. Composito Al-7Si-10 % en vol. SiCp con estroncio	22
5. Composito Al-7Si-10 % en vol. SiCp con titanio	47
Bibliografía	64
Anexos	68

Introducción

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización de los compositos obtenidos en el desarrollo experimental, los cuales son analizados desde los puntos de vista de microscopia óptica (MO); microscopia electrónica de barrido (MEB) complementado con técnicas de microanálisis (EDS y WDS); análisis puntual, barrido lineal y/o mapeo elemental; estudio con rayos X y microdureza de la matriz. Se hace una evaluación en relación a la cantidad y distribución de partículas de SiC en la matriz, así como los cambios en la macroestructura y microestructura provocados por la interacción entre el elemento adicionado y el refuerzo cerámico. Los resultados son analizados, discutidos y comparados contra las matrices monolíticas afines a cada uno de ellos, con el composito de referencia Al-7Si-10 % vol. SiC y entre ellos. Finalmente se trata de explicar los cambios en las características microestructurales basados en fenómenos de solidificación del material compuesto, relacionado con el efecto e interacción con los elementos adicionados.

1. Caracterización del composito Al-7Si/ 10 %vol. SiCp

Esta primera muestra en conjunto con las aleaciones monolíticas, sirven como base para estimar el efecto de la presencia de las partículas de SiC sobre la microestructura original de la matriz, además ser punto de comparación con las microestructuras obtenidas para los compositos que contienen los elementos bajo estudio en diferentes concentraciones.

El análisis realizado por **metalografía óptica** de este composito reveló desde el punto de vista de partículas en la matriz lo siguiente, una **baja incorporación de partículas de SiC** del orden de **43.5 partículas/mm²**, con una **distribución no uniforme** en la matriz. También se tiene la presencia de



conglomerados de partículas de SiC, característica indeseable en compositos colados y problema que se presenta comúnmente en ellos (Bayumi M.A., 1998; Fazal U.R., 1994). Como ya se definió en este estudio se considerará que un conglomerado es la unión de varias partículas de SiC en el mismo sitio, a las cuales se asocia generalmente porosidad o huecos o falta de material. La cantidad de conglomerados en esta muestra fue de $26.7/\text{mm}^2$, mientras que la distancia promedio entre partículas fue de $54 \mu\text{m}$. La distribución macroscópica del SiC se puede observar en la FIGURA 1.

Esta distribución no uniforme se explica en base al rechazo de partículas por la fase primaria $\alpha(\text{Al})$ que es la primera en solidificar, la falta de humectabilidad no permite la nucleación heterogénea de esta fase sobre las partículas de SiC. Debido a lo anterior, las partículas de SiC que son empujadas por el frente de solidificación provoca que estas sean rodeadas por el último líquido residual rico en Si confinándolas en estas regiones, en donde son rodeadas por la fase eutéctica Al-Si después de la solidificación. Cuando grupos de partículas (conglomerados) son empujadas, el metal líquido con una temperatura cercana a la eutéctica ($577 \text{ }^\circ\text{C}$) no alcanza a fluir entre dichas partículas, provocando la falta de material que origina los huecos asociados a los conglomerados. Los huecos observados indican que el SiC no está totalmente en contacto o adherido con la matriz, por lo que pueden desprenderse con facilidad, provocando una disminución de la calidad del composito colado. Lo anterior sugiere establecer un control más eficiente sobre el fenómeno de solidificación y las condiciones de humectación cerámico-metal líquido de forma tal que estos problemas microestructurales sean reducidos o eliminados, tema que compete al objetivo de esta tesis.

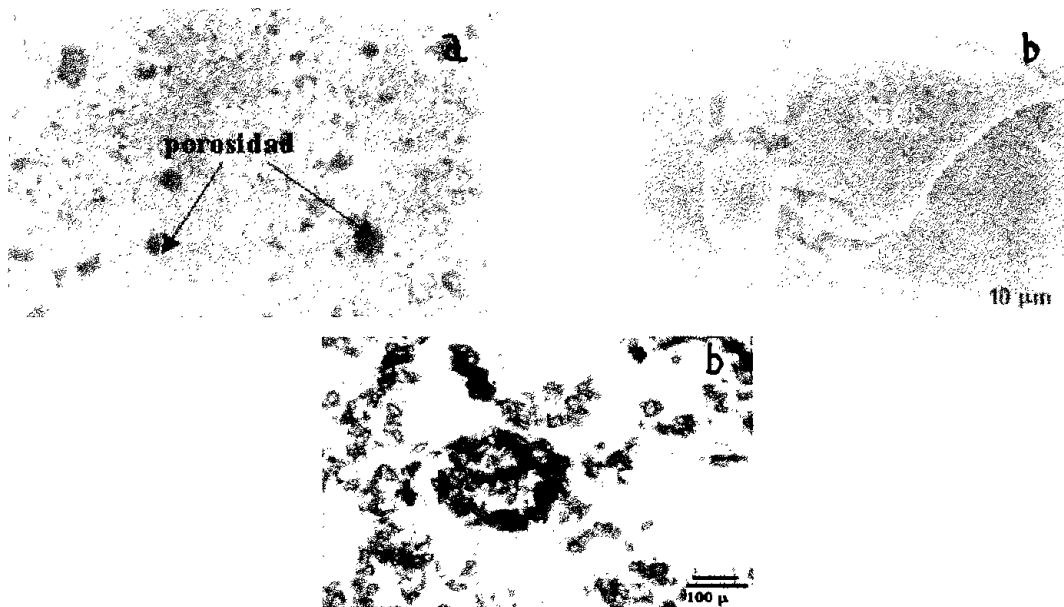


FIGURA 1. Composito de referencia Al-7Si-10 % vol. SiCp, (a) distribución del SiC en la matriz, (b) detalle de la microestructura y presencia de conglomerados y anillos en la matriz.



En relación a las características morfológicas del Si eutéctico de la matriz, se observaron regiones en las cuales este presentó una morfología parcialmente globular, especialmente en las regiones interdendríticas en donde hay una aparente nucleación del Si sobre el SiC, esto se observa en la FIGURA 2a. Sin embargo, también se presentan zonas en las cuales el Si eutéctico conserva su forma acicular, esto se aprecia en la FIGURA 2b.



FIGURA 2. Composito Al-7Si-10% vol. SiCp (a) forma parcialmente globular del Si eutéctico alrededor de una partícula de SiC y (b) presencia de Si acicular cerca de partículas de SiC.

La aparente nucleación heterogénea del Si sobre el SiC ha sido explicada por algunos autores (Asthana R., 1998; Nagarajan S., 1999), está asociada a una diferencia energética superficial mucho más pequeña entre el Si eutéctico y el cerámico, que la definida entre el SiC y la fase primaria $\alpha(\text{Al})$, lo que hace más compatible al Si con el SiC. Además durante la última etapa de solidificación la partícula se encuentra prácticamente rodeada por líquido enriquecido en Si y cercana a la composición eutéctica, condición que facilita la presencia de Si eutéctico en la interfase matriz-cerámico. Sin embargo, algunos autores (Lloyd D.J., 1989) afirman que la refinación del Si eutéctico por la presencia de partículas de SiC, no es clara y concluyente. En estudios particulares más recientes en relación a este tópico (Kim J.K., April 2000), realizaron el análisis de la nucleación de fases primarias en la superficie del SiC con matrices de aleación Al-Si hipoeutécticas e hipereutécticas. El análisis se realiza desde el punto de vista de segregación de soluto en la superficie de la partícula, o sea la formación de una capa límite. La concentración interfacial se calcula tomando en cuenta la energía superficial del SiC y la matriz líquida, la cual fue alrededor de 1.14 a 1.2 veces mayor que la concentración de soluto en el líquido localizado en las zonas alejadas de las partículas de SiC, en un intervalo de temperatura de 850 a 500 °C. Los cálculos indican que es mayor la concentración de soluto en la superficie de la partícula que en zonas alejadas, lo que resulta en una diferencia entre la temperatura de liquidus en contacto con la superficie de la partícula



y el metal líquido lejano. El enriquecimiento local de soluto, por tanto, conduce a un elevado sobreenfriamiento de la capa enriquecida, para el caso de aleaciones hipereutécticas, más que para las hipoeutécticas, lo que hace que las condiciones para nucleación heterogénea sean más favorables para matrices hipereutécticas. Esto último se ha observado experimentalmente en compositos Al-Si-SiC con matrices hipereutécticas. Este modelo concuerda parcialmente con los resultados obtenidos en esta tesis, ya que se tienen partículas de SiC las cuales solo son cubiertas parcialmente por Si eutéctico, aunque esto podría deberse también a la fracción de fase eutéctica definida por la composición de la aleación matriz y el tamaño de la partícula de SiC.

Otras características microestructurales como el **espaciamiento interdendrítico secundario (DAS)** tiene un valor promedio de $24.9 \mu\text{m}$ y el % de porosidad fue del orden de 3 %, este último puede atribuirse a la presencia de conglomerados y al parcial arrastre mecánico de gases durante el proceso de manufactura. Comparando con trabajos recientes (**Rohatgi P.K., 2001**), se indica que características microestructurales como son morfología de las fases solidificadas, son alteradas fundamentalmente por las presencia del refuerzo, mientras que el tamaño de celda es reducido solo marginalmente cuando la velocidades de enfriamiento se mantiene constante y se compara con aleaciones sin reforzar. Incluso la magnitud del DAS para un contenido fijo de refuerzo el tamaño de celda “d” se relaciona con la velocidad de enfriamiento “r”, mediante expresiones del tipo $dr^n = k$, el cual sigue los modelos propuestas por Flemings para el efecto de la velocidad de enfriamiento sobre el DAS en aleaciones sin reforzar.

En este caso, respecto al espaciamiento interdendrítico de la matriz sin reforzar ($21 \mu\text{m}$) y el composito Al-7Si-10 % vol. SiC ($24.9 \mu\text{m}$), las variaciones entre uno y otro no son significativas, lo que concuerda con el efecto marginal reportado por algunos autores (**Asthana R., 1998; Surappa, 1999; Lloyd, 1989**) los cuales consideran que en general niveles hasta del 20 % vol. de refuerzo no cambian significativamente el tamaño del DAS. Sin embargo, se ha demostrado que esta característica microestructural se ve afectada drásticamente por la velocidad de solidificación, estos valores del DAS indicarían que el nivel utilizado del 10 % vol. de cerámico adicionado en estos compuestos no altera dicho parámetro, a pesar de que el SiC, de acuerdo a sus propiedades termofísicas, se comporta como un aislante térmico a lo cual se podría atribuir el ligero incremento del DAS. Resultados similares se esperarían en los diferentes compositos obtenidos en este trabajo, ya que la pequeña cantidad de aleante adicionada no tendría ningún efecto sobre la velocidad de solidificación y la fracción presente de SiC es poca para alterar sensiblemente la velocidad de solidificación del material en comparación con la matriz monolítica.

A nivel macroestructural, es decir, tamaño de grano, la muestra presenta una mezcla de granos columnares finos localizados en la periferia y granos equiaxiales también finos en el centro de la muestra. Esta característica es similar a aleación matriz sin reforzar con agitación, con la excepción de que en la matriz sin reforzar los granos columnares y equiaxiales son más gruesos (comparar la **FIGURA 8** matriz



con agitación del Capítulo 2, con la **FIGURA 3a** de este capítulo, en donde se muestra la macroestructura del composito).

Haciendo una comparación con la matriz monolítica en las mismas condiciones de agitación, la reducción del tamaño de grano tanto columnar como equiaxial, es provocada por la acción conjunta de:

- la disminución de las condiciones convectivas por la presencia del SiC
- la propia presencia del SiC
- la disminución de gradientes de temperatura por la presencia del SiC

Esta presencia de partículas de SiC, en conjunto con la disminución de gradientes de temperatura favorecen la formación de granos más finos, ya que se presenta un mecanismo de “crecimiento de grano restringido” inducido por el refuerzo cerámico disperso en la fase líquida. Esto quiere decir que los fragmentos de dendritas originados por las corrientes de convección son deficientemente arrastrados hacia la parte central por las mismas corrientes de convección y que en condiciones normales (sin presencia de SiC) generalmente promueven la formación de granos equiaxiales, los pocos fragmentos arrastrados son casi totalmente redisueltos por los bajos gradientes provocados por la presencia de SiC, disminuyendo los potenciales centros de nucleación heterogénea de la fase $\alpha(\text{Al})$ primaria para formar granos equiaxiales en el centro de la muestra, por lo que las partículas presentes realizarían deficientemente el papel de los fragmentos de dendritas (núcleos heterogéneos) en la zona donde se inicia la solidificación, es decir la pared del molde, permitiendo finalmente que los fragmentos originen granos en la pared del molde y crezcan preferencialmente en la dirección contraria a la extracción de calor obteniéndose formas más finas y columnares, observadas en la macroestructura del composito, un esquema del mecanismo propuesto se presenta en la **FIGURA 3b**. La explicación dada a este fenómeno en párrafos anteriores, no concuerda con lo propuesto por Ohno (**Ohno A.,1987**), el cual indica que el tamaño de grano de la matriz de los compositos se engrosa debido a que las partículas presentes no promueven la nucleación de la fase primaria $\alpha(\text{Al})$.

Dutta (**Dutta R.,1996**) indica en el mismo sentido que el tamaño de grano y el DAS, son engrosados por la presencia de SiC cuando se compara con aleaciones sin refinar, en tanto que Mortensen, (**Mortensen A., 1992**) sugiere que el transporte convectivo de fragmentos de dendritas, en una mezcla más viscosa debido a la presencia del SiC puede ser inhibido, por lo que se favorecería la formación de granos dendríticos columnares durante la solidificación, este último mecanismo, esta más de acuerdo a los resultados obtenidos y al “mecanismo de crecimiento restringido” propuesto en esta tesis. La presencia de este tipo de mecanismos es importante, ya que afecta la distribución y ubicación del reforzante en la matriz, se considera que las partículas de SiC no actúan como sustratos para la nucleación heterogénea, por lo que la forma y el tamaño final del grano de la matriz solo se asocia a la nucleación y crecimiento de la fase primaria $\alpha(\text{Al})$, lo cual define la macroestructura final de la pieza.

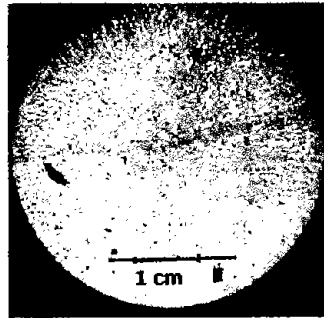


FIGURA 3a. Macroestructura del composito Al-7Si-10 % vol. SiCp



Partículas de SiC (38 μm)
en suspensión

Nucleación y crecimiento de
granos columnares y
fragmentación de dendritas

Redisolución de algunos
fragmentos dendríticos

Distribución final en
granos columnares

FIGURA 3b. Esquema del mecanismo de formación de grano de la aleación Al-7Si en presencia de partículas de SiC.

La caracterización por microanálisis puntuales mediante EDS de las fases presentes de esta muestra, se presentan en la TABLA 1

TABLA 1.
Composición química de las fases presentes en el composito Al-7Si-10 % vol. SiCp

Zona	% Si	% Al
Solución sólida (1)	0	100
Si eutéctico (2)	45	55
Interfase matriz-partícula (3)	77	23
Partícula de reforzante (4)	82	18



Los datos presentados en la TABLA 1, son el promedio de 5 análisis puntuales realizados en cada zona de estudio, no se detectó la presencia de la fase Al_4C_3 , esto se atribuye a la presencia de 7 % de Si en la matriz líquida, lo que inhibe su formación (Lin R.Y. 1989), además de que los tiempos de contacto matriz-cerámico fueron cortos y las temperaturas de trabajo durante la manufactura, se mantuvieron por debajo de la temperatura de disolución del SiC (Arsenault R., 1994; Suerey M., 1993; Lloyd D.J., 1994; Viala J.C., 1993). Los espectros de estas fases se presentan en la FIGURA 4. También se muestra el barrido lineal de composición en la zona matriz-cerámico-matriz, FIGURA 5, en el cual no se detecta una banda de disminución gradual de Si en la frontera matriz-SiC, que pudiera indicar la formación de algún compuesto interfacial. Finalmente en la FIGURA 6 se presenta el mapeo elemental de Al, Si, Mg y Sr en donde se observa la distribución de estos elementos en la matriz, en donde las más elevadas concentraciones de Si se ubican en la región donde se localiza el Si eutéctico de la matriz y las partículas de SiC.

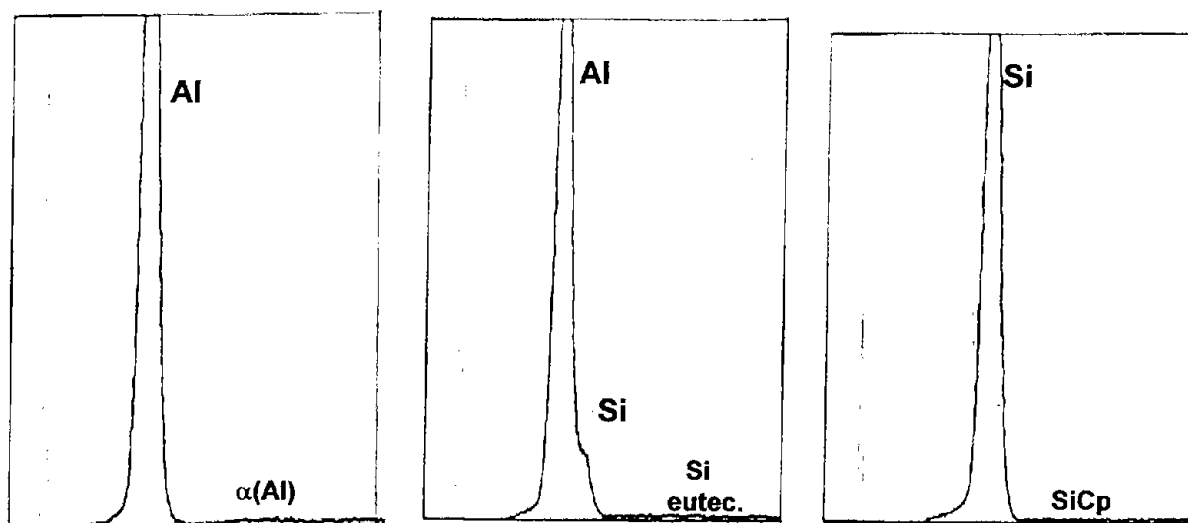


FIGURA 4. Espectros EDS de las diferentes fases analizadas del composito de referencia: $\alpha(Al)$, Si eutéctico (Si_e), y partícula de SiC.

Los análisis con rayos X mostraron los picos característicos de las fases cristalinas presentes en el material bajo estudio, en este caso se pueden observar los picos característicos Al, Si y SiC, la FIGURA 7 presenta el difractograma de rayos X. Los picos correspondientes al SiC se ubican en la posición $2\theta = 34.75$ (100 %) y 38.15 (94 %) y no son visibles en esta escala.

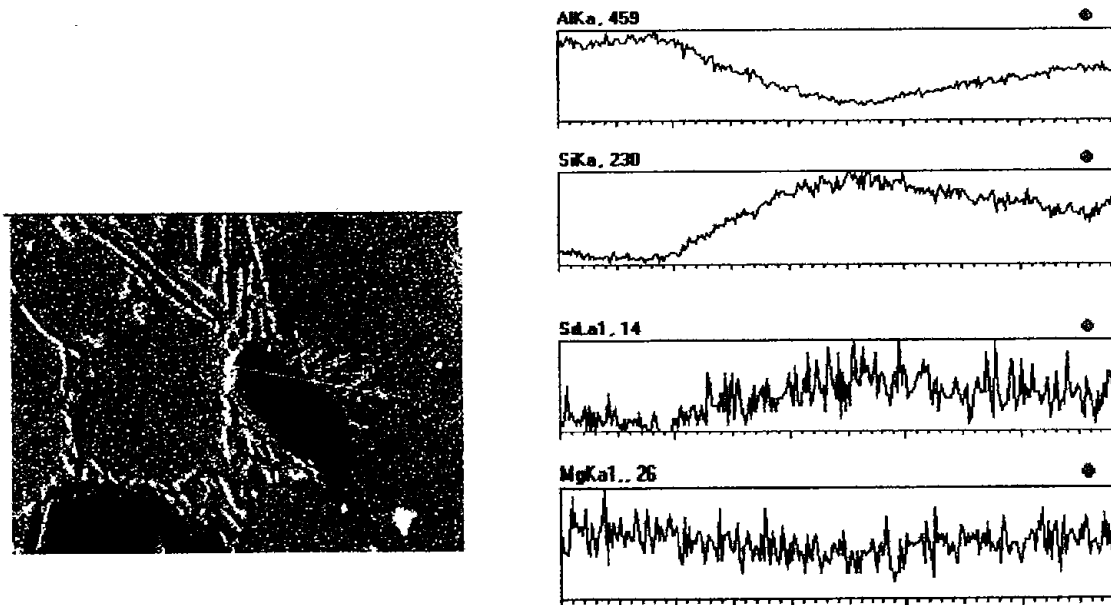


FIGURA 5. Barrido lineal elemental de Al, Si, Mg y Sr en la zona matriz-SiC-matriz, del compuesto de referencia (Al-7Si-10 % vol. SiCp).

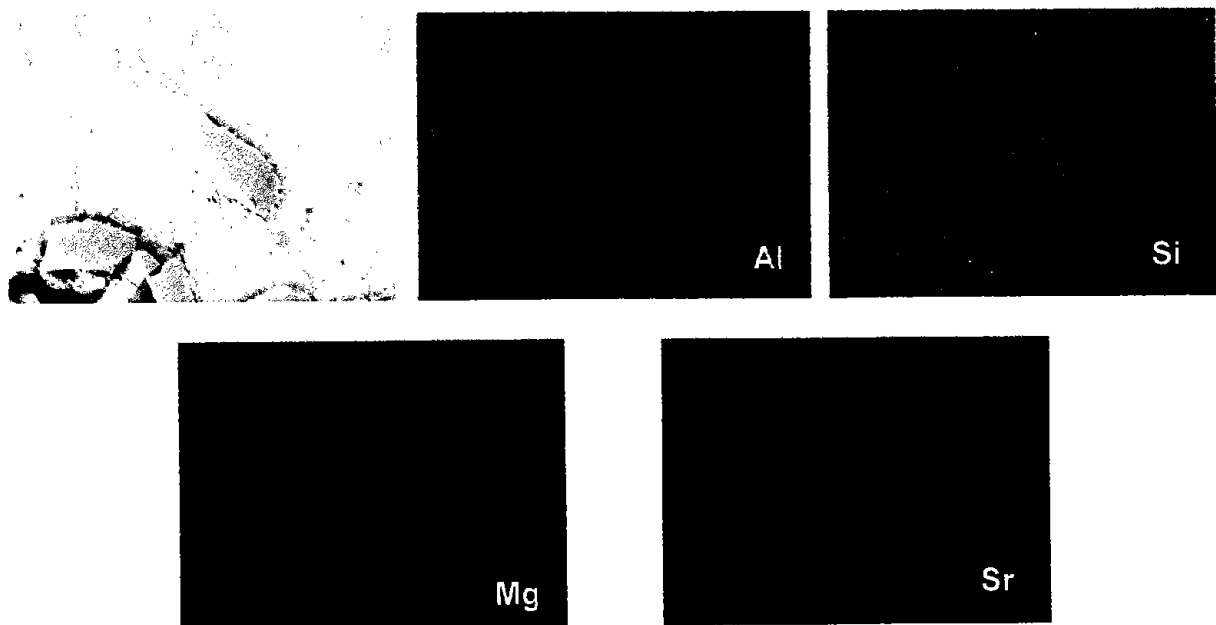


FIGURA 6. Composito Al-7Si-10 % vol. SiCp, mapeo elemental de Al, Si, Mg y Sr.

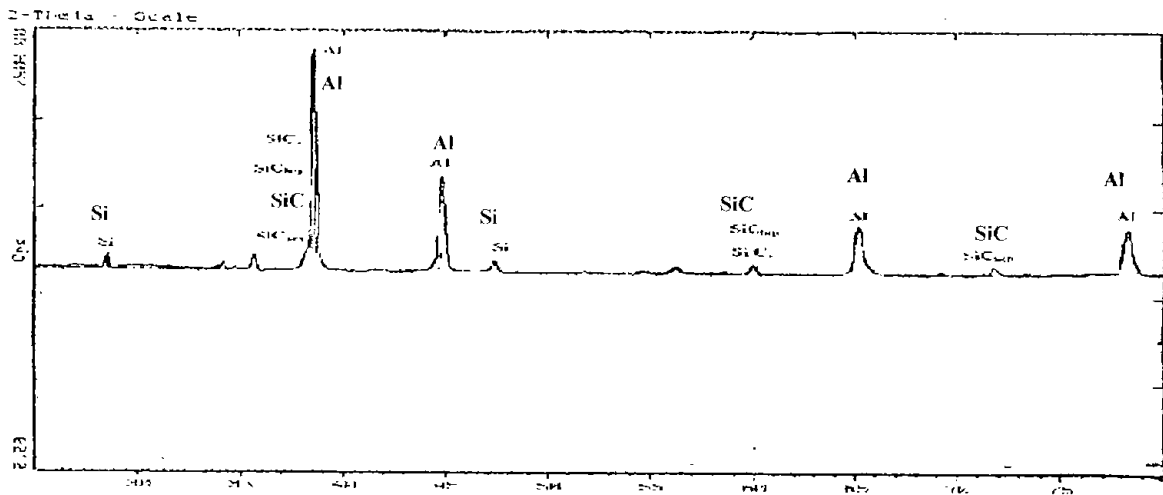


FIGURA 7. Difractograma de rayos X del composito Al-7Si-10 % vol. SiCp

De acuerdo a estos resultados, se puede afirmar que no se presenta la formación de Al_3C_4 , o algunos otros productos de reacción debido a la interacción del SiC con la composición química de la matriz, como es reportado por algunos autores (Hikosada T., 1987; McComb D.W., 2000), lo que indicaría que el contenido de Si, así como la temperatura de trabajo dan las condiciones necesarias para evitar la formación de Al_3C_4 .

Finalmente en relación a la composición química global del composito, se disolvió una muestra de aproximadamente 1 gramo de material, sin disolver el reforzante, posteriormente fue filtrada, con el propósito de separar el SiC, en la solución fue evaluada por espectrometría de absorción atómica los principales elementos en la matriz, la composición química fue la siguiente: 7.0 % Si, 0.30 % Cu, 0.08 % Mg, 0.8 % Fe, 0.01 % Ti, , no se detecto Sr ni Na, el balance fue aluminio. Es importante hacer mencionar que estos % en peso se basan sobre el peso de la muestra después de descontar el peso del refuerzo , es decir del SiC. Sin embargo los resultados no son muy reproducibles debido a la presencia del SiC.

2. Caracterización de compositos con Mg

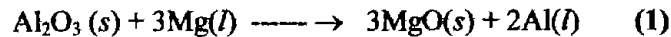
Composito Al-7Si-1Mg/SiCp

Para este composito el análisis por MO muestra una mejor **distribución y mayor incorporación** de partículas de SiC que el composito de referencia (Al-7Si-10%vol.SiCp), presentó 75.7 partículas/mm², mientras que la presencia de conglomerados fue de 16.2 conglomerados/mm², la porosidad en este caso fue del orden del 7 % , observar la FIGURA 8.

La disminución de conglomerados en relación a la muestra anterior, explica la presencia de mayor cantidad de partículas por unidad de área. Resultados en el mismo sentido, es decir mayor



incorporación de partículas son reportadas por Sukumaran (1995) y Salvo (1991). La denominada “regla del Mg” (Pai B.C., 1976) en compositos del sistema Al-Al₂O₃, la cual indica que adiciones del orden de 1.0 % Mg, promueven un ángulo de contacto de alrededor de 94°, mientras que para mayores contenidos de Mg la humectabilidad es reducida y el ángulo de contacto de la matriz líquida-cerámico se incrementa. Esta regla sugiere que la presencia de Mg reduce el sustrato de alúmina superficial del cerámico, condición que mejora la humectabilidad. El mecanismo se explica en base a:



Esto indica que la superficie de alúmina que cubre el cerámico es reducida por el Mg a temperaturas del orden de los 1000 °C formando MgO(s) y Al(l). Al adicionar Mg fresco, este permanece en muy altas concentraciones en la superficie durante el tiempo en el cual se completa la incorporación del Mg al Al(l) para formar la correspondiente solución líquida. Durante este periodo la actividad del Mg en solución en la capa superficial es muy alta (cercana al Mg puro), por lo que es capaz de reaccionar rápidamente con las partículas de Al₂O₃ adicionadas al Al(l), permitiendo la incorporación de las mismas. Sin embargo cuando el Si está presente en la aleación líquida como elemento aleante, puede formar la fase Mg₂Si con el Mg por abajo de los 810 °C, lo que hace que se reduzca la cantidad disponible de Mg en las aleaciones Al-Mg-Si y/o Al-Si-Mg, reduciendo la eficiencia de este elemento como agente humectante del cerámico reforzante.

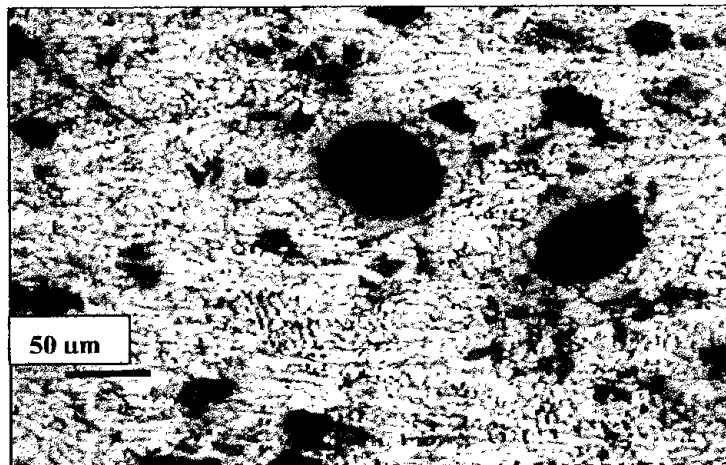


FIGURA 8. Composito con 1 % Mg, mostrando la distribución del SiC en la matriz y la porosidad.

Otros autores (Samuel A.M., Feb., 1995) indican que parte del Mg nominal de la aleación matriz es consumido en el trabajo de humectación, por lo que la matriz podría quedar empobrecida en Mg. En esta muestra se observó además de la solución sólida $\alpha(\text{Al})$ y el Si eutéctico, la presencia de compuestos



ricos en Mg del tipo Mg_2Si identificados por su morfología y ubicación mediante MO y similares a la muestra Al-7Si-1Mg sin reforzar. El consumo de Mg por parte del SiC, se demuestra por la menor cantidad de la fase rica en Mg, que presenta el composito con 1 %Mg, cuando éste se compara con la aleación sin reforzar Al-7Si-1 % Mg, observar la FIGURA 9, esto es una evidencia de que el Mg se absorbe en la interfase cerámico-matriz promoviendo la reacción interfacial y originando productos de reacción, fenómeno que afecta la humectabilidad del SiC. Análisis elementales de Mg son descritos más adelante, con el objeto de soportar con evidencias experimentales esta observación.



FIGURA 9. Composito con 1 % Mg, microestructura y detalle de la fase rica en Mg.

En lo que respecta a las características morfológicas del Si eutéctico, este es ligeramente fibroso y similar a la de la matriz Al-7Si-1Mg sin reforzar, es decir la presencia del SiC con el nivel de 1 % de Mg adicionado no globulizan totalmente el Si eutéctico. También se puede apreciar que para esta muestra las partículas de SiC están rodeadas en menor grado por la fase eutéctica Al-Si, lo que se interpreta como una evidencia adicional de la mejora en humectabilidad de las partículas del cerámico reforzante. Para este caso algunos autores (Laurent J., 1987), han dirigido estudios a la evaluación del ángulo de contacto para aleaciones Al-Si indicando que la presencia de Si no tiene efecto apreciable sobre el mismo. Sin embargo, A. Garcia-Cordovilla, 1986, mencionan que la tensión superficial es reducida por la adición de Mg, en compositos sin oxidar con matriz de aluminio puro en valores de 1122 a 1014 mJ/m^2 , mientras que para compositos oxidados con matriz Al-8% Mg de 869 a 781 mJ/m^2 .

El valor promedio del DAS para esta muestra, fue de 24.5 μm , observar la FIGURA 8. La magnitud del DAS no cambió significativamente, esto es definido en relación a que la velocidad de enfriamiento de ambas muestra es similar.

En relación a la macroestructura, el tamaño de grano no es afectado por la presencia del SiC y el Mg, el tamaño de grano es del orden de 8.5 a 9.0 ASTM (1.9 a 1.6 mm), FIGURA 11, conservando



morfologías columnares, las condiciones de convección y presencia de SiC, que promueven el “mecanismo de crecimiento restringido”, comentado en la muestra de composito de referencia (Al-7Si-10% vol. SiCp), explicando la forma y tipo de grano en la macroestructura de los compositos con Mg. Esta característica estructural será analizada con detalle en los compositos tratados con Ti, en los cuales la presencia de este elemento promueve fuertemente la reducción del tamaño de grano durante la solidificación de la matriz monolítica y/o del composito colado.

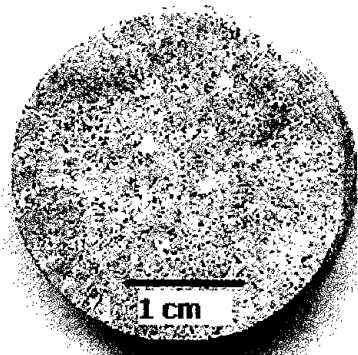


FIGURA 11. Macroestructura del composito Al-7Si-1Mg-10%SiCp

Los estudios de análisis de composición química elemental por técnicas de EDS, revelaron la presencia de las fases mostradas en la TABLA 2, en la cual se presenta la composición química de cada una de ellas. Los espectros EDS de cada una de las fase se presentan en la FIGURA 12.

TABLA 2
Composición química de las fases presentes en el composito con 1% de Mg

Zona	% Si	% Al	% Mg
Solución. Sólida (1)	7	89	4
Si eutéctico (2)	38	57	5
Scrip (3))	38	47	15

Un barrido lineal elemental de Mg en la interfase matriz-cerámico revela la presencia de una capa rica en Mg, debido a la segregación interfacial del mismo, lo que se relaciona con el incremento de partículas en la matriz, dicho perfil puede observarse en la FIGURA 13

Lo anterior concuerda con el mecanismo propuesto por autores como Salvo (1991), Hikosada (1987), Sukumaran (1995) entre otros.

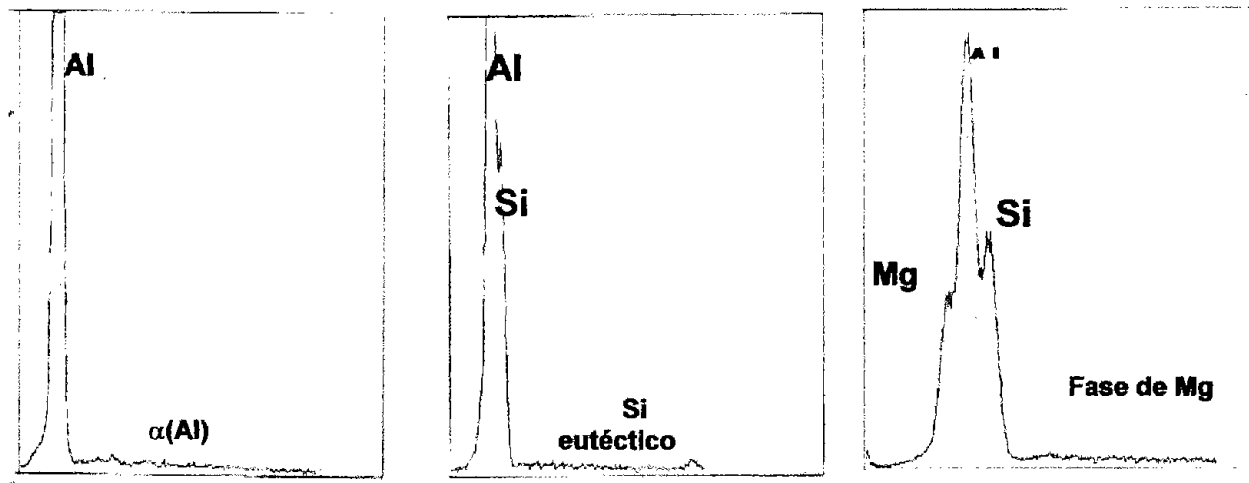


FIGURA 12. Composito con 1 % Mg, espectros EDS obtenidos para las fases: $\alpha(\text{Al})$, Si eutéctico y la fase rica en Mg.

Finalmente los estudios con rayos X, corroboraron la presencia de fases identificadas por SEM-EDS, como Al, Si, SiC, pequeñas cantidades de Mg_2Si y MgAl_2O_4 . El difractograma de rayos X, se muestra en la FIGURA 14.

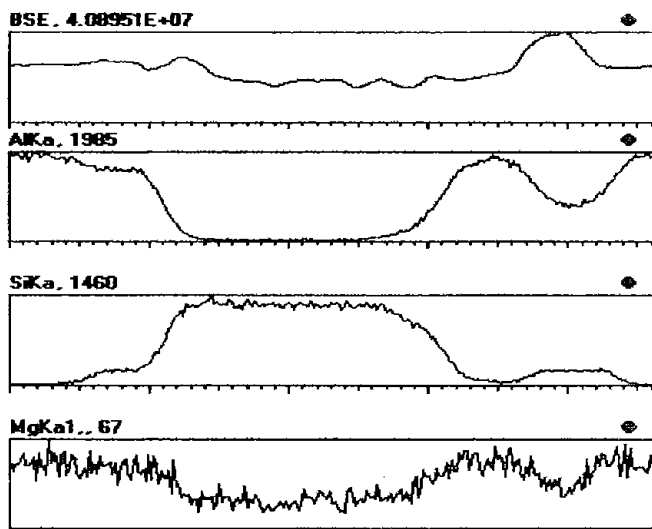
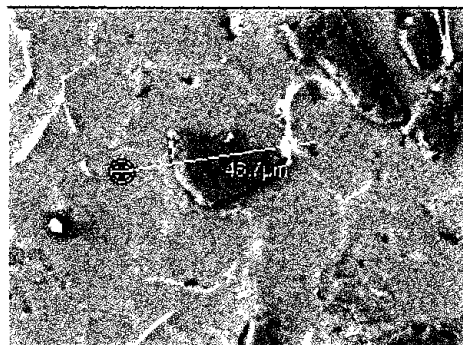


FIGURA 13a. Composito con 1 % Mg, barrido lineal elemental de Al, Si y Mg, en la interfase matriz-cerámico-matiz.

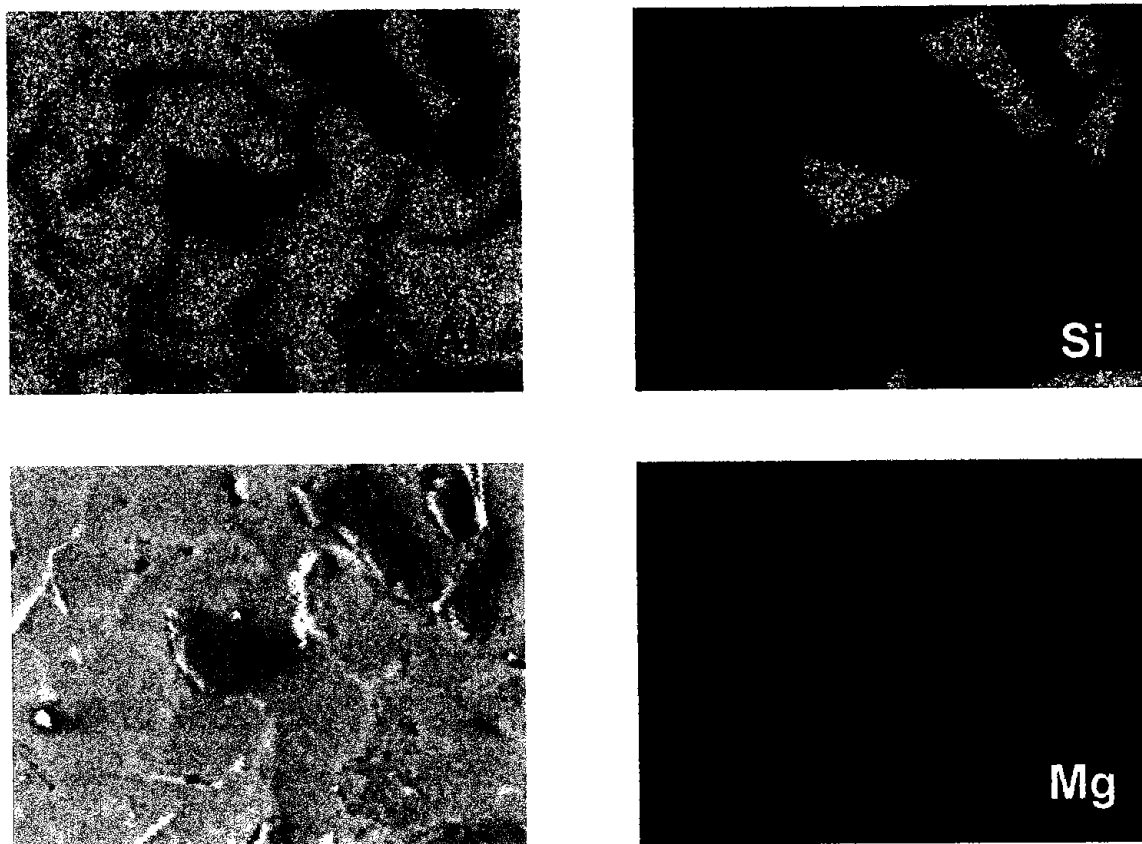


FIGURA 13b. Composito con 1 % de Mg, mapeo elemental de Al, Si y Mg

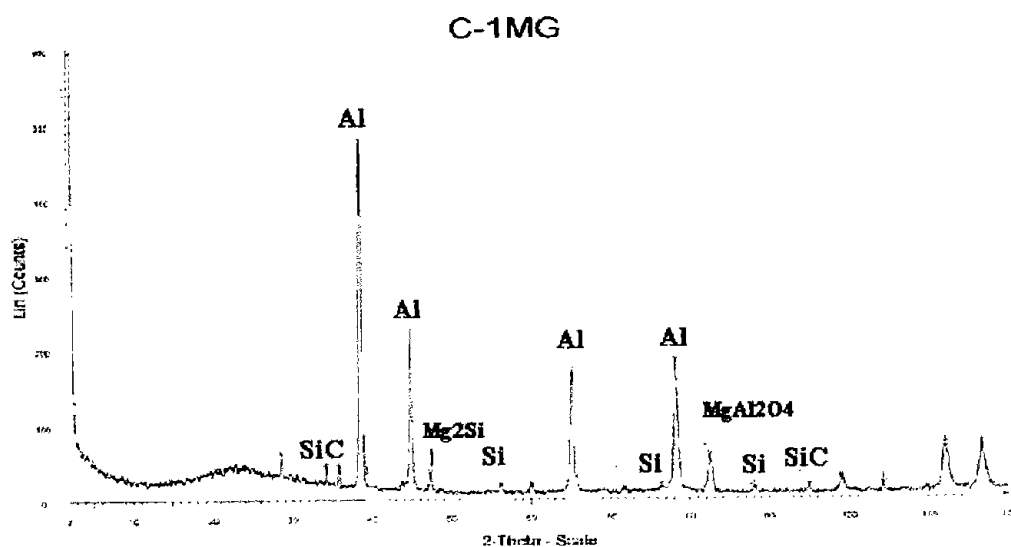


FIGURA 14. Difractograma de rayos X, mostrando las fases presentes en el composito Al-7Si-1Mg-10 % SiCp.



Composito Al-7Si-3Mg/SiCp

Para este composito el análisis por MO muestra una **distribución e incorporación** de partículas de SiC similar al del composito con 1 % de Mg, este presentó en promedio 79.8 partículas/mm², mientras que la presencia de conglomerados fue del orden de 12.8 conglomerados/mm², observar **FIGURA 15**, la porosidad fue de 8 %, la explicación es similar a la descrita en el composito con 1 % de Mg, aunque en este caso la reactividad del Mg generó la presencia de una mayor cantidad de inclusiones en el composito.

En relación a la morfología del Si eutéctico, esta es muy similar a la de la aleación matriz Al-7Si-1Mg sin reforzar, es decir una mezcla de placas cortas de Si eutéctico, promovidas por la elevada presencia de Mg y también por la agitación, observar la **FIGURA 16a**. Para esta muestra la fracción de fase rica en Mg se incrementa en relación a la muestra anterior, debido a la cantidad de Mg presente. La matriz presenta una estructura dendrítica con un DAS promedio de 25 μm (**FIGURA 16b**), y que es del mismo orden de magnitud de la muestra de referencia, es decir la matriz sin reforzar con 3 % Mg, lo que indica que adiciones de Mg con estos niveles, no alteran el contenido calórico de la aleación matriz, con lo que, consecuentemente, no se altera el tiempo de solidificación y tampoco el DAS.

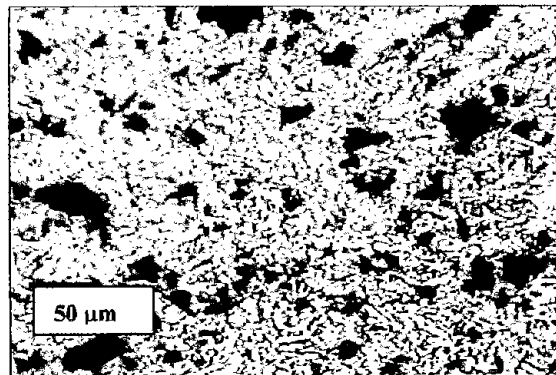
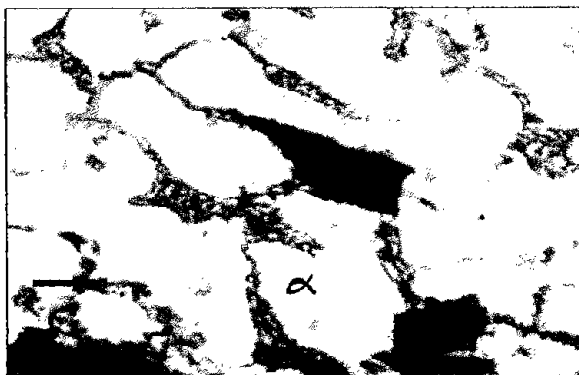
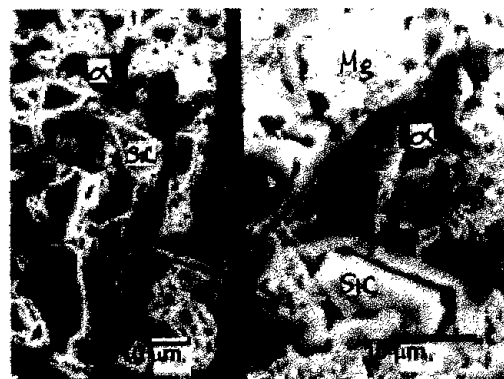


FIGURA 15. Composito con 3 % Mg, observar la distribución y ubicación de partículas de SiC, así como la porosidad.



(a)



(b)

FIGURA 16. Misma muestra de la figura anterior, observar la morfología del Si eutéctico y el espaciamiento interdendrítico, imágenes obtenidas por (a) MO y (b) SEM.



En relación a la **macroestructura (FIGURA 17)**, el tamaño de grano tampoco fue afectado por la presencia del SiC y el Mg, la morfología columnar y fina se mantiene al igual que en las muestras anteriores, la explicación de tal fenómeno es la misma que la muestra anterior.

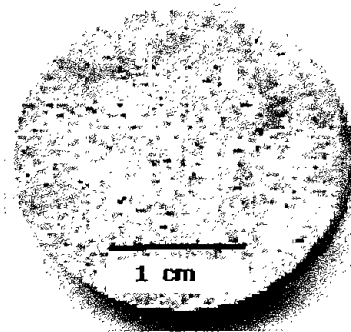


FIGURA 17. Macroestructura del composito Al-7Si-3Mg-10% vol. SiCp.

Los estudios de análisis de composición química elemental por técnicas de EDS, revelaron la presencia de las fases mostradas en la TABLA 3, en la cual se presenta la composición química de cada una de ellas. Los espectros EDS de cada una de las fase se presentan en la **FIGURA 18**.

TABLA 3
Composición química de las fases presentes en el composito con 3% de Mg

Zona	% Si	% Al	% Mg
Solución. Sólida (1)	5	90	5
Si eutéctico (2)	48	49	3
Scrip (3))	34	42	24

El barrido lineal elemental de Al, Si y Mg en la interfase matriz-cerámico revela la presencia de una capa rica en Mg, **FIGURA 19a**, debido a la segregación interfacial del mismo, lo que relaciona con el incremento de partículas en la matriz, el perfil y el mapeo elemental de Al, Si y Mg se presentan en la **FIGURA 19b**. Cálculos termodinámicos indican que los compuestos más factibles de formarse son el MgO y MgAl₂O₄ (ANEXO 2), esto concuerda con los estudios reportados por Hikosada (1987), Salvo (1991).

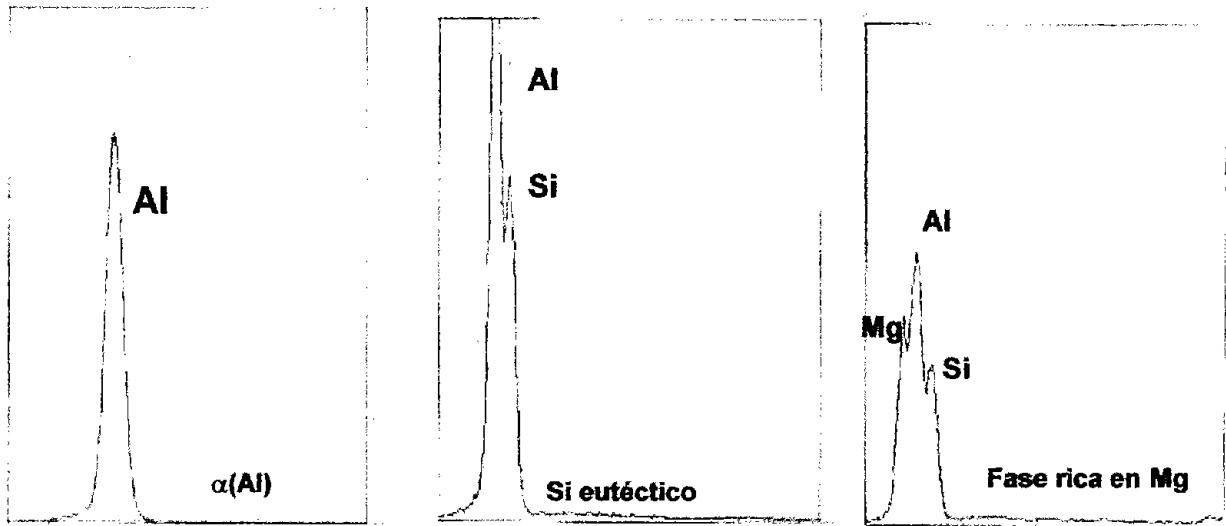


FIGURA 18. Composito con 3 % Mg, espectros EDS obtenidos para las fases identificadas como: $\alpha(\text{Al})$, Si eutéctico y la fase rica en Mg.

Finalmente los estudios con rayos X, corroboraron la presencia de fases identificadas por SEM-EDS, como Al, Si, SiC, Mg_2Si , y pequeñas cantidades de MgO y MgAl_2O_4 . El difractograma de rayos X, se muestra en la **FIGURA 20**, esto concuerda con resultados reportados por Sukumaran (1995).

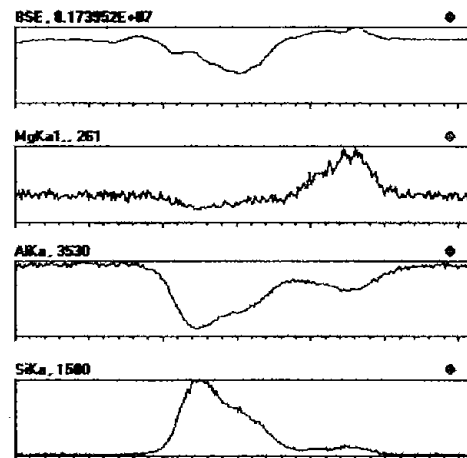
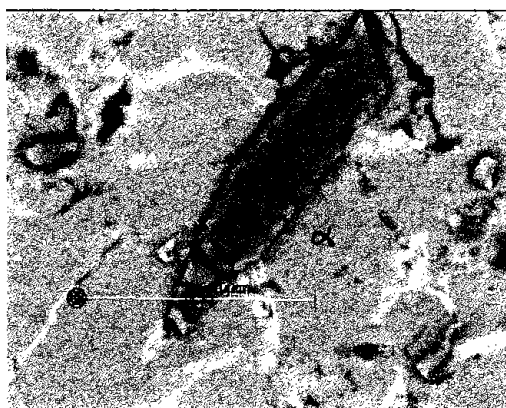


FIGURA 19a. Composito con 3 % Mg, barrido lineal elemental de Al, Si y Mg en la interfase matriz-cerámico-matriz.

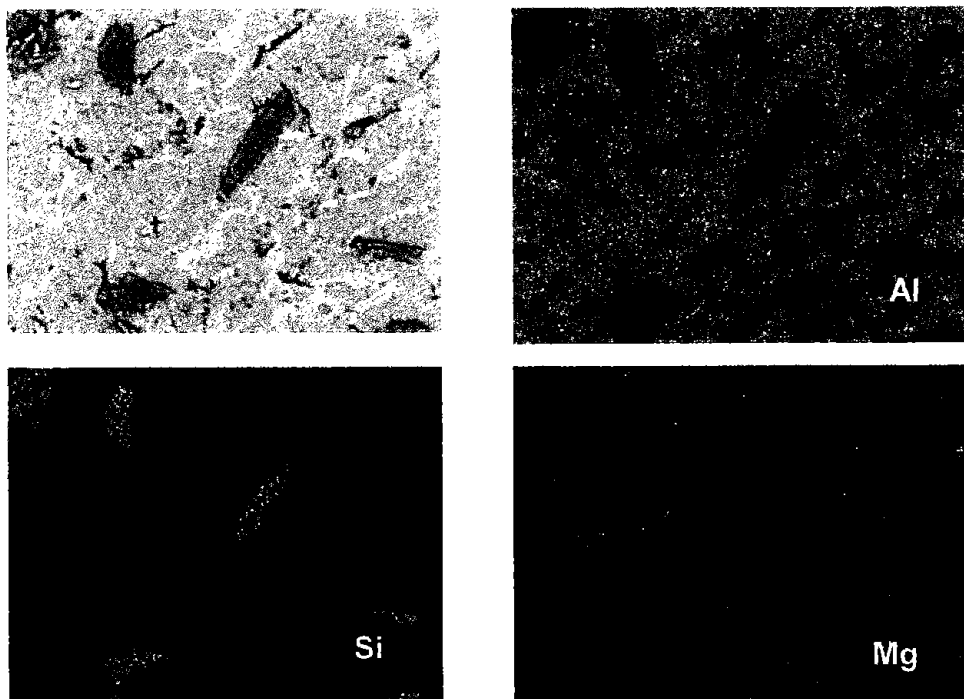


FIGURA 19b. Composito con 3 % Mg, imagen por BSE y mapeos elementales de Al, Si y Mg.

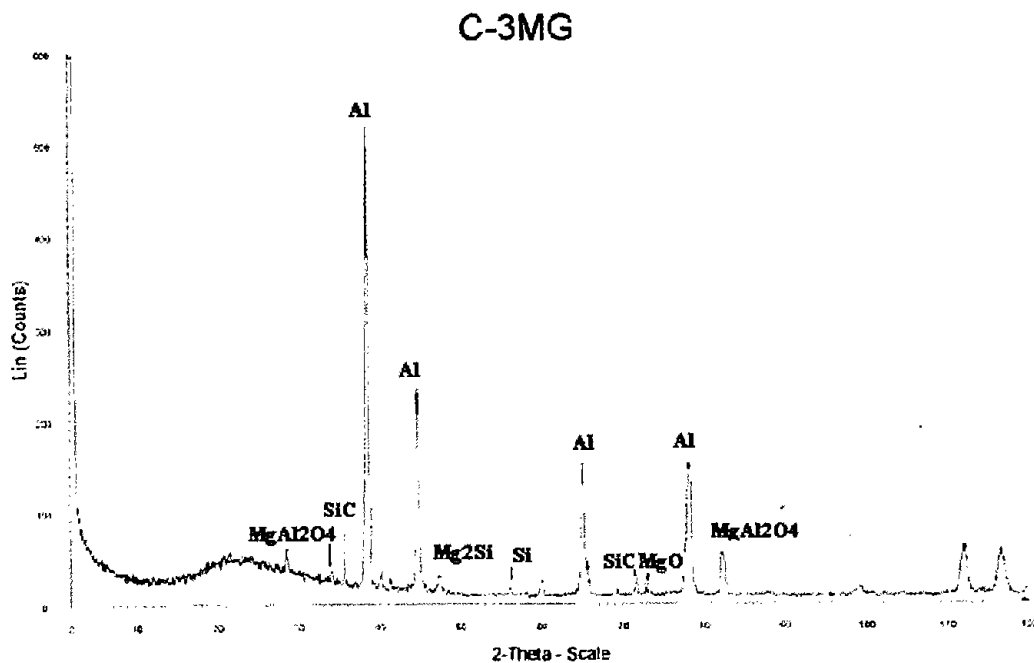
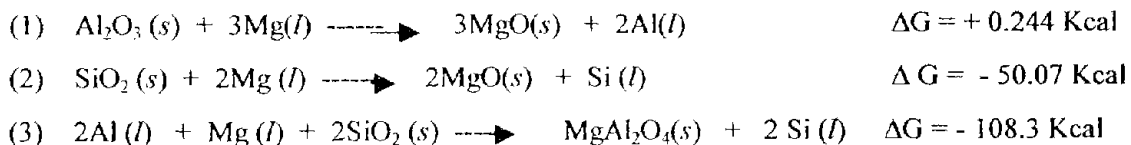


FIGURA 20. Difractograma de rayos X, de la muestra Al-7Si-3 % Mg/10 % vol. SiCp

La energía libre asociada a las reacciones interfaciales propuestas es la siguiente, los datos termodinámicos utilizados para su cálculo se presentan en el ANEXO 2.



Estos valores fueron calculados a la temperatura promedio de fabricación del composito que fue de 750 C y para un contenido de 1 % en peso de Mg. Considerando los valores anteriores, el compuesto más factible de formarse es el MgAl_2O_3 , seguido del MgO cuando se forma una película superficial de SiO_2 sobre la partícula de SiC, mientras que la formación de MgO no se formaría en el caso de una película superficial de Al_2O_3 debido a su ΔG positivo. Los valores calculados del ΔG para las reacciones (2) y (3) concuerdan en buen grado con los reportados en la bibliografía (Salvo L. 1994), los cuales son de de - 61.1 Kcal y -105.6 Kcal respectivamente, el valor ΔG para el caso de la reacción (1) no se reporta en esta referencia, en esta no se indican las correcciones del valor final de energía libre cuando están en solución los dos elementos aleantes principales que son el Si y el Mg, lo que explicaría la diferencia entre los valores reportados y los calculados en este trabajo.

El análisis químico global del composito no dio resultados confiables, las variaciones de Mg en relación a las adicionadas fueron significativas, por lo que se tomo como indicativo el incremento de la fase rica en Mg de una a otra muestra.

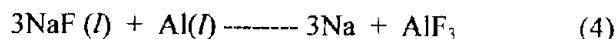
3. Caracterización del composito Al-7Si/ 10 %vol. SiCp, tratado con 0.60 % de sal base Na.

Como se comentó en párrafos anteriores, la cantidad de sal base Na adicionada al composito base Al-7Si-10 % vol. SiCp, se definió considerando la cantidad de esta sal que produce un significativo cambio morfológico del Si eutéctico de acicular a globular fibroso, con el objeto de promover los beneficios que genera este cambio microestructural sobre las propiedades de la matriz monolítica y ser aprovechadas en el composito correspondiente.

Al evaluar esta muestra por medio de análisis metalográfico por MO, se observó que no hay presencia de partículas de SiC en la matriz metálica, FIGURA 21a, lo cual fue atribuido a las condiciones de muy baja humectabilidad que provocaron una decohesión total entre la matriz y el cerámico. Al analizarse la morfología de la fase eutéctica Al-Si de la matriz, FIGURAS 21b y 21c se observó una estructura acicular gruesa en forma de placa, lo que se interpreta como una probable



absorción del Na en las partículas de SiC, las cuales se asentaron totalmente en el fondo del crisol durante el proceso de manufactura, provocando la eliminación del Na en la matriz, de modo que no se retuvo la cantidad suficiente para modificar el Si de la fase eutéctica y cambiarla a una morfología globular fibrosa. Lo anterior puede observarse claramente, cuando se compara con la aleación matriz sin refuerzo tratada con 0.60 % de sal de Na, la cual presenta el Si eutéctico con una morfología totalmente fibrosa-globular. Estudios en el mismo sentido reportados por Liu (1993) y Argo (1987), indican que la presencia de coberturas de tratamiento que contengan vehículos a base de Na y/o K, producen una deshumectación total de reforzante SiCp. Esto se explica en base a que el SiC en presencia de Na y/o K, estos elementos se absorben en la interfase del SiC, incrementando sensiblemente la tensión interfacial, con una consecuente decohesión matriz-cerámico, lo que provoca la deshumectación y asentamiento del cerámico durante el proceso de manufactura. Una clara evidencia experimental de la afirmación anterior encontrada en este trabajo y que no ha sido reportada en la literatura, es la forma acicular del Si eutéctico que presenta la muestra tratada con Na, lo que indica un empobrecimiento total de Na de la matriz, el cual no es capaz de promover estructuras globulares fibrosas de Si eutéctico. Aunque Rohatgi (Rohatgi P.K., 1986) reporta que es posible el tratamiento con Na metálico de compositos del sistema Al-Si-Grafito, siempre y cuando se adicione antes de la incorporación del grafito. Así mismo indica que la adición de compuestos halogenados con Na, provocan un enriquecimiento interfacial matriz-cerámico que es el culpable de la deshumectación del cerámico. Sin embargo, esto contrasta con los resultados obtenidos en las muestras analizadas en éste trabajo, en los cuales hay una eliminación total del Na adicionado como sal halogenada base NaF, lo que indicaría que el Na juega también un papel importante en la deshumectación del SiC, ya que de acuerdo al mecanismo propuesto de descomposición de la sal de Na en Al líquido (R.J. Kissiling, 1963), genera una pequeña cantidad de Na a la cual se atribuye la modificación del Si eutéctico y que permanece en solución líquida de acuerdo a la reacción de descomposición siguiente:



Desde el punto de vista tamaño de grano, se obtuvo una macroestructura de grano equiaxial grueso (tamaño ASTM de 8.0, diámetro promedio del grano 2.2 mm), esto puede observarse en la FIGURA 22. En este caso la explicación del tamaño y forma del grano, sigue un mecanismo similar al explicado en el caso de los compositos sin y con Mg, puesto que el Na por si mismo, no es un elemento promotor de la nucleación heterogénea de la fase $\alpha(\text{Al})$ y por tanto de la afinación de grano.

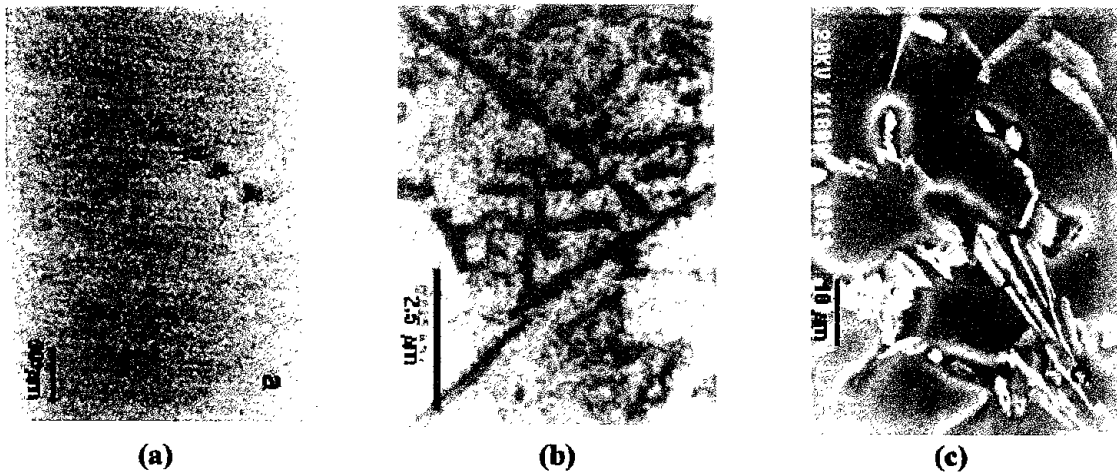


FIGURA. 21 Composito tratado con 0.60 % de sal base Na, (a) fotografía a bajos aumentos sin ataque, observar que no hay presencia de SiC en la matriz. (b). Microestructura anterior obtenida a mayores aumentos por MO, (c) Microestructura obtenida por MEB. Observar en las dos últimas la forma acicular del Si eutéctico.

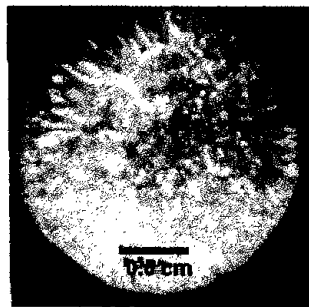


FIGURA 22. Macroestructura del “composito” con 0.60 % de sal base Na.

Para esta muestra se realizaron microanálisis puntuales, con el objeto de tratar de determinar la ubicación y distribución del Na, especialmente en la solución sólida en la que el nivel de aluminio fue del orden del 97 % en peso, el del Si de 2.2 % en peso, mientras que el Na se detectó en niveles inferiores al 0.8 %, nivel muy inferior al determinado en la matriz monolítica con 0.60 % de sal base Na. Esto indica un total empobrecimiento de Na en la solución sólida, lo cual no permitió la formación de estructuras fibrosas globulares típicas de las aleaciones monolíticas modificadas. La **FIGURA 23**, muestra los espectros típicos encontrados para la solución sólida $\alpha(\text{Al})$ y las placas de Si de la fase eutéctica.

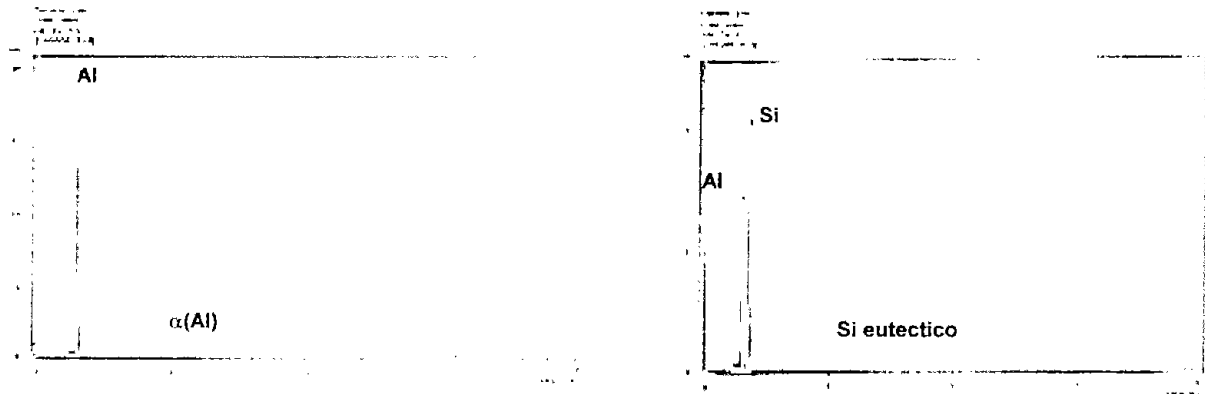


FIGURA 23. Composito con 0.60 % sal base NaF, espectro obtenido para (a) la solución sólida $\alpha(\text{Al})$, (b) placa de Si de la fase eutéctica.

Análisis adicionales por mapeo elemental de Al, Si y Na se realizaron sobre algunas de las zonas de la matriz libre de partículas de SiC. En general se detectó la presencia de una menor concentración de Na que en la matriz monolítica tratada bajo las mismas condiciones, es decir la matriz se empobrece en sodio, por lo que este elemento probablemente se segrega sobre las partículas de reforzante provocando el asentamiento de las mismas y evitando la incorporación en la matriz, la **FIGURA 24** presenta el mapeo elemental de Al, Si y Na. Estudios con rayos X no detectaron la presencia de fases o partículas ricas en Na, debido a la baja cantidad retenida en la matriz, adicionalmente y de acuerdo al diagrama binario Al-Na, la solubilidad de sodio en aluminio líquido y en aluminio sólido tiene valores muy bajos a temperatura ambiente. El análisis químico global del composito obtenido por espectrometría de emisión atómica, indico la presencia de concentraciones menores al 0.002 %, que coinciden con el nivel de modificación de la matriz.

4. Caracterización del composito Al-7Si/ 10 %vol. SiCp, tratado con estroncio.

Partiendo de los resultados obtenidos en las matrices monolíticas y considerando la revisión bibliográfica acerca del efecto del Sr sobre los compuestos de matriz base aluminio, la cual en general sugiere que la adición de ciertos niveles de Sr podría mejorar la distribución de cerámicos reforzantes esencialmente del SiC y Al_2O_3 (Han N., 1992; Liu H., 1993; Loyd D.J., 1989), de lo cual no se presenta evidencia experimental. Sin embargo, el efecto detallado de la presencia de Sr en la matriz, la identificación y formación de fases interfaciales matriz-cerámico ó el efecto de la adición gradual de Sr, no ha sido reportado en la literatura. Así mismo el mecanismo que explica el atrapamiento y la distribución del cerámico por la presencia de Sr, no son claros ni concluyentes, incluso en algunos casos, contrapuestos.



La literatura solo hace referencia a estudios en compositos reforzados con fibras y con altas adiciones de Sr entre 0.5 y 1.0 % Sr, que no fueron fabricados por procesos de fundición y para sistemas que no son Al-Si/SiC (Boilling G.F., 1971; Postchke J., 1989; Sasikumar R., 1991; Secar J.A. 1991; Shanguan D., 1992; Zobko A.M., 1973)

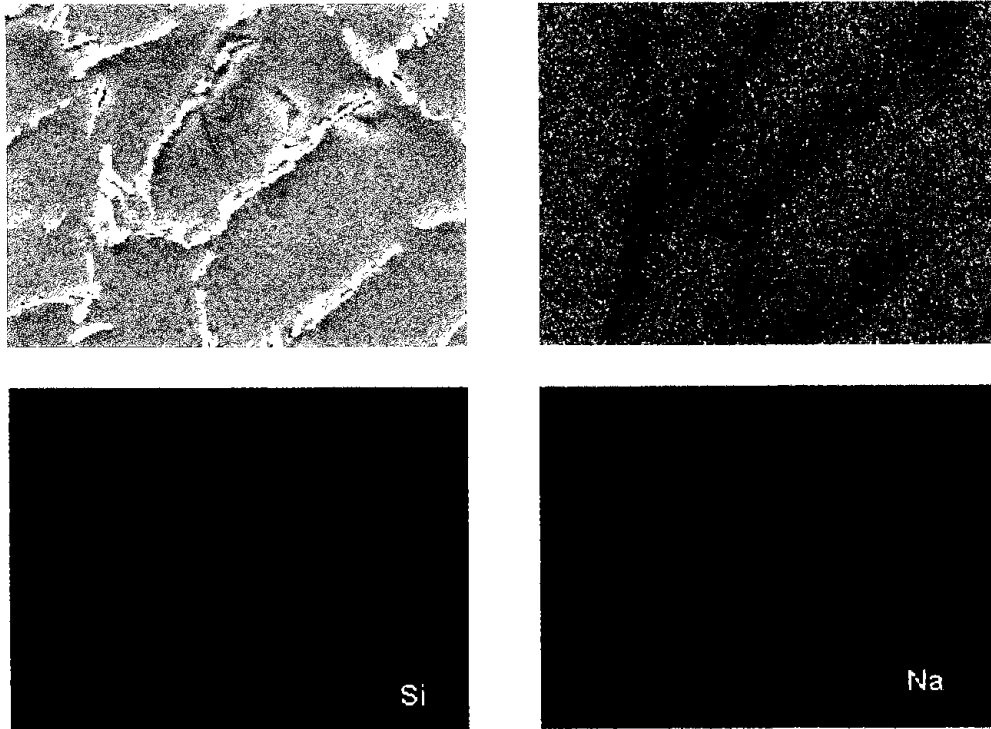


FIGURA 24. Composito con 0.60 % de sal base Na, estructura y mapeos elementales de Al, Si y Na.

Considerando lo anterior, en esta parte del trabajo se presentan los resultados de la caracterización microestructural de los compositos tratados con incrementos graduales de Sr, hasta alcanzar incluso niveles que no son apropiados para promover el efecto benéfico sobre la matriz, pero que sin embargo sirven como base para explicar el mecanismo que juega el Sr en la distribución de las partículas de SiC en la matriz Al-7Si. Por otro lado, los resultados obtenidos son comparados con los del Mg, que ha sido propuesto como el mejor agente promotor de la humectabilidad de compositos de los sistemas Al-Al₂O₃, Al-SiC y Al-Si-SiC (Salvo., 1991; Sukumara K., 1995; Pai B.C., 1996; Han N., 1992). Finalmente se evalúa la conveniencia de sustitución del Mg por el Sr, así como enfatizar las ventajas adicionales que podrían aportar adiciones controladas de Sr.

En esta etapa las muestras obtenidas se caracterizan en tres niveles: primero la distribución e incorporación del cerámico, segundo la evaluación de efecto microestructural sobre el DAS y con mayor detalle la morfología del Si de la fase eutéctica Al-Si y tercero la caracterización de las fases presentes,



especialmente la región matriz-cerámico. Para ello se utilizaron técnicas de microanálisis MEB con EDS y WDS y rayos X. Para este grupo de muestras solo se hará mención genérica del tamaño de grano, ya que este prácticamente permanece sin variación en todas las muestras, esto es debido a que el Sr solo tiene un efecto sobre la morfología del Si eutéctico. El tamaño de grano en el composito bajo estudio será analizado mayor detalle en las muestras tratadas con Ti, presentadas en la última parte de este capítulo. Los compositos fabricados cuyos resultados se presentan en los siguientes párrafos contienen los siguientes niveles de Sr: 0.01, 0.025, 0.05, 0.10, 0.2 y 0.30 % Sr, los cuales serán analizados y discutidos en bloques de dos muestras, es decir: 0.01 y 0.025, 0.05 y 0.10, finalmente 0.20 y 0.30 % Sr.

Compositos tratados con 0.01y 0.025 % Sr

Para estos dos compositos con bajos contenidos de Sr las características microestructurales son evaluadas en conjunto, ya que son semejantes, sin embargo se hace especial énfasis en aquellas características, en donde se muestren diferencias significativas. Las principales características microestructurales se presentan comparativamente en la TABLA 4.

TABLA 4
Características microestructurales de los compositos tratados con 0.01 y 0.025 % Sr

Muestra	Partic/mm ²	Conglom/mm ²	DAS (µm)	% porosidad	Morfología del Si eutéctico (nivel de modificación)
Sin Sr	43.5	26.7	24.9	3	Sin modificar
C-0.01 % Sr	122.5	23.5	24.1	3	malo (2)
C-0.025 % Sr	195.3	20.5	26.8	5	deficiente (3)

De esta tabla, se puede apreciar, en relación a la distribución e incorporación del cerámico, que la cantidad de partículas se incrementa considerablemente para ambas en relación al composito de referencia (Al-7Si-10 % vol. SiCp), el cual presentó en promedio 43.5 part/mm². El número de conglomerados es menor, lo que se relaciona con la presencia de mayor cantidad de partículas en la matriz, así mismo su distribución es más homogénea. Otra observación muy importante desde este mismo punto de vista, es la mayor cantidad de partículas en el composito con 0.025 % Sr comparado con el que contiene 0.01 % Sr, observar la FIGURA 25. Los resultados obtenidos de promover la incorporación de partículas de SiC concuerdan con algunos de los resultados cualitativos reportados por algunos autores (Young K. 1994; Kim Y.H., 1995; Kim Y.H., 1991; Wu S., 1999 y Jun 1999), los cuales indican que la distribución del refuerzo es más homogénea, reduciéndose la segregación a las regiones interdendríticas, además de modificar las gruesas placas del Si eutéctico de la matriz. Sin embargo los autores referidos, no discuten acerca del fenómeno que provoca la mejor distribución de las partículas de SiC, no reportan resultados de la cantidad de partículas por unidad de área en función de la cantidad de Sr adicionado, no indican el nivel



más adecuado de Sr para alcanzar la mayor incorporación de SiCp en combinación con una matriz con Si eutéctico de morfología globular fibrosa, con que nivel de Sr se provoca la involución del Si eutéctico y se inicia la precipitación de intermetálicos, a partir de que nivel de Sr se disminuye la cantidad de partículas de SiC en la matriz. La respuesta a las incógnitas anteriores son parte de la originalidad de esta tesis, la cual propone en base a los resultados dar respuesta a cada una de estas cuestiones.

Como ha sido reportado, la incorporación del cerámico reforzante depende fuertemente de condiciones como son: la velocidad de enfriamiento, reacciones interfaciales líquido-partícula y la tensión interfacial líquido-partícula, referido comúnmente al ángulo de contacto (Rohatgi P.K., 1986; Das, S, 1988; Han N., 1992; Laurent P., 1991; Lloyd D.J., 1994), por lo que estas tres condiciones o la interacción de las mismas, son los parámetros que sirven como marco para poder explicar la incorporación de partículas cuando se tiene la presencia de Sr. El parámetro velocidad de enfriamiento, no sería aplicable a este caso, puesto que las condiciones que la definen y que son: temperatura de colada, tamaño-geometría de la pieza, tipo de molde y fracción de refuerzo, se mantuvieron constantes para todos los compositos fabricados, una evidencia de ello es el espaciamiento interdendrítico secundario (DAS) que tanto en las muestras monolíticas, en el composito de referencia, los compositos tratados con Mg y con Na, la magnitud del DAS tiene variaciones poco significativas, indicativo que la velocidad de enfriamiento es similar en todos los casos, y que tienen un promedio de 5.5 °C/min. Considerando lo anterior, las condiciones de encapsulamiento-atrapamiento-rechazo, de las partículas de SiC durante la solidificación no dependen de este parámetro.

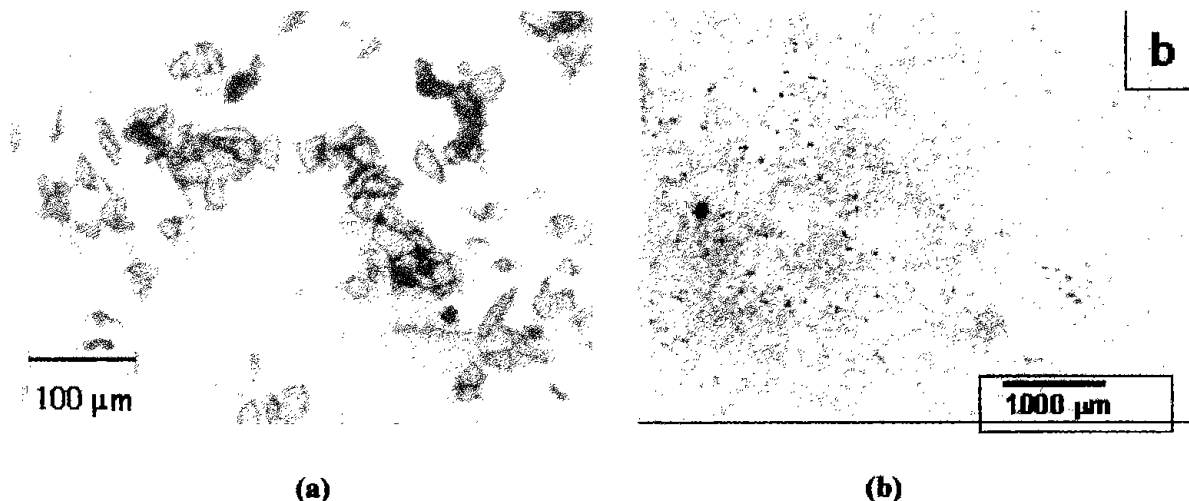
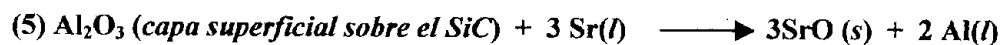


FIGURA 25. Microestructura mostrando la distribución de las partículas de SiC en la matriz (a) para el composito con 0.01 % Sr y (b) para el composito con 0.025 % Sr.

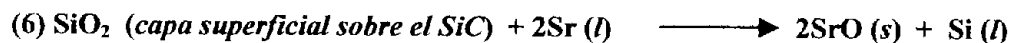
Considerando las reacciones interfaciales partícula-matriz líquida, la cantidad de 7 % de Si en la matriz, elimina la posibilidad de la disolución del SiC que causaría la formación del indeseable Al_3C_4 (Lin



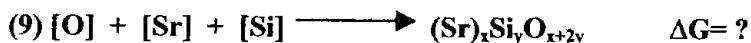
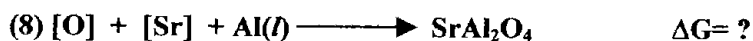
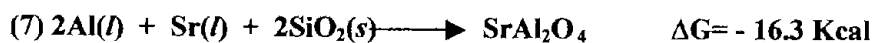
R.Y., 1989). Además en estas muestras no se detectó la presencia de Al_4C_3 , el análisis correspondiente se detallará más adelante, en el que se presentan los resultados obtenidos de estudio en la interfase matriz-SiC. Lo anterior quiere decir que el Sr podría afectar desde los siguientes puntos de vista la interfase matriz-SiC; primero la presencia de ciertas reacciones interfaciales provocadas por el Sr en solución líquida, para lo cual se proponen los posibles siguientes mecanismos:



$$\Delta G = -7.5 \text{ Kcal}$$



$$\Delta G = -32.6 \text{ Kcal}$$



Segundo la presencia de películas superficiales de SiO_2 y/o Al_2O_3 presentes sobre la superficie del SiC que normalmente reducen su humectabilidad, por aleaciones líquidas base aluminio podrían ser eliminadas por la presencia del Sr. Tercero presentarse la formación de algún tipo de compuesto interfacial base Sr, para finalmente en una cuarta etapa provocar la reducción del ángulo de contacto matriz líquida-SiC, con lo cual se mejora la compatibilidad matriz-cerámico. Este comportamiento puede sustituir el mecanismo asociado a la presencia de Mg, en la llamada "regla del Mg" para compositos Al- Al_2O_3 (Sukumaran 1995; Salvo 1991).

Los valores de energía libre para las reacciones 5, 6 y 7 fueron calculados considerando los datos tabulados en el ANEXO 2 y tomando en cuenta los valores de las actividades de los elementos aleantes en solución. Como puede apreciarse el signo y las magnitudes son del mismo orden que las propuestas para el caso de la presencia de Mg. Para los tres casos el valor de energía se calculo a la misma temperatura, es decir 750 C y a una concentración de 0.10 % en peso de Sr. Considerando los valores de ΔG , el compuesto interfacial más factible de formarse el SrO cuando se forma una película superficial de SiO_2 sobre las partículas de reforzante (SiC), que desplazaría la formación del mismo SrO cuando se forma una capa de Al_2O_3 superficial sobre el mismo SiC. Ya que la formación del aluminato de Sr ($SrAl_2O_4$) tiene un valor intermedio de ΔG entre los dos mecanismo anteriores, su formación es menos probable frente al SrO en el caso de la película superficial se SiO_2 sobre el SiCp y más probable cuando se forma la película superficial de Al_2O_3 . Otro punto interesante es notar que la magnitud y el signo de la energía libre son del mismo orden de magnitud para 0.10 % de Sr en comparación con los valores para 1 % de Mg, esto quiere



decir que una décima parte de Sr tendría el mismo efecto de 1 % de Mg, promoviendo la incorporación y distribución del SiC en matrices de aleación hipoeutéctica Al-7Si. Finalmente los valores de energía libre para los mecanismos 8 y 9, no fueron calculados debido a la complejidad para calcular la concentración de oxígeno en solución presente a la temperatura de trabajo.

La hipótesis aquí propuesta solo sería posible corroborarla, al comparar el ángulo de contacto entre el cerámico y la matriz con y sin Sr, o por análisis interfaciales matriz-cerámico que indiquen la presencia de algún compuesto o segregación en la interfase partícula-matriz, los estudios realizados al respecto se describirán con detalle en párrafos posteriores.

En lo que respecta a la evaluación de la morfología del Si eutéctico, la muestra con 0.01 % Sr, mostró un incipiente cambio del Si eutéctico, **FIGURA 26a**, mientras que la muestra con niveles del 0.025 % Sr presentó Si eutéctico con un cambio morfológico más marcado, **FIGURA 26b**. Cuando esta última muestra es comparada con la aleación matriz sin reforzar tratada con 0.020 % Sr, (**FIGURA 9** Parte II del Capítulo I), se puede observar que el grado en el cambio morfológico del Si eutéctico aquí es menor, es decir el grado de modificación de la matriz del composito se reduce. Lo anterior sugiere que del Sr total adicionado para modificar el Si eutéctico de la matriz, la mayor fracción es consumida para promover la humectabilidad e incorporación del reforzante, empobreciendo la matriz en Sr y provocando solo un ligero cambio morfológico del Si eutéctico. En un caso similar, el mecanismo de empobrecimiento o consumo parcial con adiciones de Mg, en el caso de compositos A356/Al₂O₃ y A356/SiC fue explicado por Samuel y Samuel (1995), en donde se propone que las cantidades nominales de Mg en la matriz (0.35 % Mg) son consumidas en la interfase matriz-cerámico durante el proceso de manufactura, disminuyendo el Mg de la matriz, lo cual se manifiesta en una inadecuada respuesta al tratamiento térmico de los compositos de los sistemas mencionados. En el mismo sentido se propone un mecanismo con adiciones de Sr, con la ventaja de que el Sr es un elemento más activo que el Mg debido a su potencial electromotriz más negativo, mejorando la eficiencia de las reacciones interfaciales matriz-cerámico que promueven la humectabilidad de este a la que se llamará en este trabajo "Teoría del Fraccionamiento de Sr". Además este elemento modifica el Si eutéctico de la matriz, característica muy importante en las aleaciones hipoeutécticas Al-Si con más del 5 % Si, en las cuales las propiedades mecánicas dependen fuertemente de la fracción de la fase eutéctica y de la morfología del Si eutéctico presente en la aleación.

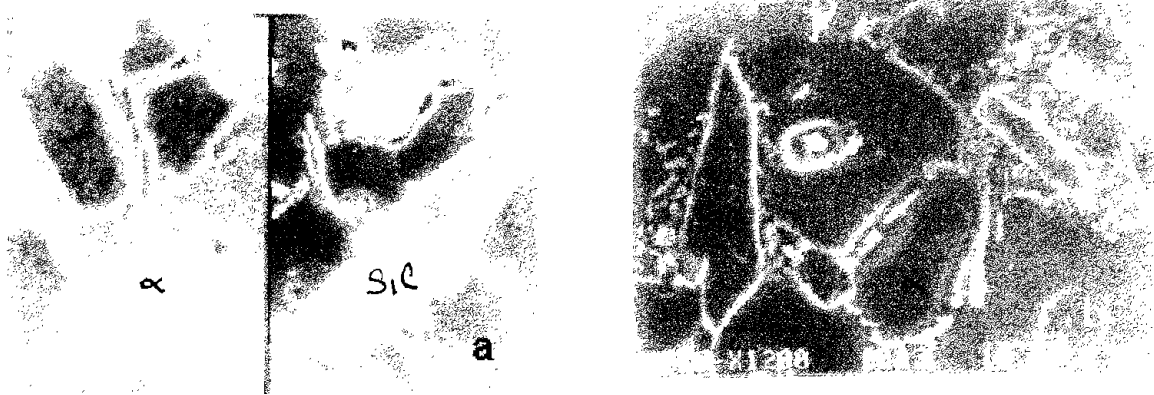


FIGURA 26. Detalle de las morfologías del Si eutéctico para los compositos con (a) 0.01 % Sr y (b) con 0.025 % Sr.

Con el objeto de profundizar en el análisis de estas dos muestras y tratar de mostrar evidencia de la partición o fraccionamiento del Sr, por un lado como modificador del Si eutéctico y como agente interfacial promotor de la humectabilidad, la muestra con 0.025 % de Sr se sometió a la caracterización de las fases presentes y especialmente de la región matriz-cerámico. La composición de las principales fases determinada por MEB-EDS, se presenta en la TABLA 5:

TABLA 5
Composición química de las fases presentes en el composito con 0.025 % Sr.

Zona	% Si	% Al	% Sr
Solución. Sólida (1)	0	100	0
Borde del Si eutéctico (2)	39	59	2
Interfase matriz-partícula (3)	79	15.5	5.5
Partícula de SiC (4)	86	10	4

Como puede apreciarse, no se detectó la presencia de Sr en la solución sólida $\alpha(\text{Al})$, mientras que en la región matriz-cerámico, la pequeña cantidad detectada en la interfase se interpreta como ruido del equipo. Adicionalmente, en el espectro del análisis EDS no fue posible identificar el pico correspondiente al Sr, lo anterior debido a las bajas cantidades presentes y a los elevados contenidos de Si en la muestra. Otro problema asociado a la identificación de estos niveles tan bajos es el traslape entre las líneas K_{α} del Si (1.739 Kev) y la débil señal L_{α} del Sr (1.806 Kev). Se trato de detectar el Sr en la línea K_{α} (14.14 Kev),



sin embargo, esta también es muy débil debido a la baja concentración de Sr, por lo que no fue posible apreciarlo en el espectro correspondiente. Los espectros EDS obtenidos para cada una de las regiones analizadas se pueden observar en la **FIGURA 27**.

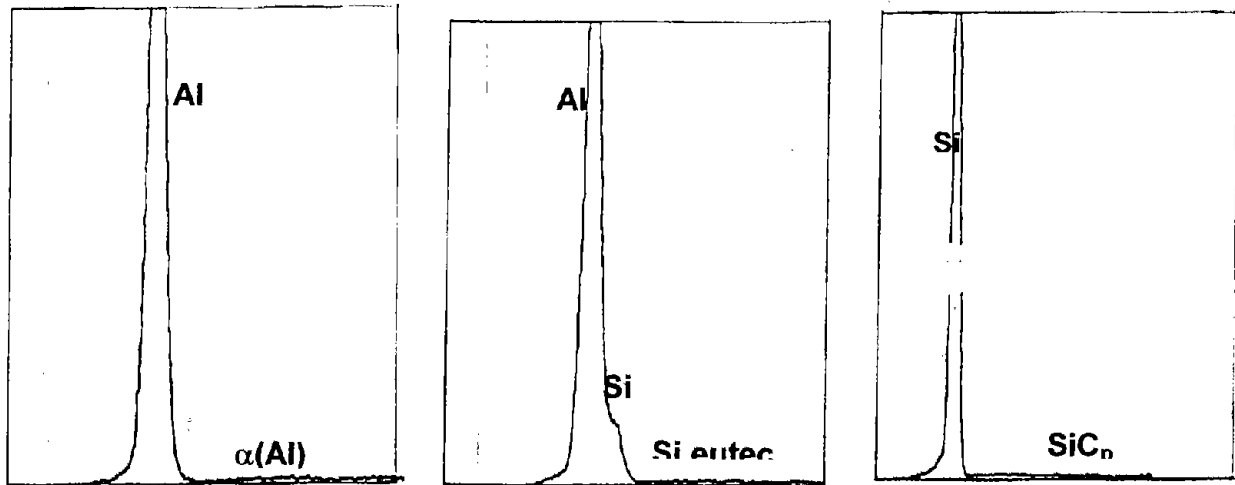


FIGURA 27. Espectros EDS del composito con 0.025 % Sr de: solución sólida $\alpha(\text{Al})$, Si eutético, partícula de SiC.

Ya que los resultados anteriores indican una aparente segregación interfacial de Sr, y con la finalidad de obtener evidencia experimental de este fenómeno, se realizó un mapeo elemental de Al, Si y Sr, **FIGURA 28**. Sin embargo los resultados obtenidos no revelan la segregación de Sr en la interfase partícula-matriz o en alguna zona de la matriz, lo cual es explicado con base al presunto consumo de Sr para mejorar la humectabilidad (fraccionamiento del Sr).

Analizando la secuencia de solidificación del composito, es decir la mezcla del cerámico disperso en la matriz líquida, el primer evento que sucedería es la nucleación y crecimiento de la fase primaria $\alpha(\text{Al})$, la cual no consume fracción alguna del Sr presente en solución líquida, en esta misma etapa y durante el crecimiento de esta fase primaria el líquido residual se enriquecería gradualmente de Sr y Si, en esta etapa se definen las condiciones de encapsulamiento-atrapamiento-rechazo del SiC, momento en el cual primero una fracción de Sr puede ser consumida para mejorar las condiciones de humectabilidad matriz-cerámico, posiblemente por la eliminación parcial de la película de SiO_2 que cubre el SiC de acuerdo a la ecuación (2) de este capítulo (el SiO_2 se puede formar durante la etapa de manufactura cuando se precalienta el SiC), esta eliminación es parcial debido a que la cantidad de Sr es insuficiente para eliminarla totalmente. Finalmente el líquido residual queda empobrecido en Sr, por lo que durante la transformación eutéctica solo provoca una modificación incipiente del Si eutético. Una evidencia del



mecanismo sugerido, es que el Si eutéctico en el composito con 0.025 % Sr presenta placas de Si eutéctico, en lugar de la morfología globular-fibrosa típica de la matriz monolítica con un nivel ligeramente inferior de Sr (0.02 % Sr), observar el detalle de la **FIGURA 26b**, esto se puede comparar con la **FIGURA 8**, Parte 2, Capitulo I.

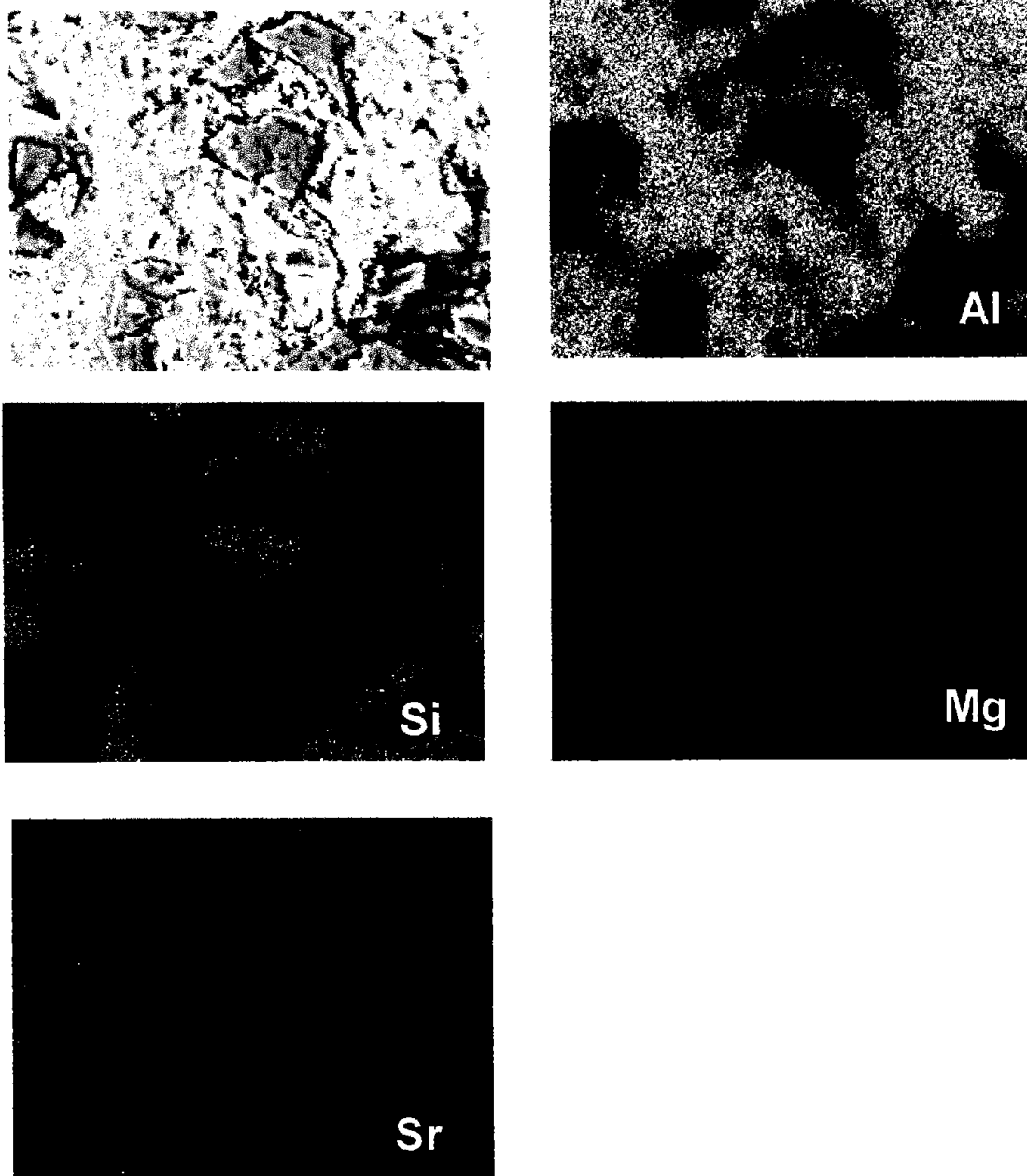


FIGURA 28. Composito con 0.025 % Sr, mapeo elemental de Al, Si y Sr.



Considerando el diagrama de fases ternario Al-Si-Sr en la región rica en aluminio y con pequeñas cantidades de Sr, es difícil predecir la formación de algún compuesto intermetálico binario o ternario en el cual esté involucrado el Sr, debido a la pequeña cantidad presente de este elemento. Autores como **Gruslezi** (1990) han mostrado evidencia experimental en matrices sin reforzar, que niveles del orden de 0.09 % Sr, provocan la precipitación de compuestos con Sr del tipo Al_4SrSi_2 (**Figura 12b**, Parte I Capítulo I). De acuerdo al diagrama ternario Al-Si-Sr con niveles inferiores al 1 % Sr, podría ser factible la presencia de compuestos del tipo $Al_2Si_2Sr(\tau_1)$ ó $Al_{16}Si_{30}Sr_8(\tau_2)$ (**Ganiev I.N 1977**), originados de una reacción eutéctica localizada en 575 °C y en una composición de 13 %Si y 0.03 % Sr (**Sato 1985**), observar la **Figura 16b** de la Parte I, Capítulo I, lo anterior muestra un desacuerdo entre estos autores, diferencia que tratará de ser aclarada en el análisis de muestras de composito con mayor contenido de Sr. Adicionalmente se analizó la muestra con 0.025 % Sr por rayos X, el espectro correspondiente se presenta en la **FIGURA 29**, en el cual se observan claramente los picos del Al, Si y SiC, pero no el pico asociado al Sr.

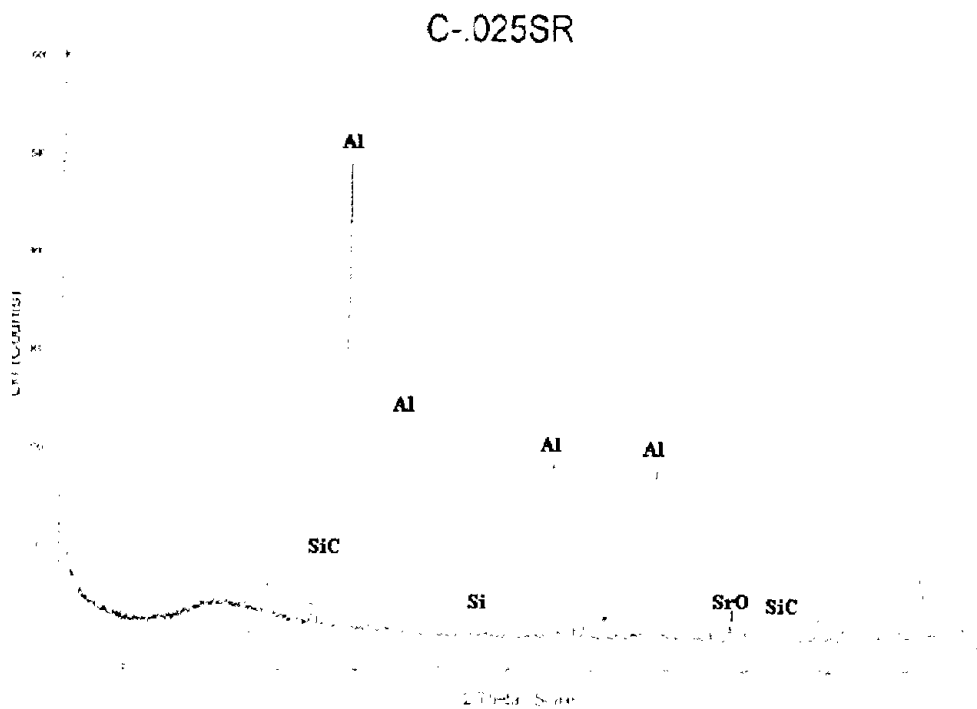


FIGURA 29. Composito con 0.025 % Sr, espectro de rayos X.

Considerando los resultados anteriores, es decir el consumo de prácticamente todo el Sr adicionado para mejorar la incorporación del SiC y la incertidumbre de las posibles fases



interfaciales que se puedan formar, se fabricaron muestras con mayores niveles de Sr. Lo anterior con el propósito de corroborar: (1) la hipótesis propuesta acerca del mecanismo de “fraccionamiento del Sr”, (2) determinar la posible segregación interfacial del Sr, (3) detectar e identificar la presencia de las fases y/o compuestos ricos en Sr, (4) determinar cual es el nivel más adecuado de Sr, que combine la mayor incorporación de partículas de SiC y (5) el nivel de Sr con el cual el Si eutéctico alcance totalmente una estructura globular-fibrosa que contribuya a mejorar las características microestructurales de la matriz.

Compositos tratados con 0.05 y 0.10 % Sr

Al igual que las muestras anteriores, las principales características microestructurales se presentan comparativamente en la TABLA 6, para estos casos también se enfatizarán las diferencias más significativas entre ambas y contra las muestras anteriores.

TABLA 6
Características microestructurales de los compositos tratados con 0.05 y 0.10 % Sr

Muestra	Partic/mm ²	Conglom/mm ²	DAS (µm)	% porosidad	Morfología del Si eutéctico (nivel de modificación)
Con 0.05 % Sr	253.5	13.8	24.5	5	Bien (4-5)
Con 0.10 % Sr	266.8	8.3	23.2	6	Bien(5)

Analizando las características microestructurales, de la TABLA 6, se observa que la incorporación del cerámico se incrementa considerablemente para ambas en relación al composito de referencia (43.5 part/mm²) y a las dos muestras anteriores. El número de conglomerados es menor lo que también se relaciona con la presencia de mayor cantidad de partículas en la matriz y su distribución más homogénea, FIGURAS 30a y 30b. Es importante hacer notar que la cantidad de partículas de SiC incorporadas es similar en ambos casos, lo que indicaría que la fracción de Sr utilizada en promover la mayor incorporación del SiC (humectabilidad) en conjunto con una matriz con Si eutéctico completamente modificada, esta cercana a estos niveles. Este resultado es muy importante, ya que contribuye a generar información original y valiosa acerca del efecto del Sr en compositos del sistema bajo estudio, ya que la literatura solo indica los resultados genéricos del uso de Sr en cantidades del orden del 0.02 % (Young K., 1994; Kim Y.H., 1995; Samuel F.H., 1994), que solo aportan información acerca del beneficio global sobre la respuesta al tratamiento térmico y la distribución cualitativa del SiC en la matriz.

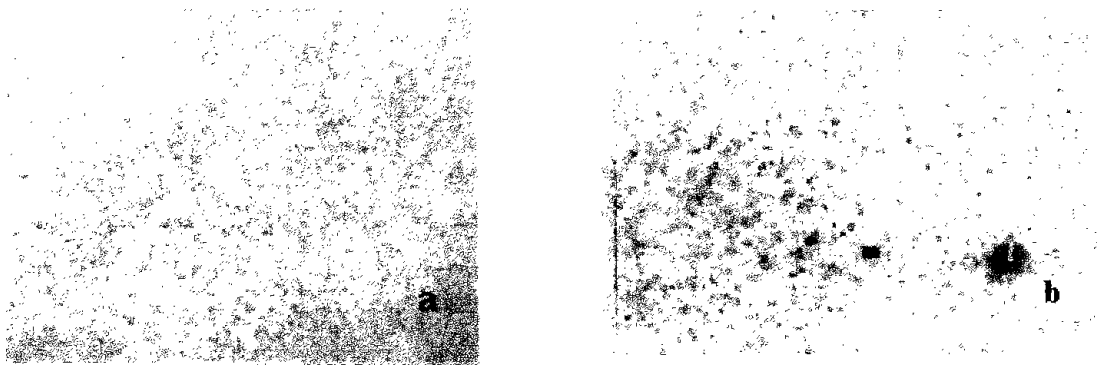


FIGURA 30. Microestructura que muestra la distribución del SiC en la matriz para los compositos con (a) 0.05 % Sr y (b) 0.10 % Sr

En relación a lo anterior se ha reportado para el caso de compositos reforzados con fibras de Al_2O_3 fabricados por infiltración, con matrices de Al-2Si y Al-12Si y con adiciones de hasta 0.5 y 1 % Sr, una mejora en las condiciones de fluidez de la matriz líquida durante el proceso de infiltración y también de la morfología del Si eutéctico (Gallernault, 1989). Los fenómenos presentes durante la fabricación de este tipo de compositos pueden cambiar radicalmente en relación a las características de los compositos particulados obtenidos por rutas de fabricación líquida, en los cuales el cerámico que se encuentra suspendido en la matriz líquida, la interacción matriz-cerámico y las condiciones de solidificación de la matriz en presencia de las partículas, juegan un papel fundamental en las características finales del composito. Adicionalmente la bibliografía relacionada con el efecto del Sr como promotor del cambio morfológico del Si eutéctico de matrices monofásicas Al-Si hipoeutéticas (hasta 13 % Si), susceptibles de modificación con Sr, recomiendan niveles máximos de Sr entre 0.02 y 0.04 %, ya que niveles superiores provocan la involución de la morfología del Si eutéctico, es decir la formación nuevamente de placas cortas y gruesas de Si, que causan un retroceso en las propiedades mecánicas, inhibiendo el efecto benéfico de este elemento (Zindel J.W., 1995; Fommei F., 1971; Borgereau P., 1967; Apelian D., 1986), condición que no es explicada por Gallernault, quien además no indica los compuestos de Sr formados con tan elevados niveles de Sr. Uno de los estudios que propone un mecanismo por la presencia de niveles entre 0.5 y 1% Sr en compositos, ha sido reportado en la bibliografía (McComb D.W., 2000) para caso del sistema matriz 6061 reforzado con fibras cortas de Si_3N_4 y $Al_{18}B_4O_{33}$, proponiendo la formación de compuestos interfaciales del tipo $(Mg,Sr)_xSi_yO_{x+2y}$ y suprimiendo la formación de espínelas de $MgAl_2O_4$, mecanismo que sin embargo podría cambiar para el caso del sistema bajo estudio, debido al tipo de reforzante, la composición química de la matriz, las condiciones de fabricación y de solidificación del composito que son diferentes.



Como puede apreciarse en la TABLA 6, el DAS se mantiene en la misma magnitud, por lo que el parámetro velocidad de enfriamiento no tiene efecto alguno. Sin embargo en el caso del Si eutéctico ambas muestras presentan morfología globular-fibrosa mejoradas, FIGURAS 31a y 31b, sin la precipitación de intermetálicos ricos en Sr, a pesar de que el Sr se encuentra en niveles superiores a los recomendados en la bibliografía y el evaluado experimentalmente para matrices monolíticas en esta tesis. Estas muestras no presentan regresión morfológica del Si a placas cortas y gruesa, lo que se interpreta como evidencia adicional de que, efectivamente, una fracción de Sr es consumida en cambiar la morfología del Si eutéctico de la matriz y otra desarrolla el papel de agente humectante entre la matriz y el cerámico. Para el caso del composito con 0.10 % Sr se obtiene una matriz totalmente globular fibrosa sin rastros de involución morfológica, observar el detalle de la FIGURA 31b inferior.

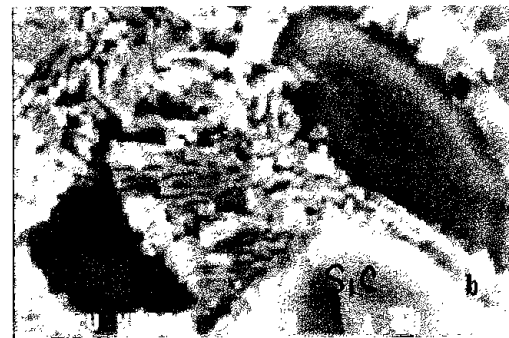
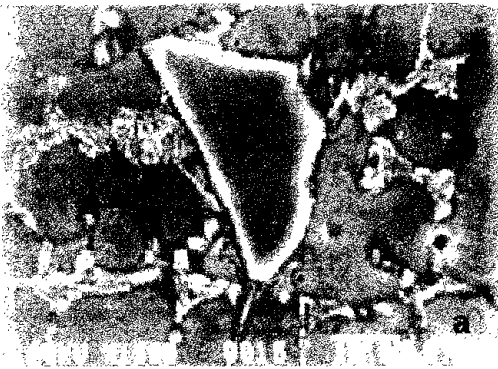


FIGURA 31. Morfología del Si eutéctico para los compositos (a) con 0.05 % de Sr y (b) con 0.10 % Sr, a baja resolución y mostrando el detalle de la morfología del Si eutéctico.

En ambas muestras se analizaron las fases presentes haciendo énfasis en la región matriz-cerámico, la composición química de cada una fue obtenidas por EDS, para el caso del composito con 0.10 % de Sr se muestra en la TABLA 7. No se detectó la presencia de fases de Sr en el composito con 0.05 % Sr, lo que concuerda con el diagrama de fases ternario Al-Si-Sr y lo sugerido por Gruslezki (1990). Para el caso del composito con 0.10 % Sr, se detectó la segregación de Sr en las regiones matriz --cerámico y en las partículas de SiC, a pesar de esto no se tiene la precipitación de fases intermetálicas de



Sr, fenómeno que sí se presenta con en las matrices monolíticas con estos niveles de Sr, comparar con la FIGURA 12 de la Parte II, Capítulo 1. Tampoco fue posible identificar el pico del Sr en el espectro correspondiente, la explicación es que la cantidad residual de Sr sigue siendo muy baja debido al papel dual que realiza el Sr, lo que lo hace difícil detectarlo, adicionalmente se da el traslape de las líneas K_{α} del Si y la L_{α} del Sr antes mencionado, por lo que el pico de energía del Si enmascara al débil pico del Sr. Los espectros EDS para las principales fases del composito con 0.10 % Sr se presentan en la FIGURA 32a. En la FIGURA 32b, se muestra la imagen obtenida por BSE (Electrones secundarios retrodispersados), así como los mapeos elementales de Al, Si y Sr, en estos se puede observar con especial atención el de Sr, el cual se concentra preferencialmente sobre la partícula de SiC, indicando la segregación de este elemento sobre el cerámico reforzante, lo anterior se considera como una determinante evidencia experimental del "fraccionamiento del Sr". Finalmente en la FIGURA 33 se presenta el barrido lineal elemental de Al, Si y Sr en la zona matriz-SiC-matriz, se puede observar con claridad que se tiene la presencia de una mayor concentración de Sr en la interfase matriz-cerámico, lo que evidencia aún más la suposición del papel dual del Sr adicionado, es decir: como modificador del Si eutéctico y como promotor de la incorporación del SiC (agente humectante).

TABLA 7
Composición química de las fases presentes en el composito con 0.10 % Sr.

Zona	% Si	% Al	% Sr
Solución. Sólida α (Al)	5	95	—
Borde del Si eutéctico (Si_e)	39	57	4
Interfase matriz-partícula (Int)	70	15	15
Partícula de SiC (SiC)	80	5	15

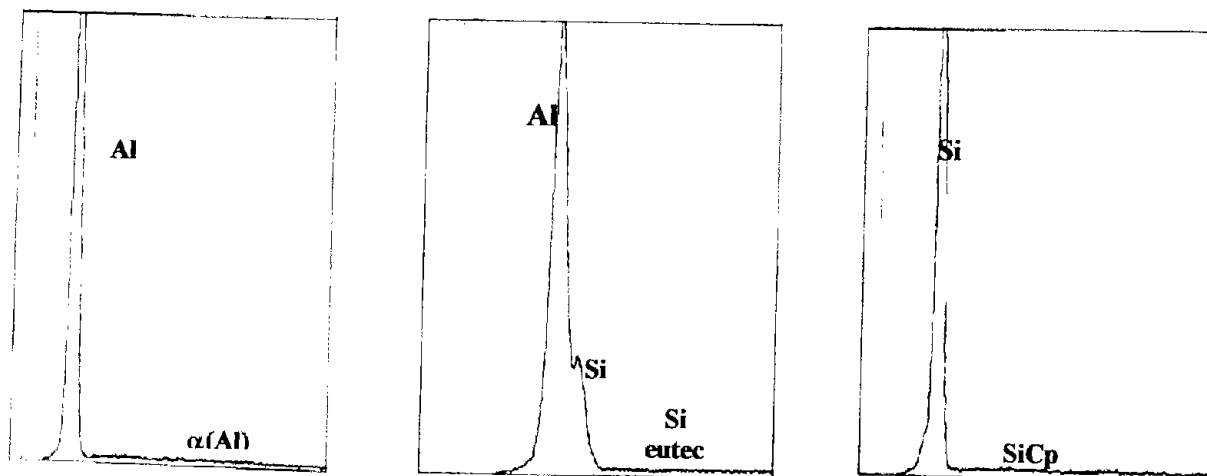


FIGURA 32a. Espectros obtenidos por EDS de las fases del composito con 0.10 % Sr.

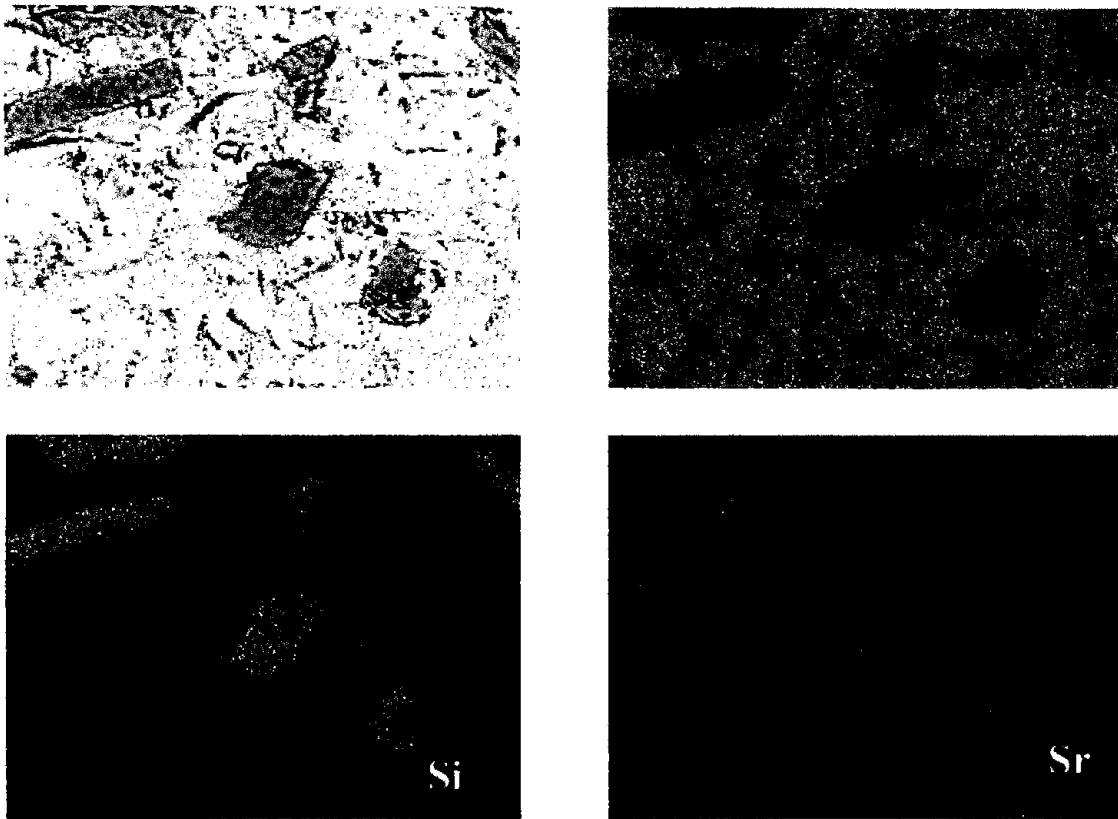


FIGURA 32b. Mapeo elemental de Al, Si y Sr, para el composito con 0.10 % Sr

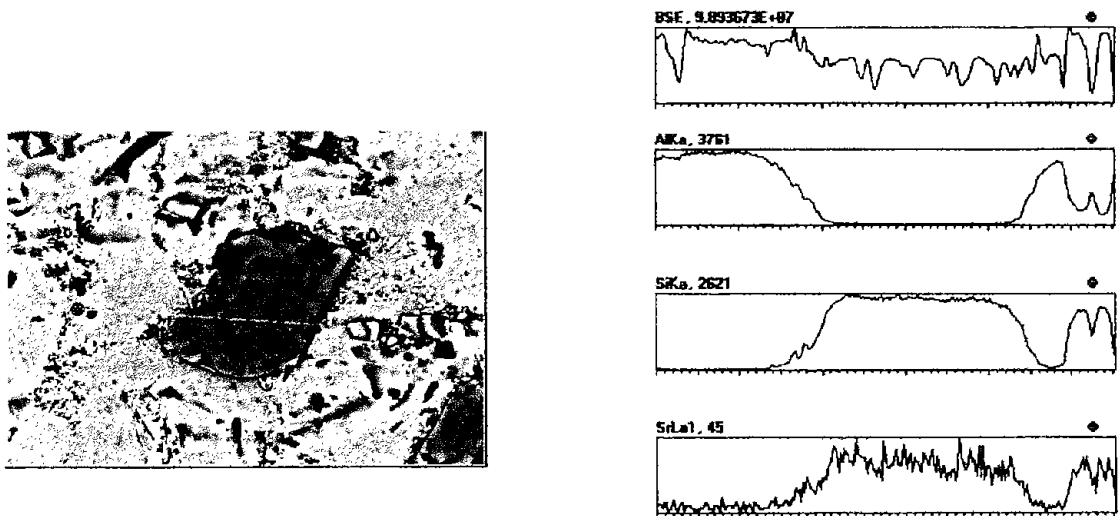


FIGURA 33. Barrido elemental lineal de Al, Si y Sr en la región matriz-SiC-matriz para el composito con 0.10 % Sr.



Aunque no fue el objetivo fundamental de esta tesis la evaluación del ángulo de contacto, para determinar el efecto del contenido de Sr sobre el mismo, este fue determinado por el método de la gota, de acuerdo a lo siguiente: muestras de aproximadamente 1.5 g. de aleaciones con diferentes contenidos de Sr y Mg, fueron colocadas sobre una superficie lisa de SiC, el conjunto base de SiC-muestra, se introdujo a un horno, el cual se purgó con Ar, para mantener una atmósfera inerte. Posteriormente se elevó la temperatura hasta 780 °C, temperatura a la cual se fundió la muestra convirtiéndose en una gota de aleación líquida, la cual se mantuvo por 5 minutos, se tomaron fotografías a través de una mirilla de cuarzo, los correspondientes ángulos de contacto se evaluaron directamente en la fotografía y fueron comparados con algunos datos reportados en la bibliografía (Eustathopoulos, 1989). Los resultados se presentan en la TABLA 8a y 8b.

TABLA 8a
Ángulos de contacto obtenidos experimentalmente

Muestra	Al	Al-7Si	Al-7Si-1Mg	Al-7Si-3Mg	Al-7Si-0.05Sr	Al-7Si-0.2Sr
ang. de contacto*	128	127	116	108	112	104

*evaluados después de 5 min. de contacto

TABLA 8b
Ángulos de contacto reportados en la literatura (Eustathopoulos, 1989)

muestra	Al	Al-2Mg*	Al-4.5Mg*	Al-5Si**
ang. de contacto	128	127	116	108

*evaluado después de 5 min de contacto

**evaluado después de 15 min de contacto.

De los resultados de la medición del ángulo de contacto se puede observar lo siguiente, la magnitud de los resultados experimentales obtenidos y los reportados en la literatura tienen valores similares, ambos el del Mg y el Sr disminuyen el ángulo de contacto, la presencia de Sr parece ser más eficiente en la disminución del ángulo de contacto, ya que niveles mucho más pequeños que los de Mg, reducen en la misma magnitud dicho ángulo. Estos resultados concuerdan con las observaciones hechas en los compositos con adiciones de Sr, corrobora el papel del Sr como agente humectante en el sistema Al-7Si-SiC bajo estudio, y el porque de promover una mejor distribución del SiC.

Sin embargo hasta este nivel de adición ensayado de 0.10 % Sr, no se logró identificar la presencia de fases que contengan Sr, que pueda explicar el fenómeno interfacial provocado por segregación que promueva la formación de alguna espínela ($SrAl_2O_4$) u óxido superficial (SrO), para predecir las posibles reacciones durante la fabricación del composito Al-7Si-Sr/SiC. Por tal motivo, se procedió a fabricar muestras de composito con contenidos de 0.2 y 0.3 % de Sr, las cuales son analizadas y descritas en los siguientes párrafos.



Compositos tratados con 0.20 y 0.30 % Sr

Como antecedente cabe mencionar, que estos niveles de Sr sobrepasan significativamente los niveles recomendables para producir formas globulares-fibrosas del Si eutéctico de la matriz sin reforzar, pero que sin embargo en el caso de compositos del sistema bajo estudio, y habiendo obtenido evidencia experimental del fraccionamiento del Sr, pueden dar información importante acerca de:

- en que momento se alcanza la inversión morfológica del Si eutéctico
- que fases ricas en Sr son precipitadas y en donde se ubican
- mejorar la adherencia o cohesión del cerámico en la matriz, por la presencia de fases intermetálicas ricas en Sr
- promover la mejora en propiedades mecánicas debido a la adhesión matriz-cerámico.

Lo anterior basados en los resultados hasta este punto obtenidos y considerando como antecedente los sistemas Al6061/Al₂O₃(fibras)-(0.5-1%Sr) y Al-Si-Si₃N₄-(0.5-1%Sr) obtenidos por infiltración y referidos anteriormente. Continuando con la misma metodología de análisis, se evaluaron a la par los compositos con 0.2 y 0.3 % de Sr las principales características microestructurales, se muestran en la TABLA 9.

TABLA 9

Características microestructurales de los compositos tratados con 0.20 y 0.30 % Sr

muestra	Partic/mm ²	Conglom/mm ²	DAS (µm)	% porosidad	Morfología del Si eutéctico (nivel de modificación)
Con 0.20 % Sr	195.8	20.5	23.3	6	Supermodificado* (Si muy fino)
Con 0.30 % Sr	94.5	21.1	22.2	15	Sobremodificado* (regresión morfológica) conglomerados grandes y alta porosidad

*consultar anexo I del Capítulo I.

Los resultados de la tabla anterior presentan un DAS similar a las muestras anteriores, mientras que un punto muy importante es la disminución del número de partículas por unidad de área, así como el aumento en la cantidad y el tamaño de conglomerados y el incremento significativo de la porosidad de las muestras. Lo anterior es un indicativo de que con niveles del 0.2 % se inicia la inversión del efecto humectante, así como el inicio de la involución morfológica del Si eutéctico, la cual se hace más notoria en la muestra con 0.30 % de Sr. Considerando la microestructura obtenida de la matriz Al-7%Si con 0.30 % Sr y el diagrama ternario Al-Si-Sr en la parte rica en Al (Ganiev, 1977) para hacer el análisis de la solidificación del composito, primero se tendrá la formación de la fase α(Al) a aproximadamente 632 °C, seguida por un enriquecimiento de Si y Sr del líquido residual antes de la reacción eutéctica punto en el cual una fracción de Sr es segregada sobre la superficie de la partícula de SiC (efecto humectante y



fraccionamiento del Sr), posteriormente se tiene la formación del eutéctico Al-Si a 577 °C, y finalmente el Sr en exceso da origen a la formación del intermetálico $SrAl_2Si_2$ lo cual ocurre alrededor de los 575 °C, como puede apreciarse la formación del Si eutéctico y el intermetálico base Sr es casi simultánea, esto explicaría la ubicación en la región interdendrítica de la fase rica en Sr. Sin embargo en el caso del composito con 0.20 % Sr, esta fase no fue detectada, a pesar de los niveles tan elevados de Sr. Cuando se compara el composito con 0.20 % Sr con la matriz sin reforzar con el mismo contenido de Sr, una diferencia significativa en la microestructura es la presencia de partículas del intermetálico $SrAl_2Si_2$ en la matriz sin reforzar, comparar con la FIGURA 11b de la Parte 2 del Capítulo I. Detalles de lo anteriormente descrito se muestran en las FIGURAS 34a y 34b, 35a y 35 b. Los resultados obtenidos para estas dos muestras, son evidencia adicional de que se presenta un consumo parcial de Sr cuando se encuentran presentes partículas de SiC, en este caso empobreciendo la cantidad de Sr disponible para formar el intermetálico $SrAl_2Si_2$.

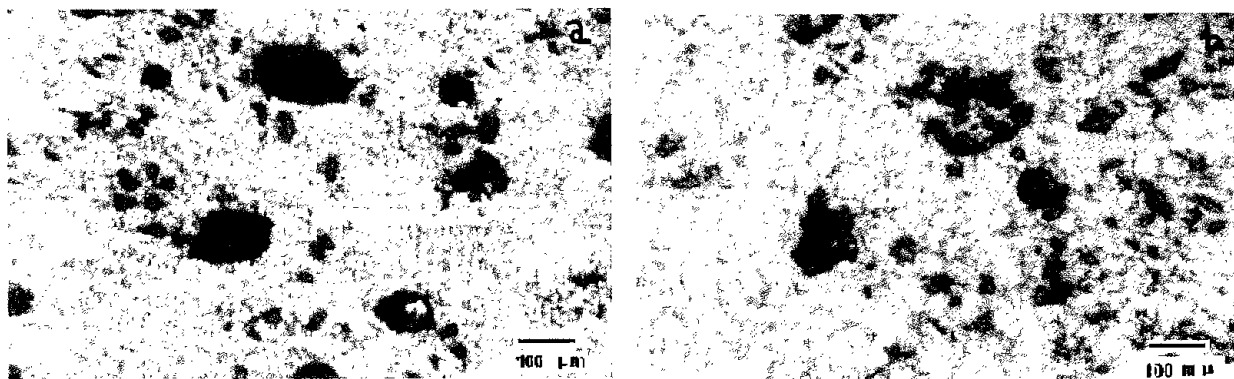


FIGURA 34. Microestructura que presenta la incorporación de SiC en la matriz y la porosidad de los compositos con (a) 0.20 % Sr y (b) con 0.30 % Sr.

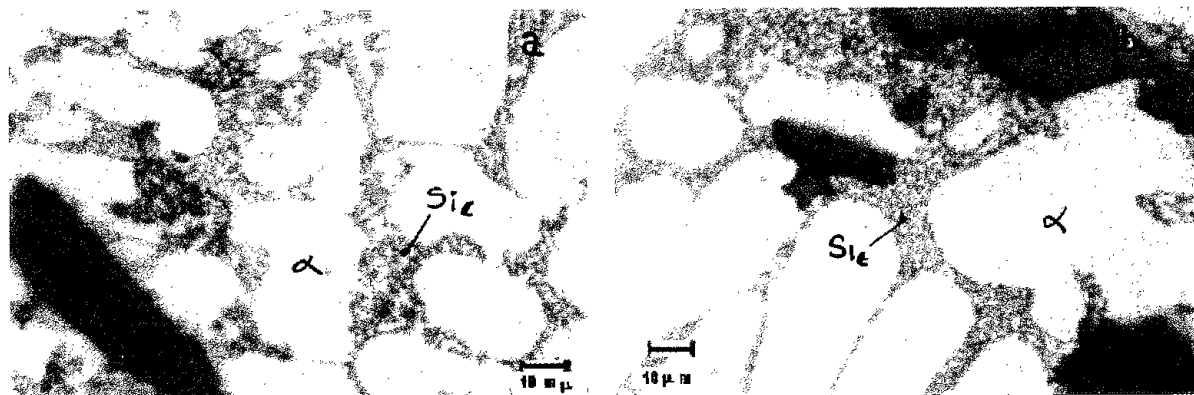


FIGURA 35. Detalle del Si eutéctico de los compositos con (a) 0.20 % Sr y (b) 0.30 % Sr



En la FIGURA 35b, para la muestra con 0.30 % Sr, es posible observar en algunas zonas la involución de la morfología del Si eutéctico de la matriz, asociado al exceso de Sr adicionado. También fue detectada la presencia de fases adicionales localizadas preferencialmente en la interfase matriz cerámico, primero mediante observaciones realizadas por MO, FIGURA 36, la cual fue sometida a condiciones de ataque estrictamente controlado con HF al 0.5 %, ya que tiempos excesivos disuelven totalmente esta fase y en muestras sin ataque estos no se aprecian con claridad, este tiempo oscila entre 2 y 4 segundos, utilizando la técnica de frotación o fricción. Para esta muestra, se pueden observar las partículas de compuestos de Sr, sin embargo la cantidad presente de ellas es aún menor que en la muestra de matriz monolítica tratada con 0.10 % de Sr, la explicación de esta diferencia se hace en base al consumo de Sr como agente humectante para incorporar el SiC, adicionalmente estos niveles tan altos de Sr, provocan una sensible disminución en la cantidad de partículas de SiC en la matriz. La muestra presentó un elevado contenido de porosidad, la cual generalmente es asociada a la elevada cantidad de Sr presente (Sigworth G.K., 1994; Fuoco R., 1994).

Análisis elementales por EDS fueron realizados a esta fase, la composición química promedio de la misma fue de 33.9 % atm. Si, 41.4 % atm. de Sr y 24.5 Sr % atm. de Al, con lo que la estequiometría del compuesto es muy cercana a $SrAl_2Si_2$, lo cual tiene correspondencia con la denominada fases τ_1 en el diagrama ternario Al-Si-Sr. Al parecer la presencia de SiC podría actuar como centro de nucleación del intermetálico rico en Sr, lo cual contribuiría potencialmente a una mejor adherencia matriz-cerámico, sin embargo la presencia en ciertas proporciones de estas fases pueden fragilizar en gran medida a los materiales compuestos, así como de las matrices monolíticas. El análisis lineal elemental matriz-SiC-matriz, así como los mapeos elementales de Sr, Al y Si, corroboran la ubicación de estas fases en la interfase matriz-cerámico, así como la segregación de Sr sobre las partículas de SiC, FIGURAS 37 y 38. Considerando lo anterior es posible deducir que las partículas ricas en Sr tienen nucleación preferencial sobre las partículas de SiC (reforzante), lo anterior se debe probablemente a que opera un mecanismo similar al de la precipitación del Si eutéctico o Si primario sobre las partículas de SiC o Al_2O_3 en compositos con matriz Al-Si, en el cual la tensión interfacial entre estas dos fases es menor que para el $\alpha(Al)$ primario-SiC, condición que favorece dicha ubicación durante la solidificación del composito.

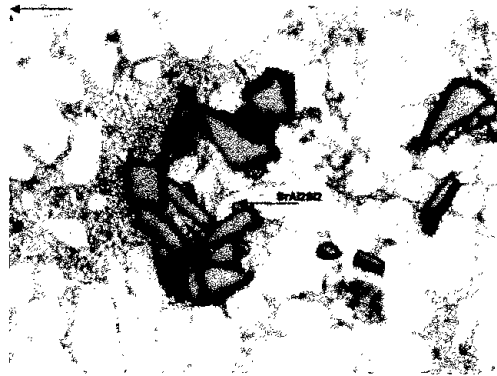


FIGURA 36. Composito con 0.30 % Sr, forma y ubicación de la fase rica en Sr identificada por MO.

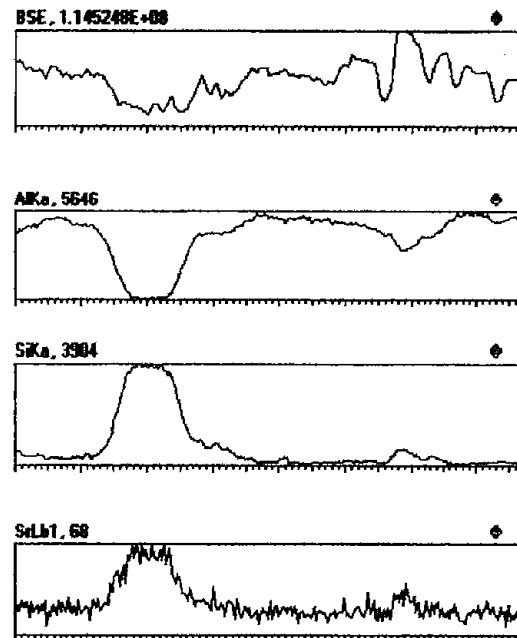
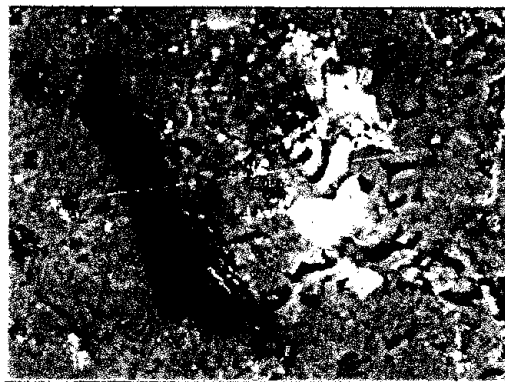


FIGURA 37. Composito con 0.20 % Sr, barrido lineal elemental de Al, Si y Sr de la interfase matriz-partícula-matriz.

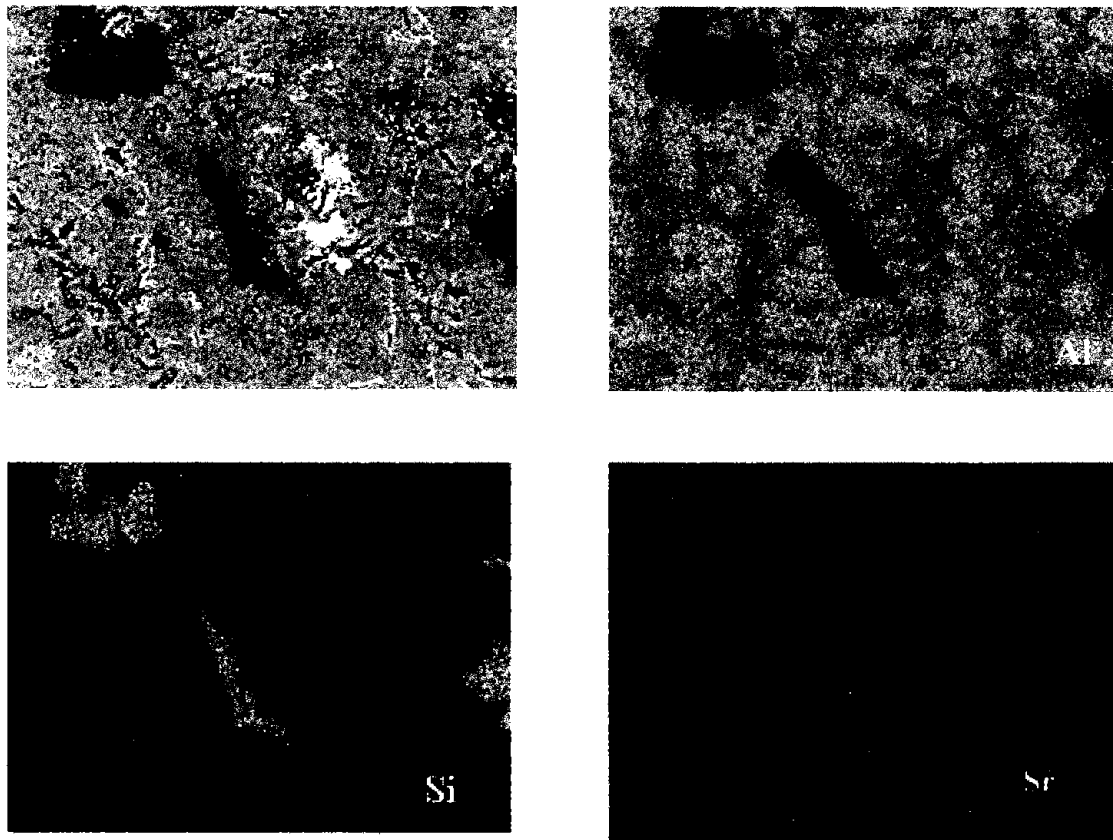


FIGURA 38. Mapeo elemental Al, Si y Sr, para el composito con 0.20 % Sr. Notar la concentración de Sr en las regiones donde se ubica la partícula de SiC.

Estudios realizados por rayos X, revelan en el caso de la muestra con 0.30 % Sr el débil pico de la presencia de compuestos con Sr, esto se observa en el espectro de la **FIGURA 39**.

Finalmente con el objeto de hacer más claro el papel del Sr en compositos del sistema bajo estudio, se fabricaron muestras con 0.5 % Sr, los resultados de la evaluación de estas se presentan en los párrafos siguientes.

Compositos tratados con 0.5 % Sr.

En esta muestra básicamente se analizó en tres aspectos (a) la ubicación, (b) el aumento de la fase ricas de Sr y (c) corroborar la composición química del compuesto, para ello la cantidad de fase de intermetálico con Sr con el incremento en la adición de Sr se muestra en la **FIGURAS 40a**.

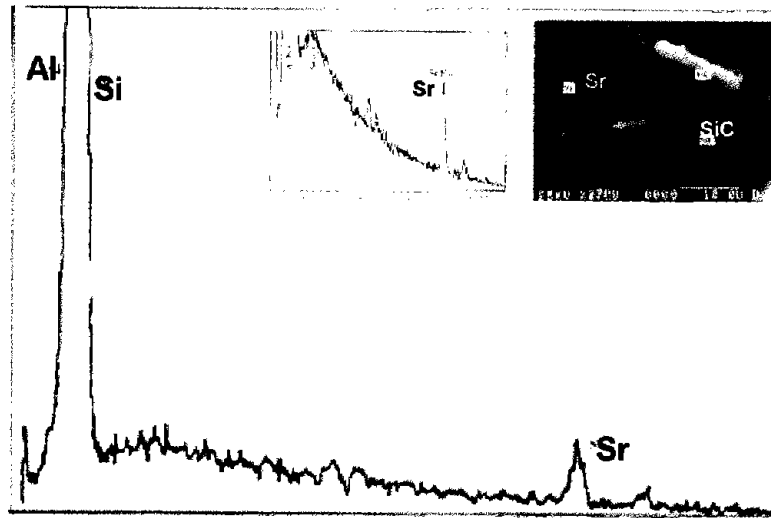


FIGURA 41. Composito con 0.50 % Sr, espectro WDS de la fase rica en Sr. Los recuadros muestra detalle del pico de Sr y el mapeo elemental de Sr en la región matriz-SiC.

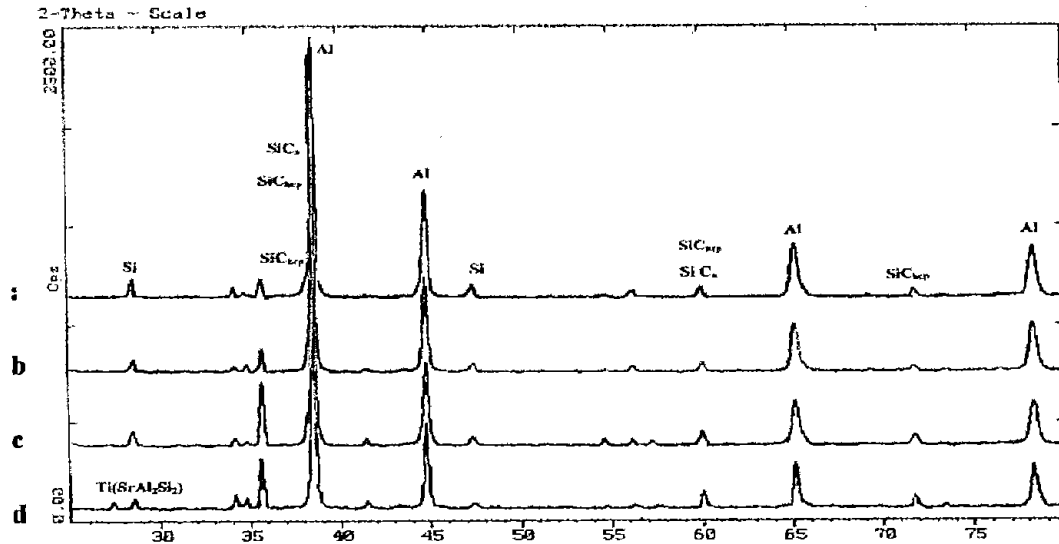


FIGURA 42. Comparación de los espectros de rayos X de las muestras con (a) 0.01, (b) 0.05, (c) 0.10 y (d) 0.30 % de Sr, solo en la muestra con 0.3 % Sr se observa con relativa claridad el pico correspondiente al compuesto $SrAl_2Si_2$

Resumen de resultados y tablas comparativas entre compositos con Mg, Na y Sr.

En la TABLA 10 se resumen las características microestructurales evaluadas en los compositos con Sr comparándose contra la matriz de referencia, esta tabla se completa con los valores de microdureza Vickers de la matriz para cada muestra. Adicionalmente en la TABLA 11, se presenta la comparación de la cantidad y tamaño de partículas por unidad de área de la fase $SrAl_2Si_2$ (τ_1) en los compositos con diferentes contenidos de Sr.

Para hacer más claro el efecto de la cantidad retenida de partículas de SiC retenidas en la matriz en función del contenido de Sr, se presenta la grafica 1, en esta se puede observar que la cantidad máxima



PARTE III. RESULTADOS , DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES
CAPITULO I. Caracterización de Compositos

de partículas de SiC se sitúa entre 0.05 y 0.10 % Sr, además de promover una adecuada modificación de la matriz, sin la precipitación de intermetálicos masivos ricos en Sr como sucede en las matrices sin reforzar, fenómeno que ha sido explicado en párrafos anteriores.

TABLA 10
Características microestructurales de compositos sin y con Sr.

Composito	Nm*	DAS (μm)	Par/ mm^2	Aglo/ mm^2	% P	HV	Comparación
C-sin Sr	Muy Ligero	24.9 SD=1.63	43.5 SD=3.8	26.7 SD=3.2	3	97.5	Presencia de aglomerados y baja cantidad de SiCp
C-0.01 % Sr	Ligero	24.1 SD=1.51	122.5 SD=2.7	23.5 SD=2.7	3	99	Similar a la anterior, presencia de Si acicular.
C-0.025%Sr	Deficiente	26.8 SD=1.97	195.3 SD=2.4	20.5 SD=2.3	5	96	Incorporación total, menor cantidad de conglomerados de partículas de SiC
C-0.05 % Sr	Bien	24.5 SD=1.37	253.5 SD=1.9	13.85 SD=2.01	5	99	Incorporación total, disminución de la cantidad de conglomerados.
C-0.10 % Sr	Bien	23.2 SD=1.28	266.8 SD=1.7	8.3 SD=1.9	6	98.5	Incorporación total, disminución de la cantidad de conglomerados
C-0.20 % Sr	Supermodificado	23.3 SD=1.73	195.8 SD=2.3	20.5 SD=2.8	6	100	Incorporación total, disminución de la cantidad de conglomerados y disminución de la cantidad de SiC en la matriz.
C-0.30 % Sr	Sobremodificado	22.2 SD=1.8	84.5 SD=3.5	21.5 SD=2.9	15	95	Baja incorporación, elevada porosidad y presencia de conglomerados, precipitación de fases masivas ricas en Sr
C-0.50 % Sr	Sobremodificado	23.3 SD=1.21	61.3 SD=3.5	23.5 SD=3.6	18	97.5	Similar al caso anterior, con mayor proporción de intermetálico base Sr.

*Nm = Nivel de modificación consultar anexo I del Capítulo I, DAS = espaciamento interdendrítico promedio(μm), par/ mm^2 = cantidad de partículas promedio por mm^2 , aglo/ mm^2 = cantidad de aglomerados promedio por mm^2 , % P = porcentaje de porosidad. SD = desviación estándar para cada parámetro evaluado.

*Los resultados obtenidos en esta tabla son el promedio de la evaluación de la zona superior e inferior de la muestra, en cada zona se evaluaron por lo menos 6 campos de la microestructura.



TABLA 11

Densidad de partículas τ_1 (SrAl_2Si_2) en los diferentes compositos fabricados comparada con la de las matrices monolíticas.

Muestra	Partículas de τ_1/mm^2	Tamaño de τ_1 (μ)	Ubicación
Compositos			
Con % Sr \leq 0.10	No presentan fase τ_1		
C- 0.20 % Sr	No presentan fase τ_1		
C-0.30 % Sr	97 SD=1.41	3.65 SD=1.35	Interfase matriz-cerámico
C-0.50 % Sr	137.2, masivas SD=2.5	9 SD=2	Interfase matriz-cerámico
Matriz monolítica			
M-0.05 % Sr	No presentan fase τ_1		
M-0.10 % Sr	220 SD=1.82	4.3 SD=1.5	Regiones interdendríticas
M-0.20 % Sr	365 SD=4.15	9.2 SD=1.9	Regiones interdendríticas

El valor de cada parámetro es el valor promedio y SD indica la desviación estándar correspondiente.

En la TABLA 12, se presentan los resultados para los compositos tratados con Mg y sal base Na, comparados contra el composito de referencia.

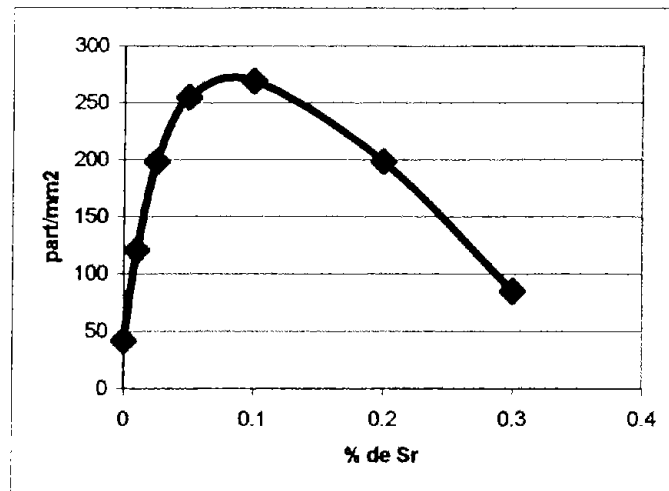
TABLA 12

Características microestructurales de los compositos con Mg y sal base Na

Condición*	DAS μm	partic/ mm^2	conglomerados/ mm^2	% P	Observaciones
Referencia	26 SD=1.35	41.6 SD=4.5	24.5 SD=3.8	3	Elevada cantidad de conglomerados y segregación de SiC.
C-1 Mg	24.5 SD=1.22	75.7 SD=4.1	16.2 SD=2.1	7	Presencia elevada de conglomerados y alta porosidad
C- 2 Mg	25 SD=1.41	79.8 SD=2.9	12.8 SD=1.78	8	Presencia elevada de conglomerados y alta porosidad
C-0.65 % de sal de Na	25.2 SD=1.61	0	0	2	No se incorporaron partículas de SiC

*Los resultados obtenidos en esta tabla son el promedio de la evaluación la zona superior e inferior de la muestra, en dichas zonas se evaluaron por lo menos 6 campos de la microestructura. SD representa la desviación estándar de los resultados obtenidos.

En relación a los análisis químicos globales de la matriz, estos se realizaron por espectrometría de absorción atómica, sin embargo las diferencias entre los niveles adicionados y el Sr residual fueron significativas, por lo que se tomo como criterio el nivel de la modificación del Si eutéctico de la matriz, así como la cantidad de fase intermetálica rica en Sr, lo cual es un indicativo de la variación de las concentraciones de Sr en los compositos.



GRAFICA 1. Efecto de la cantidad de Sr sobre la cantidad de partículas retenidas en la matriz

5. COMPOSITOS TRATADOS CON TITANIO

Con el propósito de determinar el efecto de la presencia de Ti, los compositos tratados con este elemento se evaluaron a dos niveles: el macroestructural y el microestructural. En el caso del nivel macroestructural se evaluó específicamente el tamaño de macrograno ASTM, para establecer la relación de esta característica con la distribución del cerámico en la matriz, bajo la hipótesis de que tamaños de grano finos y equiaxiales promueven una distribución más homogénea del reforzante, debido a la elevada cantidad de límites de grano favorecida por la presencia de este tipo y tamaño de grano. A nivel microestructural se evaluó la distribución del SiC en la matriz, la cantidad de conglomerados de partículas por unidad de área y por técnicas de microanálisis (WDX y EDX) la distribución del titanio en la matriz, así como la ubicación de las fases ricas en Ti y/o B. Lo anterior con el objeto de vislumbrar los efectos de la presencia de Ti y/o B, así como definir la factibilidad, conveniencia o inconveniencia de aplicar tratamientos de refinación de grano, los cuales la bibliografía no trata ni detalla con claridad para el caso de compositos colados. Los resultados de los estudios para compositos con adiciones de 0.15 % Ti en forma de sal de K_2TiF_6 , 0.25 % de Ti en forma de aleación maestra Al-6Ti y de 0.15 % de Ti/0.04 % B en forma de aleación maestra Al-5Ti-1B, se presentan a continuación. Las condiciones de adición para estas muestras se definieron en función de la cantidad que produce un correcto efecto refinante sobre la aleación monolítica Al-7Si, resultados que fueron presentados en el Capítulo I de la Parte II de esta tesis.

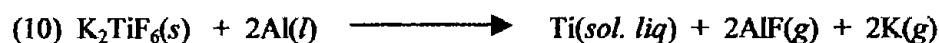
Composito tratado con 0.15 Ti (Sal K_2TiF_6)

En relación a las **características macroestructurales**, es decir el tamaño de grano, se puede observar la presencia de granos de forma columnar localizados en la periferia y de granos equiaxiales localizados al centro de la muestra, con tamaños muy grandes del orden de 6-7 ASTM



observar FIGURA 43a. Esto indica que la adición de Ti en forma de sal de K_2TiF_6 , no produce el efecto refinante que se obtuvo en la matriz sin reforzar tratada en las mismas condiciones de adición de Ti y que en el caso de la matriz sin reforzar coincide con lo reportados en la literatura (Backerud L., 1991; Backerud L.,1991; Chai G., 1990; Van Wigger 1993; Tandel P.A., 1993; Mats Johnson, 1993; Lee Y.C., 1999). Lo anterior es una evidencia de la pérdida de la eficiencia del refinador relacionado con la pérdida o eliminación del Ti durante el proceso de manufactura del composito y/o durante las primeras etapas de solidificación del mismo, ya que al haber una disminución de Ti se inhibe el fenómeno de nucleación heterogénea que promueve la presencia de granos equiaxiales finos en la matriz.

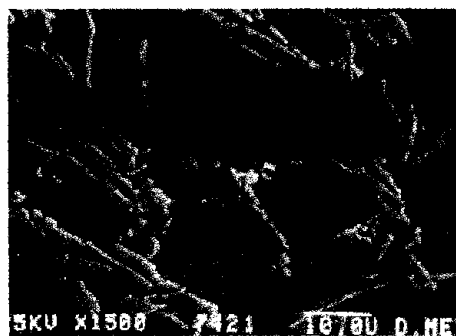
Desde el punto de vista microscópico, el análisis metalográfico, revela la nula incorporación de partículas de SiC en la matriz, FIGURA 43b. Se observa que el Si eutéctico conserva su forma acicular, es decir similar al de las aleaciones sin adiciones de Sr, esto era de esperarse, ya que el Ti no tiene ningún efecto sobre el mecanismo de crecimiento del Si durante la transformación eutéctica (St John D.H., 1999) y básicamente solo promueve la nucleación heterogénea de la fase primaria $\alpha(Al)$. La decohesión y asentamiento de las partículas de SiC en la matriz durante el proceso de manufactura se pueden atribuir a la presencia del elemento alcalino potasio y compuesto halogenado de aluminio, que se generan por la adición de la sal con la que se introduce el Ti. Considerando el mecanismo de descomposición del K_2TiF_6 , propuesto por Barrand M. (1964):



se puede observar la generación de potasio gaseoso, así como del compuesto halogenado AlF_3 , dentro del baño metálico, los cuales provocan la decohesión matriz-cerámico.



(a)



(b)

FIGURA 43. Composito Al-7Si/10 % SiC tratado con 0.15 % en peso de Ti en forma de sal K_2TiF_6 (a) macroestructura y (b) microestructura y mapeo elemental de titanio obtenido por WDS en la matriz libre de partículas de SiC.



Aunque no se tienen referencias sobre la refinación de compositos con adición de sales base Ti, Liu (1993) y Argo (1987), indican que la presencia de coberturas de tratamiento que contengan vehículos a base de Na, K o halógenos, producen una deshumectación total de reforzante SiCp. Esto se explica en base a que el Na y/o K, se absorben en la interfase del SiC, incrementando sensiblemente la tensión interfacial, con una consecuente decohesión matriz-cerámico, lo que provoca la deshumectación y asentamiento total del cerámico durante el proceso de manufactura. Una clara evidencia experimental de la explicación anterior es la matriz libre de partículas de SiC, FIGURA 43a.

Estudios adicionales para obtener mayor información acerca de la presencia del Ti cuando se adiciona en forma de sal K_2TiF_6 , fueron realizados por SEM asistidas por métodos EDX. Análisis puntuales EDS sobre la matriz indican contenidos insignificantes de Ti, del orden del 0.50 % y Al del orden del 99.5 %, comparados contra los mayores niveles obtenidos en la matriz monolítica con adición de Ti. El espectro característico de la solución sólida $\alpha(Al)$ se muestran en la FIGURA 44.

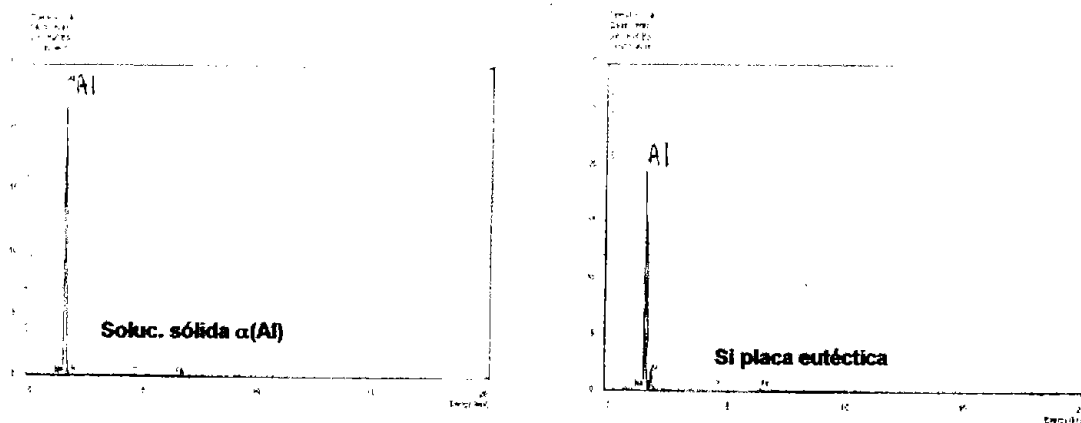


FIGURA 44. Composito con 0.15 % Ti, tratado con sal de K_2TiF_6 , espectros característicos de la solución sólida $\alpha(Al)$ y las placas de Si eutéctico.

Mapeos elementales de titanio obtenidos por WDS muestran un empobrecimiento del Ti en la matriz del “composito” cuando se compara contra la matriz monolítica (Capitulo I-Parte II), ambas en las mismas condiciones de tratamiento con sal de Ti, FIGURA 43b. Adicionalmente se realizaron mapeos elementales por EDS de Al, Si, Ti, F y Na, en la matriz, los cuales muestran la distribución de cada uno de estos elementos, en donde el Ti, el K y el F se encuentran en bajos niveles y distribuidos homogéneamente en la matriz, FIGURA 45.

Los resultados anteriores confirman la falta de retención de Ti, capaz de inducir el mecanismo de reacción peritética, es decir, primero la formación de $TiAl_3$, para que este actúe posteriormente como centros de nucleación heterogénea de la fase primaria $\alpha(Al)$ y refine finalmente el tamaño de grano de la matriz.

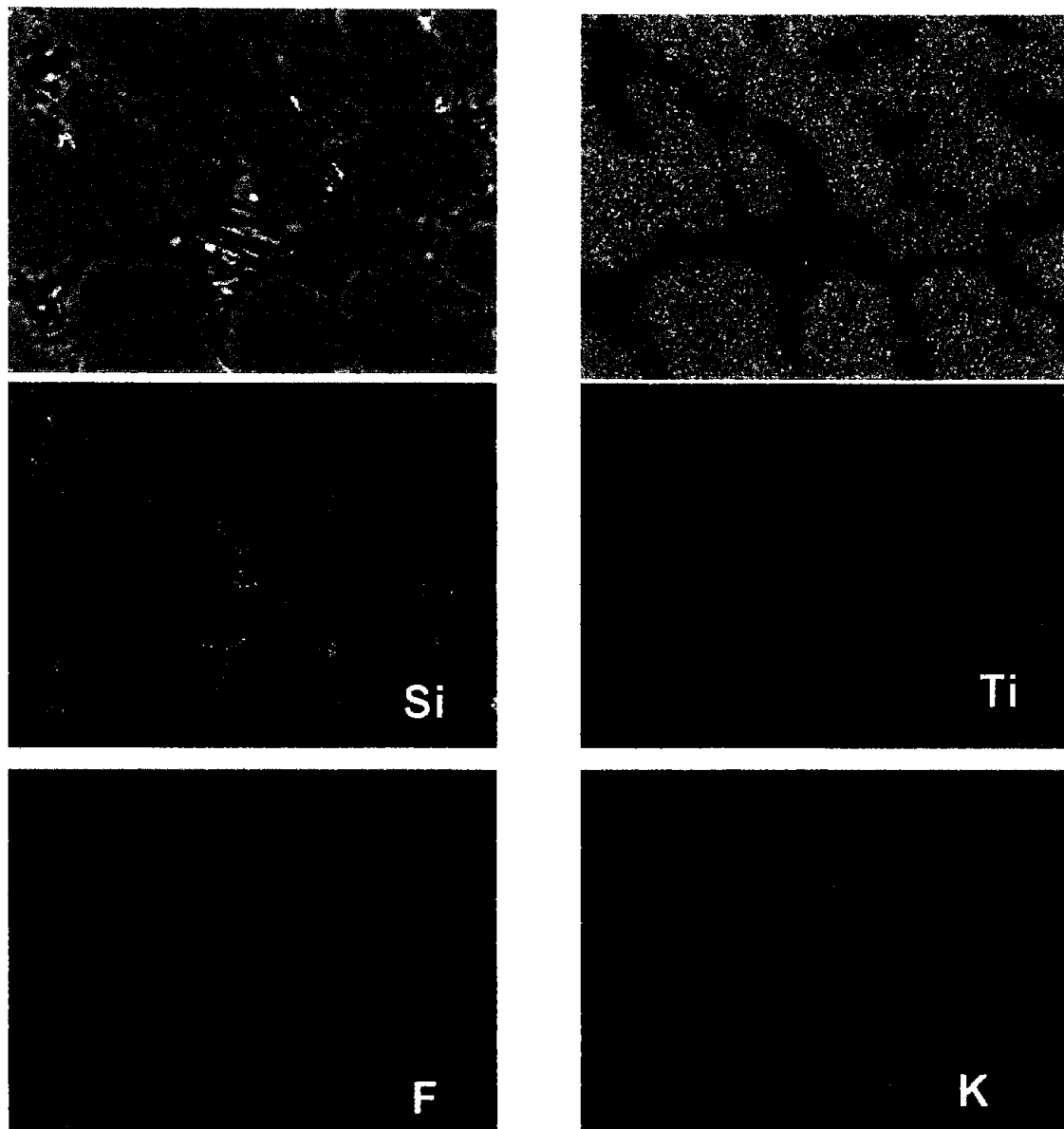


FIGURA 45. Mapeos elementales de Al, Si, Ti, K y F obtenidos por EDS de la matriz libre de partículas de SiC, para el composito tratado con K_2TiF_6 .

Composito con Ti tratado con aleación maestra Al-6Ti.

En esta muestra desde el punto de vista de tamaño de grano, se observó la presencia de grano equiaxial menos fino (No. ASTM 12-13), **FIGURA 46a**, que el de la matriz monolítica (No. ASTM 15) tratada en las mismas condiciones de adición de Ti. Lo anterior es un indicativo de dos aspectos:



(1) basados en los tamaños de grano de la matriz monolítica y el composito en cuestión, bajo las mismas condiciones de adición de Ti, la eficiencia refinante es mayor en el caso de la matriz monolítica que en el composito.

(2) es posible refinar la matriz del composito bajo estudio, de forma tal que el mecanismo de refinación opera durante la solidificación del composito, pero con menor eficiencia.

A pesar de que no se tiene información acerca de los mecanismos de refinación química de grano para compositos del sistema Al-Si-SiCp y en general para los compositos base aluminio, se considera que los mecanismos sugeridos para las matrices monolíticas operan similarmente para los compositos. La razón que explica tal fenómeno se puede relacionar con la cinética de disolución de las partículas de $TiAl_3$ introducidas por la aleación maestra Al-6Ti, la cual podría ser afectada por la presencia de partículas de SiC en la matriz, produciendo solo una disolución parcial del $TiAl_3$, que de acuerdo a mecanismos sugeridos de reacción peritética, este compuesto es el principal promotor de la formación de embriones para la nucleación heterogénea de la fase primaria $\alpha(Al)$, que finalizará con el crecimiento y formación de granos equiaxiales de tamaño fino de la matriz (Backerud L., 1991; Backerud L., 1991; Backerud L., 1990; Easton M.A., Sept., 2000; Mohanty PS., May 1995; Schumacher P., 1995). Por otro lado, desde el punto de vista de la presencia de partículas de SiC como refuerzo en matrices hipoeutécticas Al-Si, ha sido plenamente demostrado que estas no favorecen la nucleación de la fase primaria $\alpha(Al)$ sobre el cerámico reforzante, aunque aparentemente la nucleación de Si eutéctico es posible en las partículas de SiC (Rohatgi P.K., 1993; Nagarajan S., 1999; Surappa, 2000).

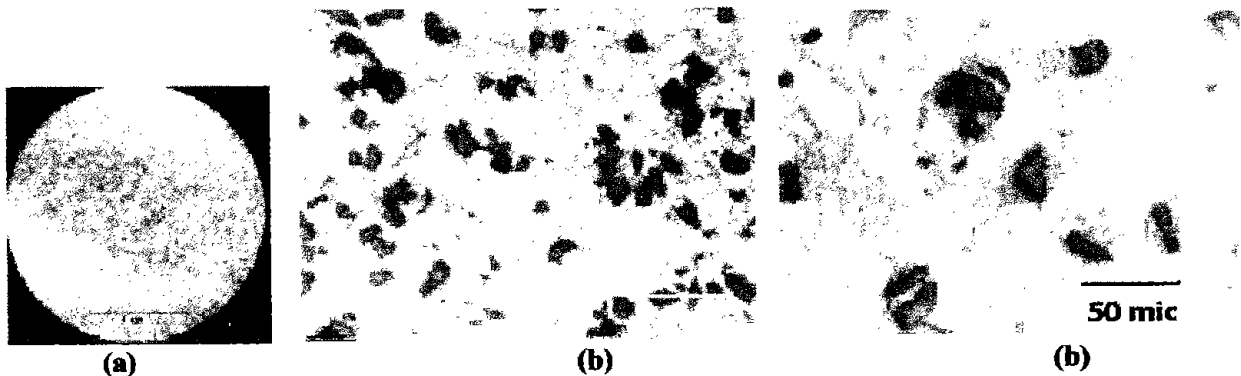


FIGURA 46. Composito tratado con 0.25 % Ti utilizando aleación maestra Al-6Ti (a) Macroestructura y (b) Microestructura obtenida por MO, a 100X y 400X.

Los resultados más importantes en esta muestra indican que, no se presenta el mismo fenómeno de deshumectación-decohesión provocado por la sal de Ti, se refina el tamaño de grano de la matriz, se logra la incorporación de cerámico y se promueve una distribución aceptable del reforzante con la disminución de conglomerados de partículas de SiC, FIGURA 46b.



El tamaño del DAS en estas muestras no tiene variaciones significativas en comparación con las matrices monolíticas y los otros compositos tratados con Ti, lo cual se debe a que la velocidad de enfriamiento en todas ellas es similar.

Con el propósito de tener evidencia experimental sobre el mecanismo propuesto de “refinación limitada del grano” en párrafos anteriores, que expliquen la diferencia entre el tamaño de grano obtenido para la matriz sin reforzar y el composito bajo análisis, se realizaron estudios detallados por análisis WDX y EDX, los cuales mostraron la presencia de fases ricas en Ti, algunas de las cuales fueron ubicadas en la interfase matriz-cerámico, **FIGURA 47a y b**. El análisis puntual con EDX, indica que estas fases son ricas en Al y Ti, con una composición química de 35 % atm. Ti y 65 % atm. Al, con una estequiometría muy similar al $TiAl_3$, compuesto que es introducido a la matriz por la aleación maestra Al-6Ti, el espectro correspondiente se presenta en la **FIGURA 48**. Esto es una evidencia que hay una disolución parcial de las partículas de $TiAl_3$. La ubicación de estas fases ricas en Ti parece indicar que una cierta cantidad de partículas de $TiAl_3$ se deposita sobre el SiC provocando en algunos casos la nucleación de granos de fase $\alpha(Al)$ sobre el SiC, mientras que algunas otras partículas de $TiAl_3$ no alcanzan a disolverse totalmente, inhibiendo el mecanismo de reacción peritética, lo anterior provoca una reducción de la cantidad de embriones para iniciar la nucleación heterogénea de la fase primaria $\alpha(Al)$ y producir un tamaño de grano menos fino. Este fenómeno de disminución de centros de nucleación es también afectado por la disminución del grado de convección en la fase líquida generado por la presencia del SiC en la matriz líquida, lo que impediría además una eficiente redistribución de potenciales centros de nucleación, es decir partículas de $TiAl_3$. Adicionalmente, las condiciones térmicas locales alrededor de las partículas de SiC pueden generar segregación (empobrecimiento) local de soluto (Ti) en las zonas adyacentes al SiC, contribuyendo también a la disminución de la eficiencia refinante del Ti y a la capacidad de formación de la fase primaria $\alpha(Al)$ sobre el SiC. Lo anterior quiere decir, que la presencia del SiC tiene efecto sobre el mecanismo de refinación de grano de la matriz del composito.

El mecanismo de disolución parcial del $TiAl_3$ sugerido, combinado con la ubicación preferencial del mismo y la disminución del mecanismo convectivo que promueve la distribución de Ti se presenta esquemáticamente en la **FIGURA 49**.

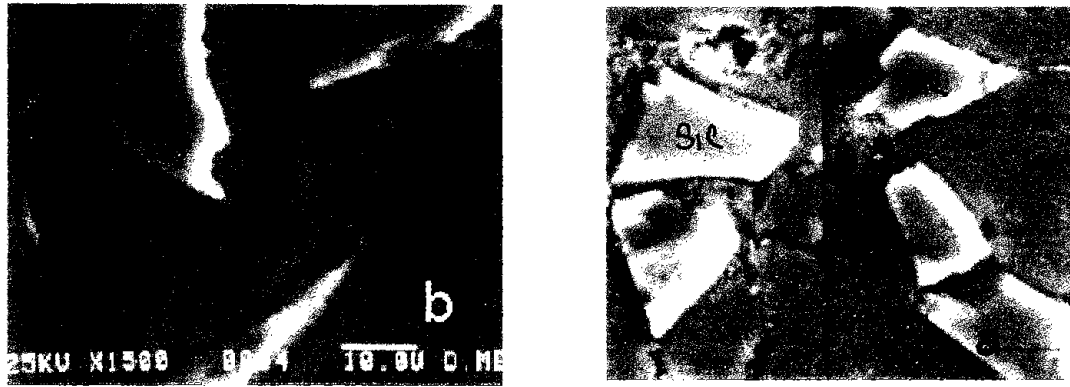


FIGURA 47. Mapeos elementales de Ti obtenidos por WDX, que muestra la zona de elevada concentración de Ti (a) en la interfase matriz-cerámico y (b) en el seno de la matriz

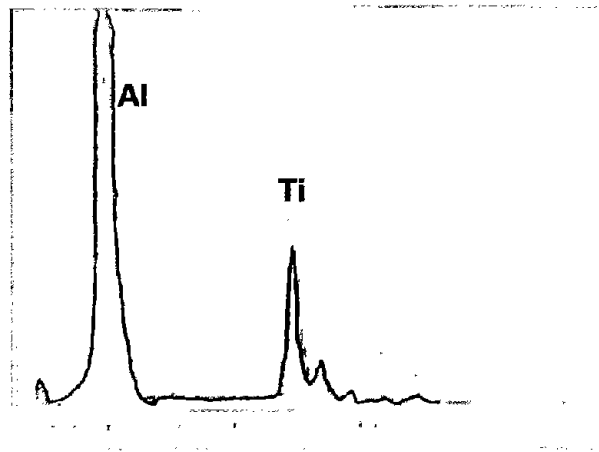


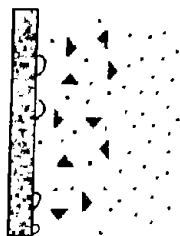
FIGURA 48. Espectro de la fase rica en Ti obtenido por WDS para el composito tratado con Al-6Ti.

De la misma forma que en el caso de las muestras con Sr, el equipo de microanálisis fue previamente calibrado con un patrón interno de Ti puro, y adicionalmente con la aleación maestra Al-6Ti, la cual presenta una gran cantidad de partículas de $TiAl_3$ en su matriz, esto con el objeto de asegurar una evaluación e interpretación lo más correctamente posible de los análisis realizados. En base a los resultados obtenidos, las observaciones más importantes se pueden resumir en los siguientes puntos:

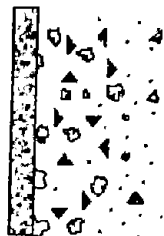
- presencia de un mecanismo de “refinación limitada de grano”
- detección de la presencia de fases ricas en titanio situadas en regiones interfaciales matriz-cerámico o en el seno de la matriz
- alteración de la cinética de disolución de las partículas de $TiAl_3$, introducidas por la aleación maestra Al-6Ti.



- aceptables incorporaciones de SiC cuando se adiciona Ti como aleación maestra Al-6Ti, en comparación con la nula incorporación del SiC cuando se adiciona Ti en forma de sal K_2TiF_6 .
- Mejor distribución e incorporación de SiC en relación a la muestra sin adiciones de Ti.



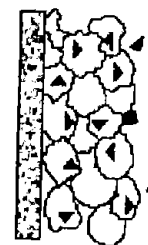
Partículas nucleantes de $TiAl_3$ con SiCp



Nucleación de $\alpha(Al)$ a partir de $TiAl_3$



Crecimiento de $\alpha(Al)$ y rechazo-atrapamiento del SiCp



Distribución del SiCp ($38 \mu m$) en los granos equiaxiales ($400 \mu m$)

FIGURA 49. Esquema del mecanismo de “refinación limitada” en compositos Al-7Si-10 % vol. SiC, con adiciones de aleación maestra Al-6Ti.

Mapeos adicionales por EDS y barridos elementales lineales de Al, Si y Ti, fueron realizados en esta muestra, **FIGURAS 50 a y 50b**, en estos se puede observar una distribución uniforme de dichos elementos, y el barrido lineal no indica segregación de Ti en la intercara matriz-cerámico.

Composito con Ti tratado con aleación maestra Al-5Ti-1B

Para el caso de la muestras con adición de Ti en forma de aleación maestra ternaria Al-5Ti-1B, tratada con 0.15 % de Ti, lo cual fija la cantidad de boro en 0.03 %, se observó un tamaño de macrograno promedio 11.5 ASTM comparado contra 11 ASTM que presentó la matriz monolítica tratada en las mismas condiciones, lo que indica a este nivel de análisis, que el mecanismo de refinación presente en este material aparentemente no es afectado por la presencia de partículas de SiC la matriz reforzada (composito), **FIGURA 51a**. La incorporación de SiC fue aceptable y se observa un dominio de la morfología acicular del Si eutéctico, **FIGURAS 51b**.

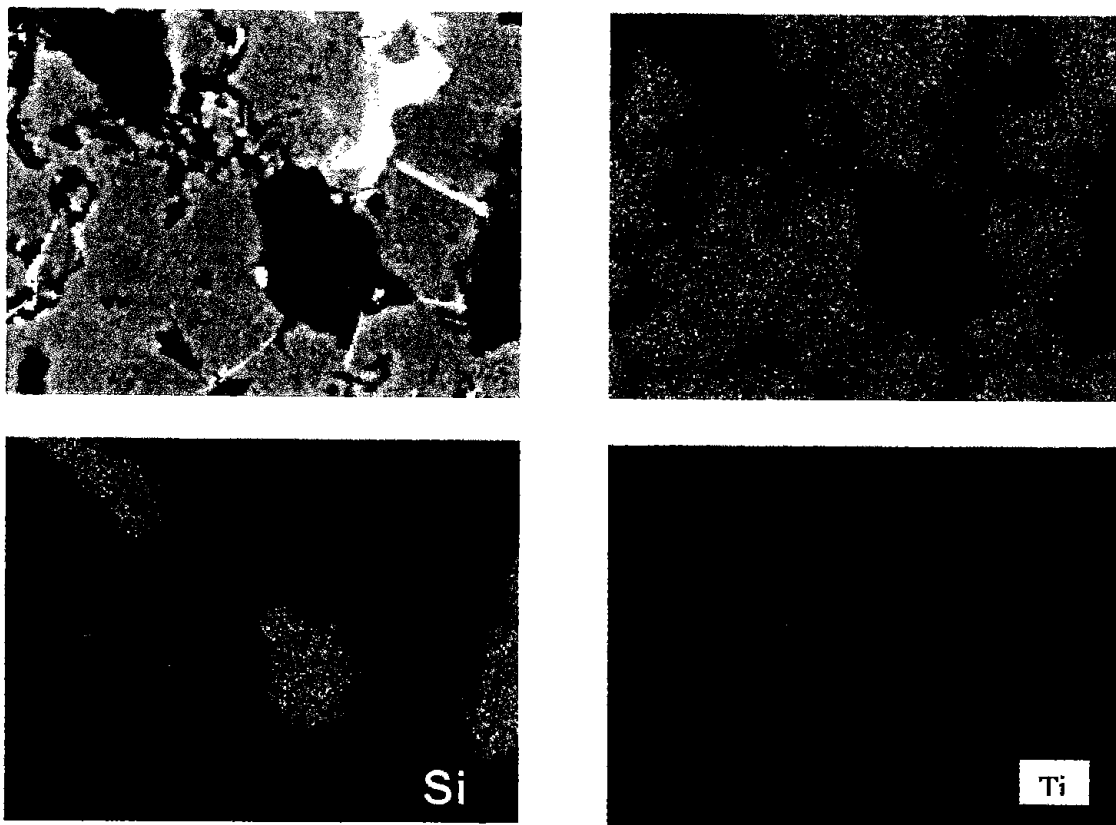


FIGURA 50a. Mapeo elemental de Al, Si y Ti obtenido por EDX, para la muestra tratada con aleación maestra Al-6Ti.

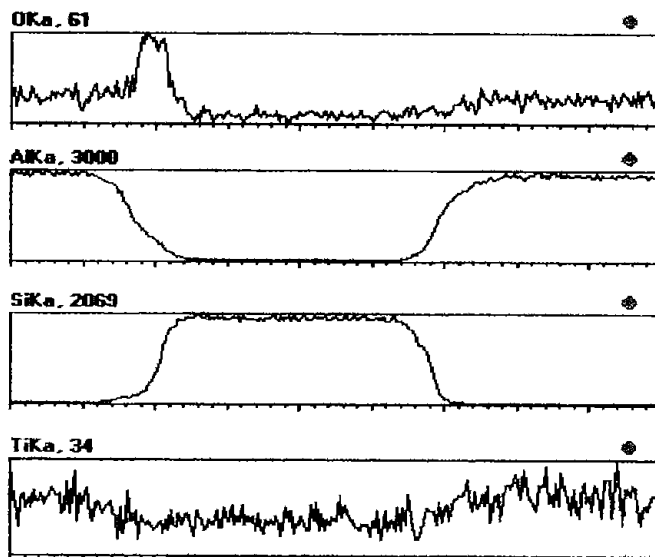
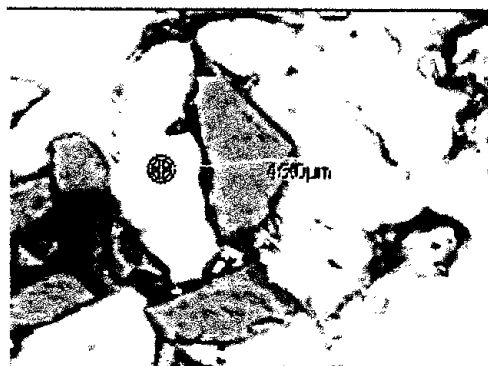


FIGURA 50b. Barrido elemental lineal de O, Al, Si y Ti, en la intercara matriz-SiC, para el composito tratado con aleación maestra Al-6Ti.

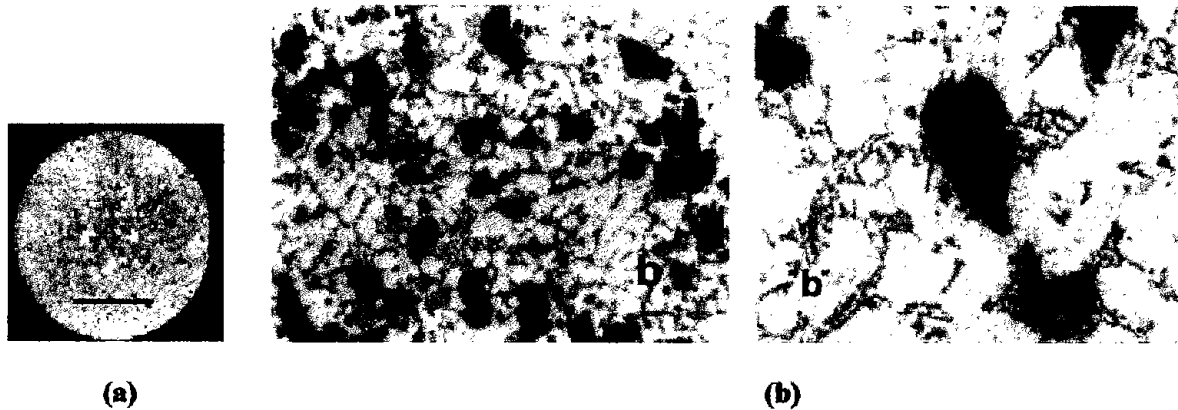


FIGURA 51. Composito tratado con 0.15 % Ti con aleación maestra Al-5Ti-1B (a) Macroestructura y (b) Microestructura mostrando la distribución de SiC en la matriz y detalle de la matriz.

La literatura (Sigworth G., 2001; Kori SA., 15 Mar. 2000; Easton M., June 1999; Dahle AK., 1999) ha demostrado que los refinadores Al-Ti-B, son mucho más potentes y más eficientes que los binarios Al-Ti para matrices monolíticas, esto concuerda con los resultados obtenidos en este trabajo, tanto para la matriz monolítica como para el composito colado bajo estudio. En este caso los intermetálicos $TiAl_3$ y el TiB_2 introducidos por la aleación maestra ternaria Al-5Ti-1B, se disuelven de una manera eficiente, realizando el papel de sitios de nucleación los cuales promueven una buena afinación del tamaño de grano.

A nivel microestructural, y al igual que en todos los compositos y las matrices monolíticas tratadas con Ti, no se ve afectada la morfología del Si de la fase eutéctica de la matriz, así como el espaciamiento interdendrítico secundario (DAS). Se observó en este nivel una densidad de partículas por unidad de área ligeramente menor que en la muestra tratada con Al-6Ti, los datos comparativos se presentan más adelante en la TABLA 13.

Al igual que en la muestra anterior, con el propósito de profundizar y explicar el posible mecanismo de refinación por presencia de $TiAl_3$ y TiB_2 , esta fue sometida a mapeos elementales de Ti bajo condiciones estrictamente controladas y de calibración del detector con técnicas WDX. Para ello en el análisis de Ti se utilizó el cristal PET con 25 KW calibrado previamente con un patrón de Ti, para posteriormente ubicar las regiones o puntos ricos en Ti en la muestra. En el caso del B, el equipo se ajustó al cristal MYR con un patrón de BC con baja la energía, del orden de 10 KW, bajo estas condiciones la muestra se analizó, con lo que fue posible detectar en ciertas regiones con concentraciones locales muy bajas de boro asociadas a regiones con concentraciones locales de Ti. En las FIGURAS 52a , 52b y 52c, se muestra en primer lugar el mapeo de Ti en una región de la matriz en la cual se tiene una distribución homogénea del Ti. En la FIGURA 52b, se puede observar una pequeña región con contenidos detectables



de Ti ubicadas en la matriz del material compuesto. En la FIGURA 52c, se observa una región con alta concentración de Ti pero ahora ubicada en la interfase de la matriz y la partícula de SiC. Finalmente en la FIGURA 52d, se observa el análisis de boro realizado por WDS, en la misma región de alta concentración de Ti, en esta se puede apreciar la concentración local de boro asociada precisamente a las regiones de alta concentración de Ti.

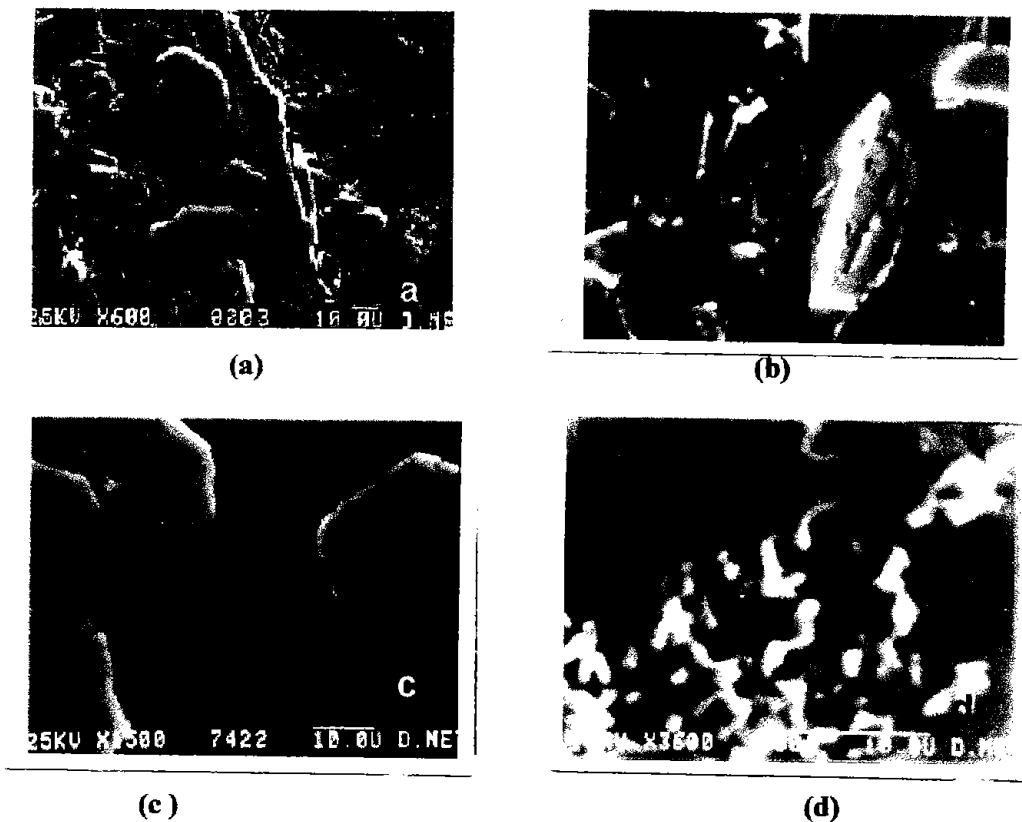


FIGURA 52. Composito tratado con 0.15 % de Ti utilizando aleación maestra Al-5Ti-1B (a) mapeo elemental de Ti obtenido por WDS, (b) región en la que se detecto concentraciones locales de Ti en la matriz, (c) región en el borde de una partícula con concentración localizada de Ti, (d) mapeo elemental de boro ubicado en la región de concentración del Ti

Los análisis obtenidos por técnicas de microanálisis WDS, indican que son fases formadas por Ti y Al, en base a esto y sabiendo que la aleación maestra ternaria Al-Ti-B, está constituida por una matriz de $\alpha(\text{Al})$, partículas de TiAl_3 y una fase eutéctica que contiene TiB_2 , se deduce que las partículas identificadas son intermetálicos provenientes de la aleación maestra, los cuales no se disolvieron en su totalidad o bien pudieron formar compuestos ternarios que contienen Al, Ti y B, sin embargo debido a los niveles tan bajos de concentración de Ti y B, no fue posible identificar los compuestos ubicados en estas regiones, el espectro WDS para el análisis de Ti se muestra en la FIGURA 53. Estudios de mapeos elementales de Al, Si Ti y B, así como de barrido elemental lineal en la intercara matriz-SiC, son



presentados en las FIGURAS 54 a y 54b, en estas se puede observar que no se detecta la segregación de Ti o B en la intercara matriz-SiC

La muestra también fue sometida a análisis por Rayos X, en la cual el pico de TiB_2 fue débil, FIGURA 55. La presencia de estos precipitados probablemente de partículas de $TiAl_3$ recubiertas con TiB_2 , explicaría la ligera disminución del poder refinante de las aleaciones maestras ternarias Al-Ti-B. En relación al poder humectante del Ti, algunos autores no lo consideran propiamente un agente humectante muy eficiente para el sistema bajo estudio (Choh y Oki, 1987), esto lo confirman los resultados de incorporación de partículas comparados con los niveles alcanzados con la adición de Sr. Tampoco el cambio en morfología y tamaño del grano de columnar a equiaxial pequeño contribuyen significativamente a mejorar la distribución del cerámico reforzante en la matriz, sin embargo la refinación de grano es factible de realizar con aleaciones maestras, lo cual podría traer beneficios similares a los que se promueven en las matrices monolíticas con adiciones de Ti, es decir, mejor redistribución de los microrechupes, mejora en las condiciones de alimentación, mejor fluidez, menor tendencia a la fractura en caliente, entre otros.

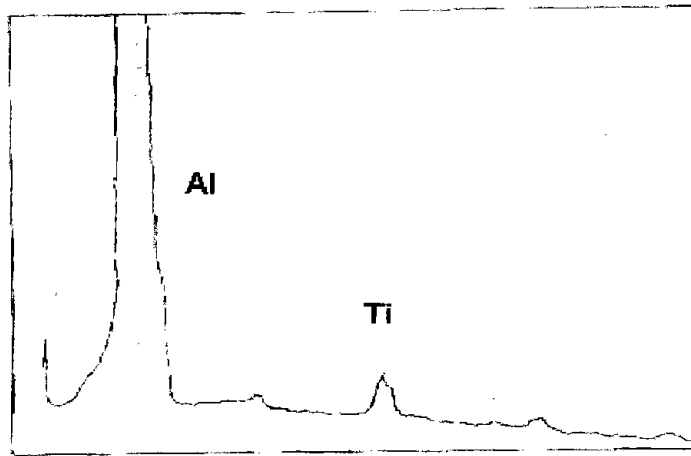


FIGURA 53. Espectro de la zona rica en Ti obtenido por WDS en el composito tratado con aleación maestra Al-5Ti-1B.

De acuerdo al mecanismo de refinación de grano para aleaciones monolíticas, (Easton M.A., 2000) se considera que el efecto menos eficiente del Ti como refinador se basa en la segregación que presenta el Ti dentro de los granos para Al puro y aleaciones con altos contenidos de soluto como la Al-Si, esta segregación se debe a la fuerte diferencia entre el coeficiente de partición predicho por el diagrama de



fases y el obtenido bajo condiciones de solidificación real de las aleaciones. Lo anterior es especialmente significativo con bajos niveles de adición de Ti, lo anterior fue comparado contra las predicciones realizadas con la ecuación de Scheil, la cual tiene una buena concordancia con los perfiles de Ti medidos experimentalmente, adaptados para la solidificación dendrítica.

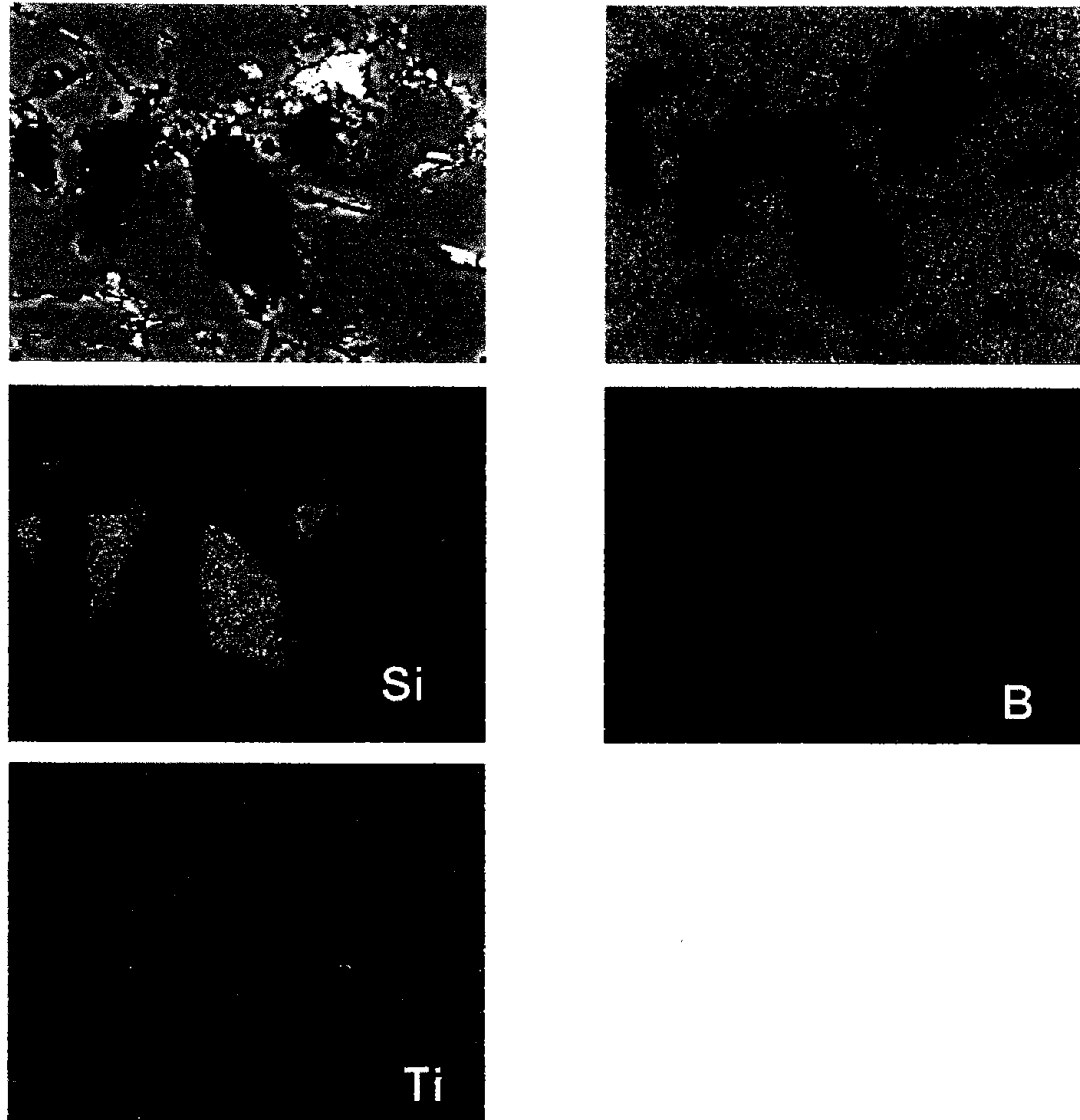


FIGURA 54 a. Mapeos elementales de Al, Si, Ti y B obtenidos por EDS para el compuesto tratado con aleación maestra Al-5Ti-1B.

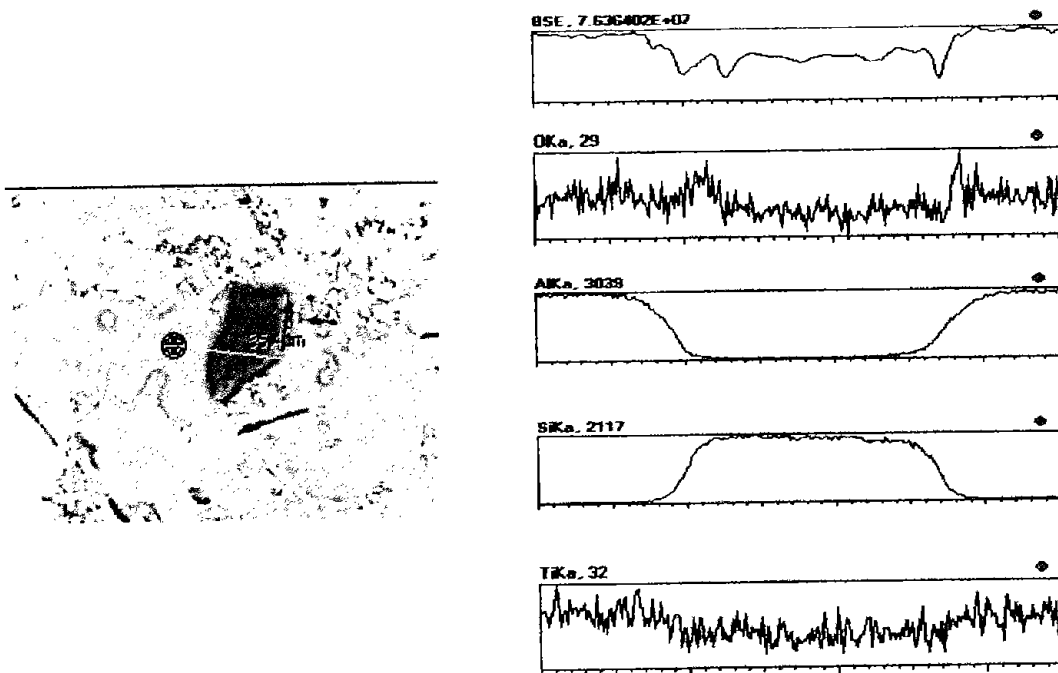


FIGURA 54b. Barridos lineales elementales de O, Al, Si y Ti, en la región matriz-SiC, para el compuesto tratado con aleación maestra Al-5Ti-1B.

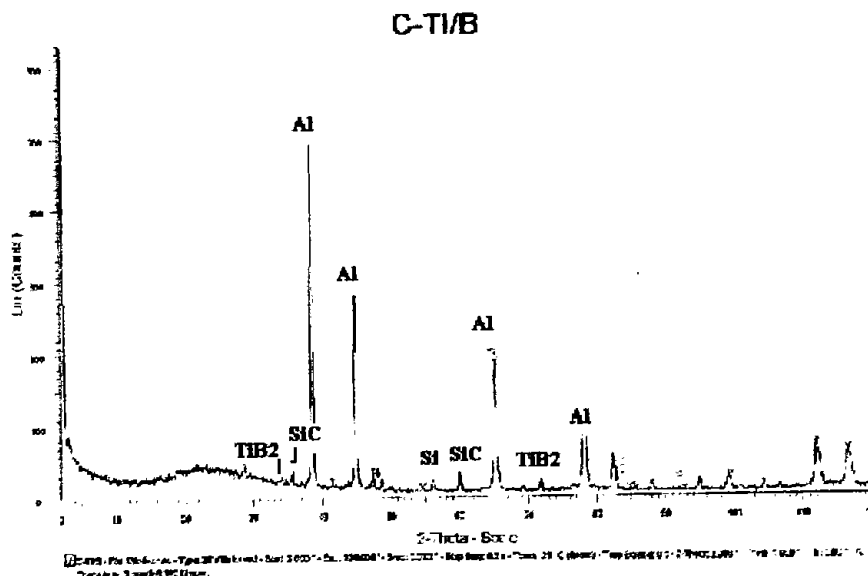


FIGURA 55. Análisis por rayos X del compuesto tratado con aleación Al-5Ti-1B.



Mientras que en el caso de refinadores a base de Ti-B, algunos autores como **Mohanty (1995)**, han encontrado experimentalmente que por sí solas las partículas de TiB_2 no nuclean la fase $\alpha(Al)$, sin embargo la presencia de Ti en solución proveniente de las partículas de $TiAl_3$ bajo mecanismos de la reacción peritética, forman una capa interfacial de $TiAl_3$ sobre el TiB_2 con lo cual se promueve la nucleación de la fase $\alpha(Al)$ sobre el TiB_2 , lo que incluso puede producir un mecanismo de nucleación duplex basado en la segregación de soluto en la interfase sustrato/aluminio líquido. Algunos otros autores como **Schumacher P. (1995)** coinciden con las observaciones hechas por Mohanty, en las cuales el mecanismo de nucleación esta muy ligado al exceso de Ti en solución líquida y capaz de formar la película de $TiAl_3$ sobre el TiB_2 , mecanismo que se hace muy sensitivo al factor químico dado por la relación Ti/B. Estudios en el mismo sentido fueron confirmados por **Easton M. (1999)** en el llamado "paradigma del soluto" sobre el tamaño de grano final de la estructura, en el cual incorpora un mecanismo combinado de partículas nucleantes y segregación, mecanismos que son fundamentales para una efectiva refinación de grano. Adicionalmente, la segregación de soluto define las condiciones de sobreenfriamiento constitucional en la intercara de crecimiento sólido/líquido para facilitar la nucleación sobre el sustrato existente, mientras que la presencia de partículas define la potencia de nucleación, y con esto la probabilidad de que la nucleación heterogénea ocurra, asociada siempre al grado de sobre-enfriamiento presente.

Los mecanismos mencionados y comparados con los resultados obtenidos, sugieren que la presencia de SiC en matrices monolíticas de alto contenido de soluto, como lo es el caso de la aleación Al-7Si, alteran ligeramente los mecanismos de nucleación y segregación propuesto por los autores antes mencionados, ya que los resultados obtenidos indican precisamente regiones con concentraciones de Ti asociadas con concentraciones de boro, que probablemente sean partículas de TiB_2 , recubiertas con $TiAl_3$, que es el factor primordial en el aumento de la potencia de un refinador dual a base de Ti-B. Este fenómeno se puede asociar a que las partículas de TiB_2 no son disueltas en su totalidad provocado por:

- reducción en la cinética de disolución
- disminución en el mecanismo de convección en la matriz líquida que dispersa las partículas de $TiAl_3$
- alteración de la segregación de Ti, el cual puede disminuir el sobreenfriamiento cinético que afecta las condiciones de nucleación heterogénea
- deficiencia en el recubrimiento de las partículas de $TiAl_3$ con el TiB_2 , que afectan la nucleación de la fase primaria $\alpha(Al)$



Resumen comparativo de resultados de compositos tratados con Ti

Los resultados obtenidos del tratamiento de adición de Ti y refinación de grano aplicado a los materiales compuestos y a las matrices sin reforzar con los diferentes tipos de refinadores, se resumen comparativamente en la **TABLA 13**.

Análisis comparativo entre muestras tratadas con Ti

Analizando la **TABLA 13** y comparando las macroestructuras de la aleación Al-7% Si, sin agitación y con agitación, se puede observar que la agitación tiene solo un ligero efecto sobre el tamaño y forma del grano de la aleación matriz sin reforzar, provocando un incremento en la magnitud de la zona de grano columnar y una ligera reducción de los granos equiaxiales. Cuando estas se comparan con las matrices tratadas con Ti se puede observar con claridad el efecto refinador de grano del Ti o del Ti/B según sea el caso, lo cual concuerda con lo reportado en la literatura para el caso de matrices monolíticas y que es explicado por los mecanismos propuestos para la misma.

La presencia de SiC en la matriz no provoca un cambio significativo en la forma y tamaño de grano de la matriz, pero si afecta la magnitud del grano columnar original, tal mecanismo fue explicado en su momento.

Cuando se comparan las macroestructuras de los compositos entre si, un resultado evidente fue la decohesión del reforzante en los compositos con adiciones de Ti en forma de sal de K_2TiF_6 lo que provoca la nula incorporación del reforzante en la matriz, a diferencia de los compositos con adiciones de Ti en forma de aleaciones maestras binarias Al-6Ti y ternaria Al-5Ti-1B, en las cuales se obtiene un tamaño de grano fino, una incorporación y distribución aceptable del mismo, pero menos eficiente que en el caso de adiciones de Sr. Para las diferentes condiciones de adición de Ti se sugieren mecanismos que explican la nula, parcial o casi total refinación, para ello se consideró la presencia de partículas de SiC, los mecanismos de refinación convencional aplicados a matrices monolíticas y la interpretación de los resultados experimentales obtenidos en cada caso.



TABLA 13

Resultados comparativos de las características microestructurales de matrices monolíticas y compositos tratados con Ti.

matriz o composito	Adición		TG ASTM/ forma del grano	P	DAS (μm) promedio	DEP (μm)	CP/ mm^2	P/ mm^2
	% Ti	% B						
Matriz sin reforzar								
A356 S/A	0.04	0	7.5-9, columnar y equiaxial	2	24.2 SD=1.5	---	---	---
A356 C/A	0.04	0	8.5-9, columnar y equiaxial	1	21.8 SD=1.23	---	---	---
A356 con sal K ₂ TiF ₆	0.15	0	13, equiaxial	1	22.4 SD=1.32	---	---	---
A356 con Al-6Ti	0.25	0	15, equiaxial	1	24.8 SD=1.29	---	---	---
A356 con Al-5Ti-1B	0.15	0.03	11.5, equiaxial	1	26.3 SD=1.26	---	---	---
Compositos								
composito sin Ti	0.04	0	columnar fino y equiaxial	2	23.6 SD=1.32	53.8 SD=1.8	11.7 SD=1.8	98.3 SD=2.7
Comp con sal de Ti	0.15	0	No.4, columnar Grueso	1	25.2 SD=1.6	sin SiC	sin SiC	sin SiC
Comp. con Al-6Ti	0.25	0	No.13, equiaxial fino	3	24.7 SD=1.38	52.5 SD=1.20	4.3 SD=1.19	136.8 SD=3.1
Comp con Al-5Ti-1B	0.15	0.03	No.11, equiaxial fino	2	21.4 SD=2.1	56.2 SD=1.22	3.9 SD=1.15	118.6 SD=3.2

TG ASTM = tamaño de grano ASTM, P = % de porosidad, DAS = espaciamento interdendrítico secundario promedio, DEP = distancia entre partículas de SiC, CP/ mm^2 = conglomerados por mm^2 (agrupaciones de más de 4 partículas de SiC), P/ mm^2 = partículas por mm^2 . DS= desviación estándar del grupo de valores obtenidos

*Los resultados obtenidos en esta tabla son el promedio de la evaluación la zona superior e inferior de la muestra, en dichas zonas se evaluaron por lo menos 8 campos de la microestructura.

Al igual que en el caso de los compositos tratados con Sr, la variación entre el Ti adicionado y el obtenido mediante el análisis químico global fue significativa, por lo que en este caso se considero como criterio de una buena retención de Ti en la matriz el grado de refinamiento macroscópico que sufre la matriz.



BIBLIOGRAFÍA

- Argo D. N. Handiak, J.E. Gruzlezki, Sodium, Strontium and Antimony Interaction During Modification of A356 Alloys, AFS Transaction, 87-20 (1987)31
- Asthana R., Reinforced Cast Metals, J. of Mat. Sci. 33 (1998) 1679
- Arsenault R., Composites 25, 1994; Suerey M., L'Esperance, J. Mater. Eng and Perf., 1993
- Backerud L, P. Gustafson, M. Jonson, Grain Refinement mechanism in Al as a result of addition of Ti and B, Part II: Nucleation and growth above the bulk liquidus temperature, Aluminum 67,(1991)910-915
- Backerud L., G. Chai, J. Tamminen, 1990, Solidification Characteristics of Aluminum Alloys, AFS/SKANALUMINUM, V.2, p.13;
- Van Wiggen and W.H.M. Alsem, 1993, The Grain Refinement Mechanism: Consolidated Knowledge or Still Utopia, Light Metals, p. 763
- Backerud L., S. Yidong, Grain Refinement mechanism in Al as a result of addition of Ti and B., Part I: Nucleation and growth below the bulk liquidus temperature, Aluminium 67,(1991)780-785.
- Backerud L., G. Chai, J. Tamminen, 1990, Solidification Characteristics of Aluminum Alloys, AFS/SKANALUMINUM, V.2, p.13
- Barrand M., L'Aluminium, V.1, Paris 1964
- Bayumi M.A., Suerey, Cast Reinforced Metal Composites, Ed. By G Fishman, A.K. Dhingra, ASM (1998)161
- Boilling G.F., J. Cisse, A Theory for the interaction of particles with a solidifying front, J. Crystal Growth 10 (1971)56-66; Postchke J. and V. Rogge, On the Behavior of Foreign Particles at an Advancing Solid-Liquid Interface, J. Crystal Growth, 98 (1989) 72
- Choh T., T. Oki, Wettability of SiC to Aluminium and Aluminium Alloys, Mat. Sci. and Techn., (May 1987, V. 3)378-385
- Dahle AK., Hutt JEC, Lee YC, John DHS, Trans of the American Foundryman Society, V. 107, (1999)265-270,)
- Dutta R., S. Mannikar, M.K. Surappa, Solidification Studies in Aluminium Matrix Composites, Inorganic Matriz Composites edited by M.K. Surappa TMS 1996



- Eustathopoulos, Mat. Sci and Eng, A135, 83-88, 1991;
- Easton M., St John D., Grain Refinement of Aluminum Alloys I. Confirmation of/and a mechanism for the solute paradigm, *met. And Mat Trans A*, 30A, (6) (June 1999) 1625-1633A
- Easton M.A., St John D.H., Partition of Ti during Solidification of Al Alloys, *Mat. Sci. and Tech.*, (16), (9), Sept. 2000, 993-1000
- Fazal U.R., S. Fox, A.M. Flower, *J.Mat. Sci.*, 29(1994)1636
- Fuoco R., H. Golstein, J.E. Gruslezki, Evaluation of the effect of modification induced eutectic undercooling on the microporosity formation in 356 Al Alloy, 98th AFS Casting Congress, paper 94-093 (1994).
- Garcia-Cordovilla A., E. Louis, A. Pamies, The Surface Tension of Liquid p Al and Al-Mg Alloys, *J.Mat. Sci.* 21 (1986)2787
- Gallernault M., Lloyd D.J., Upon the as Cast Microstructure of Fiber Reinforced Al-Si Alloys, *Can. Metall Q*, 28, 3 (July-Sept 1989)265
- Han N., G. Pollard and R. Stevens, Microstructural Characterization of Sand Cast Aluminum Alloy A356-SiC Particle Metal Matrix Composites, *Materials Science and Technology*, January 1992, V.8, p.52
- Han N., G. Pollard, R. Stevens, Interfacial Structure and Fracture of Al Alloys A356-SiCp Metal Matriz Composites, *Mat. Sci. and Tech* (1992) V.8, 184-187
- Hikosada T., K. Mik, N. Kawamoto, *Aichiken Koyo Gijutso Senta Hokoku* 24 (1987) 41
- Kim Y.H., S. Lee, N.J. Kim, K.M. Cho, *Scr. Metall. Mater.*, 31, 12 (15 Dec. 1995)1659
- Kim Y.H, S. Lee, N.J. Kin, D.J. Lee, *Journ. of Corean Institute of Metals*, 29, 2 (Feb. 1991) 112
- Kim J.K., P.K. Rohatgi, April 2000
- Kissiling R.J. and J.F. Wallace, Refinement of Al-Si Alloys, *Foundry Trade V.*91(1963)74-79
- Kori SA., Murty BS, Chakraborty, Development of an efficient grain refiner for Al-7Si alloys, *Mat. Sci. Eng A*, 280, (1) (15 Mar. 2000)58-61;
- Laurent J., D. Chatain, N. Eustathopoulos, Wettability of SiC by Al and Al-Si Alloys, *J. Of Mat. Sci* 22 (1987) 2787
- Lee Y.C., A.K. Dahle, D.H. StJohn, J.E.C. Hutt, The effect of grain refinement and silicon content on grain formation in hypoeutectic Al-Si alloys, *Mat. Sci. and Eng.*, A257 (1999)43-52
- Lin R.Y. and K. Kannikeswaran in *Interfaces in Metal-Ceramic Composites*, edited by R. Lin, R.J. Arsenault, G.P Martín, S.G.Fishman, Metallurgical Society of AIME, Warrendale PA (1989) 153



- Liu H. and F.H. Samuel, Effect of Covering Flux on The Mechanical Properties of a SiCp Reinforced Al-Si-Mg Composites, 97th AFS Casting Congress, (1993) Preprint 93-149
- Lloyd D.J., Comp. Sci. Tech. 35 (1989)159
- Loyd D.J and B. Chamberlain, Properties of Shape Cast Al-SiC Metal Matrix Composites, Cast Reinforced Metal Composites, September 1988, pp. 263-269
- Lloyd D.J., Int. Mater. Rev. 39, 1994
- Mats Johnson, On the mechanism of grain refinement of aluminum after addition of Ti and B, Light Metals, (1993), p. 769
- McComb D.W, Ning X.G., Weatherly G.C., Interfacial Reaction Chemistry in Al Based Metal Matrix Composites, Philosophical Magazine a Physical of Condensed Matter Structure, V. 80 (2000)1959
- Mohanty PS., Gruzleski JE., Mechanism in grain refinement in aluminum, Acta Metall. Mater., 43, (5), (May 1995)2001-2012
- Mortensen A. and I. Jin, Int. Mater. Rev. 37 (1992) 101)
- Nagarajan S., B. Dutta, M.K. Surappa, The effect of SiC particles on the Size and Morphology of Eutectic Silicon in Cast A356/SiCp Composites, Comp. Sci. and Eng., 59 (1999)897-902
- Oh. Metall. Trans A, V20A, 533-541,1989
- Ohno, Solidification, The Separation theory and It's Practice Application, Springer-Verlag (1987)
- Pai B.C., R. Sustra, K.V. Prabhakar, P.K. Rohatgy, Fabrication of Al-Al₂O₃ Composites in Foundry Using Mg Additions to the Melt, Mat. Sci. And Eng. 24 (1976) 131-144
- Pai B.C, R.M. Pillai, K.G. Satyanarayama, Technology Development of Cast Al Based Composites, Inorganic Matrix Composites, Edited by M.K. Surappa, TMS (1996)131
- Rohatgi P.K., R. Asthana, Solidification Science in Cast CMS: The Influence of Morton Flemings, JOM, V. 53, No. 9 (September 2001)9-13
- Rohatgi P.K., S. Ray, R. Asthana and C.S. Narendranath, Interfaces inb Cast Metal Matrix Composites, Mat. Sci. and Eng A, 162 (1993) 163
- Rohatgi P.K., Asthana R., S. Das, Solidification Structures and Properties of Cast Metal Ceramic Particle Composites, Int. Mat. Rev, V. 31, No. 3, (1986) 115
- Salvo et al, Influence of particle oxidation on age-hardening behavior of as-fabricated and remelted SiC reinforced Al-1Mg alloy, Mat. Sci. And Eng A 135 (1991) 129-133
- Samuel A.M., F.H. Samuel, Relevance of the use of the Quality Index in Cast SiCp reinforced Al-Si-Mg Composites, Journal of materials Science (UK), 30, (3), Feb. (1995), 568-572

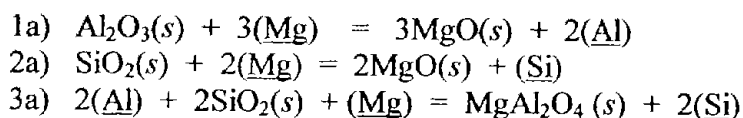


- Sasikumar R. and T.R. Ramamohan's, Distortion of the temperature and solute concentration fields due the presence of particles at the solidification front effect on particle pushing, *Acta Metall. and Mater.*, 39 (1991)517-522
- Secar J.A. and R. Trivedi, Solidification Microstructure evolution on the presence of inert particles, *Mat. Sci. Eng. A147* (1991) 9-21
- Schumacher P., Greer AL., Studies of the action on grain-refinement particles in aluminum alloys, *Light Metals* (1995) TMS, AIME, 869-877
- Sigworth G.K., Grain Refinement of Al Casting Alloys, 6th International AFS Conference Molten Aluminum Processing, Orlando USA 2001
- Sigworth G.K., C. Wang, H. Huang, J.T. Berry, Porosity formation in modified and unmodified Al-Si Alloy Casting, 98 ht AFS Casting Congress, paper 94-017 (1994)
- Shanguan D., S. Ahuja and D.H. Stefanescu, Behavior of ceramic particles at the solid-liquid metal interfaces in metal matrix composites, *Metall. Trans. 24A* (1992) 669-680
- Sukumara K. Et al The effect of Mg additions on the structure and properties of Al-7Si-10SiCp composites, *Journal of Materials Science* 30 (1995) 1469-1472
- Surappa et al, *Comp..Sci and Tech.* 59 (1999)897
- Tandel P.A., G. Halvorsen, L. Arnberg, Grain refinement of hypoeutectic Al-Si alloys by addition of B containing Si metal, *Light Metals*, (1993), p.783
- Viala J.C., F. Bosselet, V. Laurent, *J. Mat. Sci* 28, 1993
- Wu S., N. Huang, P. An, *Trans. of the Non Ferrous Materials Society of China*, 9, 3, (Sept. 1999)524 and *Acta Metallurgica Sinca (China)* 35, 6, (18 Jun 1999) 663
- Young Hawan K., Effect of Microstructure on the Tensile and Fracture Behavior of Cast A356 Al/SiCp Composite, *Scripta Metallurgica and Materiala*, V.31, No.12(1994)1629-1634
- Zobko A.M., V.G. Lebanov, V.V. Nikonova, Reaction of Foreign Particles with a Crystallization Front, *Sov. Phys. Crystallography.* 18(1973)239

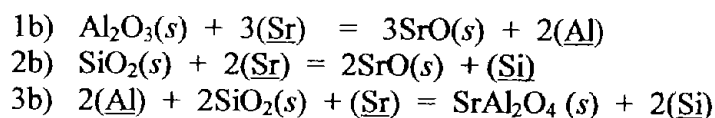
ANEXO 1

CALCULO DE ENERGÍA LIBRE PARA LAS REACCIONES INTERFACIALES PROPUESTAS

Con el objetivo de analizar la factibilidad de formación de los diversos compuestos en la intercara Al(l)-SiCp(MgO, SrO, MgAl₂O₄, SrAl₂O₄, etc.) en presencia de aleaciones Al-7Si-XMg y Al-7Si-XSr, se realizaron cálculos de las energías libres de Gibbs (ΔGr) de los equilibrios correspondientes para las siguientes reacciones en las cuales interviene el Mg:



y para las reacciones en las cuales interviene el Sr:



Un ΔGr con signo negativo indicaría la factibilidad de que los reactivos se transformen en los productos indicados por la reacción, y por tanto la formación de los mismos. En caso contrario, dichos productos no se formarían.

Las dificultades relacionadas a estos cálculos radica en obtener la información termodinámica confiable, ya que el Sr y sus compuestos son poco comunes de encontrarse en las bases de datos termodinámicos convencionales. En este trabajo se obtuvieron los datos de las siguientes fuentes:

- 1) de los ΔG en función de la temperatura. En general este tipo de expresiones son limitadas en la literatura.
- 2) en base a valores de ΔH° , ΔS° , así como los Cp correspondientes
- 3) de la base de datos del programa comercial Thermocalc.

En las siguientes tablas se presentan los datos termodinámicos utilizados para los cálculos mencionados:

Tabla 1 Propiedades termodinámicas de los elementos puros

Elemento	$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2$ (cal/mol K)				ΔH_f (Kcal/mol)	ΔS° (cal/mol K)	Temp. de fusión, T_f (C)
	a	b	c	D			
Al(s)	4.94	2.96×10^{-3}	de 298 a T_f			6.77	
Al(l)	7.6 de T_f a 1273 K				2.5		660 (1043 K)
Mg(s)	5.33	2.45×10^{-3}	-0.103×10^5	De 293 a T_f		7.81	
Mg(l)	7.8 de T_f a 1130				2.1		649 (922 K)
Si(s)	5.72	0.59×10^{-3}	-0.99×10^5	De 298 a T_f		40.12	
Si(l)	6.12 de T_f a ?				12.1		1410 (1683 K)

Tabla 2 propiedades termodinámicas de los óxidos y los aluminatos

óxido	$C_p = a + BT + cT^{-2}$ (cal/mol K)				ΔH° (Kcal/mol)	ΔS° (cal/mol K)	ΔG (cal/mol)		
	a	b	c				a	b	c
MgO	10.18	1.74×10^{-3}	-1.48×10^5	De 298 a 2100 K	-143.7	64.4	145350	0.24	-26.95
SrO	12.34	1.12×10^{-3}	-1.181×10^5	De 298 a 1270 K	-141.5	13.3	No disponibles a, b y c, se obtuvo de Thermocalc $\Delta G = -161\ 050$		
SiO ₂	17.39	0.31	-9.9	De 523 a 1995 K	-217.6	9.91	215600	—	41.5
Al ₂ O ₃	25.48	4.25	6.82		-400.9	12.2	169600	12.9	-124.3
MgAl ₂ O ₄	36.8	6.4×10^{-3}	-9.78×10^5	De 298 a 1800 K	-8.5	19.25	No disponibles a, b y c, se obtuvo de Thermocalc $\Delta G = -589\ 900$		
SrAl ₂ O ₄	34.92	7×10^{-3}		De 932 a 1600 K	-3.96	26	No disponibles a, b y c, se obtuvo de Thermocalc $\Delta G = -511\ 816$		
	45.35	1.18×10^{-3}	-12.67×10^5	De 298 a 932 K					

Otra dificultad adicional es que los elementos que forman la aleación matriz Al, Si, Mg y Sr están formando soluciones líquidas a la temperatura de fabricación del composito (1025 C), por lo que se busco y recopiló información acerca de su comportamiento en estas condiciones. En las siguientes tablas se tabulan las actividades para las aleaciones ternarias Al-7Si-XMg, así como para las binarias Al-7Si y Al-XSr.

Tabla 3. Actividades en la aleación ternaria Al-7Si-XMg a 1025 K (THERMOCALC)

	1 % peso Mg	2 % en peso Mg	3 % en peso Mg
actividad	X_{Mg} = 0.0112	X_{Mg} = 0.0221	X_{Mg} = 0.0355
a_{Al}	9.1894 E-1	9.1024 E-1	9.016 E-1
a_{Mg}	7.003 E-3	1.3843 E-2	2.0552 E-2
a_{Si}	1.7001 E-3	1.6453 E-2	1.5913 E-2

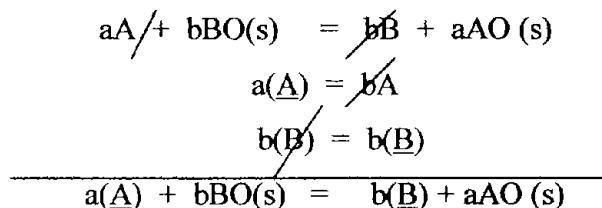
Tabla 4. Actividades en aleaciones binarias Al-7% en peso Si (X_{Al} = 0.9325 y X_{Si} = 0.0675), a 1025 °K (THERMOCALC)

	Actividad
a_{Al}	0.92779
a_{Si}	0.01756

Tabla 5. Actividad en aleaciones binarias Al-XSr a 1073 °K (referencia 6,7)

X _{Sr}	0.0078	0.0156	0.0312	0.0624
% en peso Sr	0.025	0.05	0.10	0.20
a_{Sr}	3.85 E-5	7.70 E-5	15.41 E-5	30.82 E-5

Los cálculos para las seis reacciones mencionadas se realizaron de acuerdo a:



el cálculo final de la energía libre de Gibbs, se realizó a partir de:

$$\Delta G_r = \Delta G^\circ + RT \ln K, \text{ donde } K = \frac{a_B^b}{a_A^a}$$

Los resultados de los valores calculados del ΔG para los elementos y compuestos, en base a los datos termodinámicos obtenidos de la bibliografía y algunos a partir de Thermocalc se presentan en las tablas 6, 7 y 8.

Tabla 6. Energía libre para los elementos puros

ELEMENTO	CALCULADOS Kcal	TERMOCAL Kcal	REFER.
Al (l)	- 10.612	- 10.65	(1), (3), (4)
Mg (l)	- 11.28	- 11.71	(1), (3), (4)
Sr (l)	No disponible	-17.38	(1)
Si (l)	- 7.57	- 7.55	(1)

Tabla 7. Energía libre para los óxidos

OXIDOS	CALCULADOS Kcal	TERMOCALC Kcal	OTROS Kcal	REFER.
Al ₂ O ₃ (s)	- 425.38	- 425.87		(3)
SiO ₂ (s)	- 235.2	No disponible	No disponible	(3)
MgO (s)		- 156.08	- 119.4 a 1000 K	(3)
SrO (s)	- 161.1	No disponible	- 118 a 100 K	(2)

Tabla 8. Energía libre para los aluminatos

ALUMINATOS	CALCULADOS Kcal	TERMOCALC Kcal	OTROS Kcal	REFER.
MgAl ₂ O ₄ (s)	- 44.60 (no confiable)	- 589.878*	- 6.1 a 1000 °K, no confiable	(4)
SrAl ₂ O ₄ (s)	- 50.03 (no confiable)	No disponible	- 511.82*	(4)*

* Utilizado para el cálculo de ΔG

Finalmente en las tablas 9 y 10 se tabulan las energías libres para las seis reacciones citadas anteriormente:

Tabla 9. Valores ΔG_r (Kcal) calculados a 1025 K, para las reacciones en las que interviene el Mg, a una concentración de 1 % Mg

Reacción	ΔG_r (Kcal)	Otros valores (ref)
Al ₂ O ₃ (s) + 3(Mg) = 3MgO(s) + 2(Al)	+ 0.244	- 32.6 a 1000 K (8) - 27.93 (9)
SiO ₂ (s) + 2(Sr) = 2SrO(s) + (Si)	- 50.07	- 61.17 (10)
2(Al) + 2SiO ₂ (s) + (Mg) = MgAl ₂ O ₄ (s) + 2(Si)	- 108.30	- 105.61 (10)

Los valores ΔGr para las reacciones que involucran Sr, fueron calculados para 0.1 % de Sr, los resultados se presentan en la tabla 10.

Tabla 10. Valores ΔGr (Kcal) a 1025 K, para las reacciones en las que interviene el Sr.

Reacción	ΔGr (Kcal)
1b) $Al_2O_3(s) + 3(Sr) = 3SrO(s) + 2(Al)$	- 7.50
2b) $SiO_2(s) + 2(Sr) = 2SrO(s) + (Si)$	- 32.26
3b) $2(Al) + 2SiO_2(s) + (Sr) = SrAl_2O_4(s) + 2(Si)$	- 16.26

Como se puede apreciar en la tabla 9, para las reacciones en las que se adiciona Mg, como agente humectante, los signos negativos de las reacciones 2a y 2b, indican que estas son factibles de realizarse, especialmente el $MgAl_2O_4$, esto coincide con los espectros de rayos X obtenidos en el desarrollo experimental en los cuales fueron identificados los picos correspondientes a este compuesto corroborando la formación del mismo. Finalmente como se mencionó en el Capítulo de Resultados, los valores de energía libre obtenidos para las reacciones en las que participa el Mg son del mismo orden de magnitud a los reportados en la bibliografía (8, 9, 10).

En relación a los compositos con Sr, y comparando las tablas 9 y 10 se pueden apreciar dos cosas, primero: los valores y los signos de las energías libres calculadas para las reacciones con 1, 2 y 3 % de Mg, son del mismo orden de magnitud que los valores de las reacciones que involucran 0.10 % Sr, lo que indicaría que pequeñas adiciones de Sr (una décima parte de la del Mg) promoverían la formación de compuestos interfaciales que facilitan la humectabilidad del SiC en el composito. Segundo el compuesto más factible es el SrO, ya que posee el valor más negativo de energía libre. Esto coincide con los resultados experimentales obtenidos en los espectros de rayos X, en los cuales fue posible identificar pequeños picos de SrO. Valores para las reacciones en las que participa el Sr no fueron encontradas en la bibliografía.

Referencias

- (1) THERMOCALC, Software Thermodynamics Data, 1996.
- (2) A. Fine, C. Geiger "Handbook on Materials and Engineering Balance Calculation in Metallurgical Processes", TMS (1993)
- (3) B.K. Kubachewski, C.B. Alcock "The Metallurgical Thermochemistry", 5Ed. Pergmon Press, 1979.

- (4) Smithells "Metals Reference Book", 7 Ed., Edited by E.A. Brande, G.B. Brook, Edit. Butterworth, 1990
- (5) Y.K. Rao "Stechiometry and Thermodynamics of Metallurgical Processes", Cambridge University Press, 1985.
- (6) S. Srikanth, K.T. Jacob "Thermodynamics of Al-Sr Alloys", Zeitschrift fur Metallkunde, V.82, No.9, pp.675-683, Sept. 1991.
- (7) B. Kork, Z. Panek, K. Fitzner, "Activity of strontium in Al-Sr liquid dilute solutions", Aluminum, V.68, No.9, pp.784-786, Sept. 1992.
- (8) P.K. Rohatgi, R. Asthana, S.Das, International Mat. Rev, 1986, V.31, No. 3.
- (9) B. Hallstedt, Z.K. Liu, A. Agren, Mat. Sci. and Eng. A129, 1990, 135-145
- (10) . Salvo, G.L'Esperance, M. Suerey, J.G Legoux, Mater. Sci. And Eng, A177, 1994, 173-183.

ANEXO 2

PREDICCIÓN DE MICROESTRUCTURAS DURANTE LA SOLIDIFICACIÓN DE LAS ALEACIONES TERNARIAS Al-Si-Mg

El análisis de la solidificación para predecir los microconstituyentes y fases que precipitan durante la solidificación de la aleación matriz Al-Si-XMg, se realizó utilizando el software TERMO-CALC. Primero se determinó la ISOPLET para el sistema Al-7Si-(0-6 % Mg) aplicando la base de datos Thermo-Calc Public Ternary Alloys Database, se consideraron como aleación puras ternarias, es decir, despreciando el efecto de la presencia de impurezas, como lo son: Fe, Mg, Cu, etc.

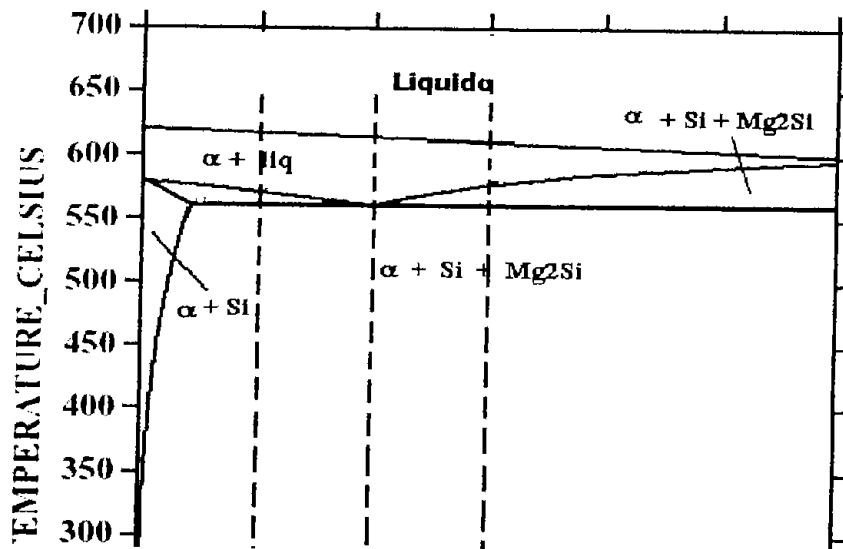
La figura 1a, muestra el diagrama de fases ISOPLET para la aleación Al-7 % de Si, con contenidos variables de Mg entre 0 y 6 %. En el diagrama se indican las tres aleaciones utilizadas como matriz para la fabricación de los composites colados, es decir: Al-7%Si con 1%Mg, 2%Mg y 3%Mg. La figura 1b muestra el detalle de la zona de interés, indicando las campos de estabilidad y de coexistencia de las fases que se forman, también se pueden determinar las temperaturas más importantes de transformación durante la solidificación de cada una de las aleaciones.

Considerando la región de interés se obtuvieron también las secciones isotérmicas a 600, 590, 580, 570, 560 y 550 °C, los cuales se muestran en la figura 2, para ello se utilizó la base de datos Thermo-Calc Public Ternary Alloys. En estas figuras la línea gruesa sobre cada uno de los diagramas indica la composición base Al-7%Si y los puntos los % de Mg de las aleaciones bajo estudio es decir 1, 2 y 3 %. Un análisis de estas secciones isotérmicas indican la coincidencia de las zonas de estabilidad y las temperaturas de transformación predichas por el diagrama de fases ISOPLET, mostrado en las figuras 1a y 1b.

Finalmente, la predicción de la fracción solidificada de cada una de las fases formadas durante la solidificación se realizó aplicando la simulación Scheil-Gulliver en el cual la microsegregación es tomada en cuenta, para ello se utilizó la base de datos de Thermo-Calc llamada PTER (Public Ternary Alloys). En las figuras 3a-b, 4a-b y 5a-b, se presentan dos figuras para cada una de las aleaciones de interés, la primera muestra la fracción total de las fases formadas y la segunda un detalle de las fases que se forman en menor cantidad a más baja temperatura. En ellas se puede

apreciar comparativamente las fracciones de cada una de las fases que se forman, así como las temperaturas aproximadas a las cuales esto sucede.

THERMO-CALC (04.06.08:13.08) :AL-7SI-MG(0-6)



THERMO-CALC (04.06.08:13.08) :AL-7SI-MG(0-6)

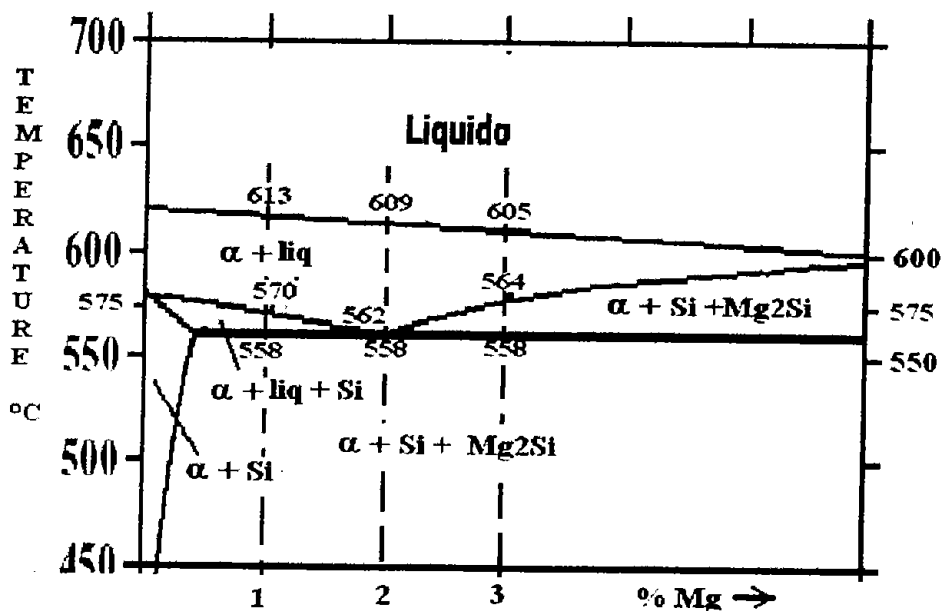


Figura 1. Diagrama de fases ISOPLET para el sistema. Al-7%Si-(0-6) %Mg, indicando para cada una de las aleaciones Al-7Si-1Mg, Al-7Si-2Mg y Al-7Si-3Mg, las temperaturas de transformación durante la solidificación.

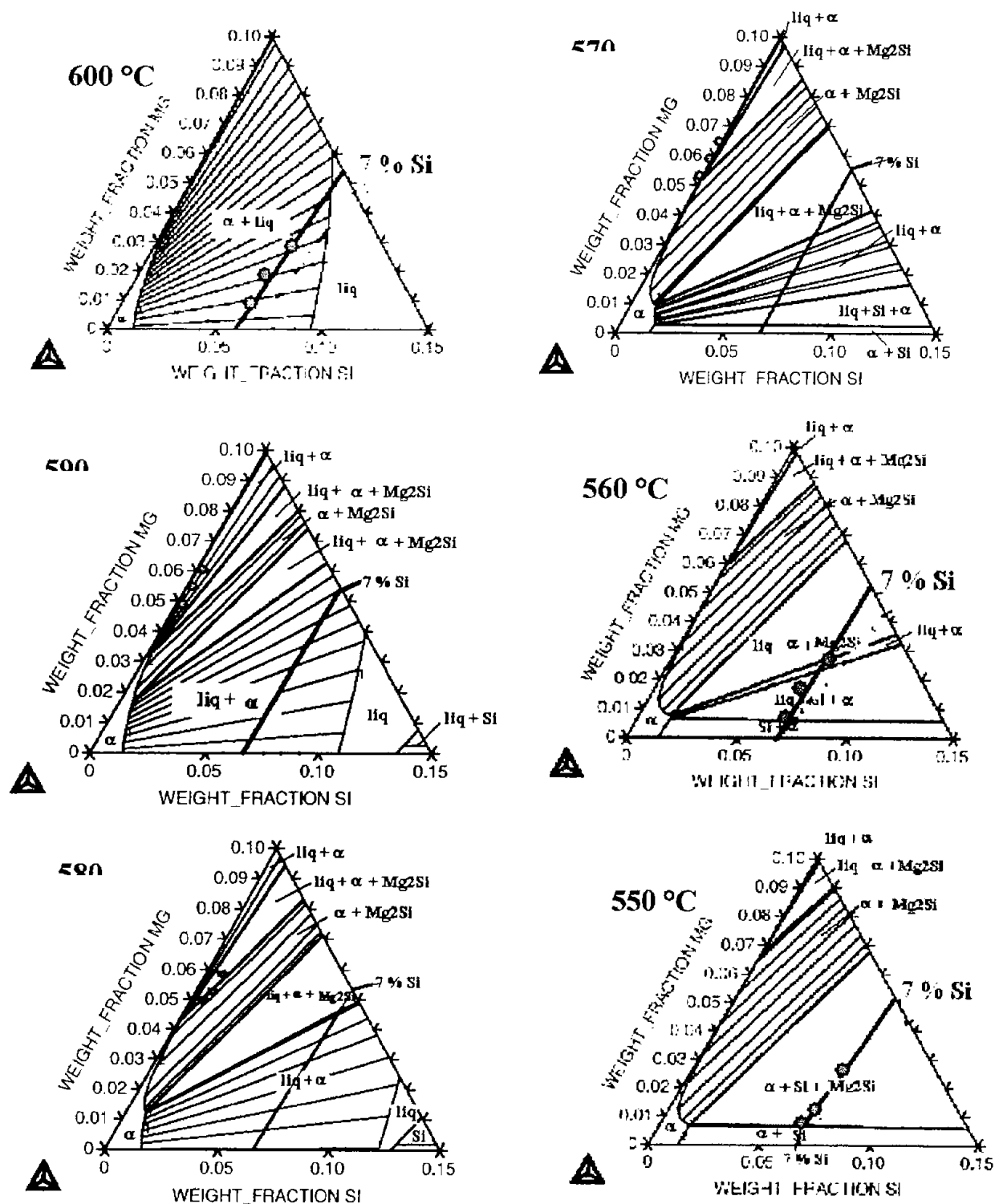
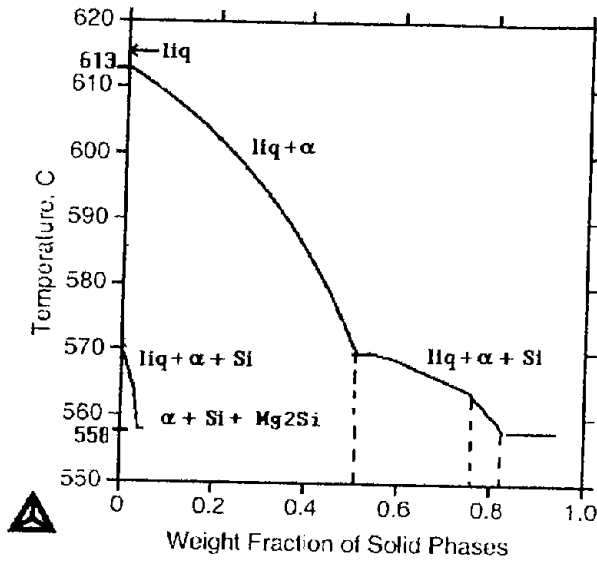


Figura 2. Sección del diagrama ternario Al-Si-Mg en la zona de interés. Los cortes isotérmicos son a: 600, 590, 580, 570, 560 y 550 °C. La línea gruesa indica el 7 % de Si y los puntos los contenidos de 1, 2 y 3 % de Mg.



THERMO-CALC (04.06.09:11.17) :



THERMO-CALC (04.06.09:11.25) :

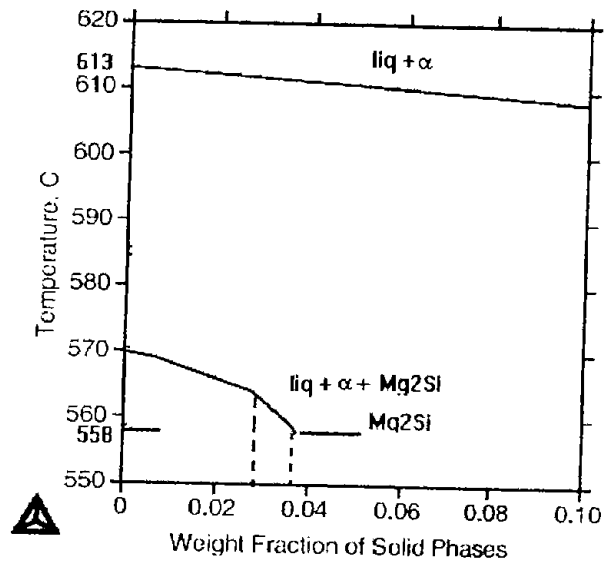
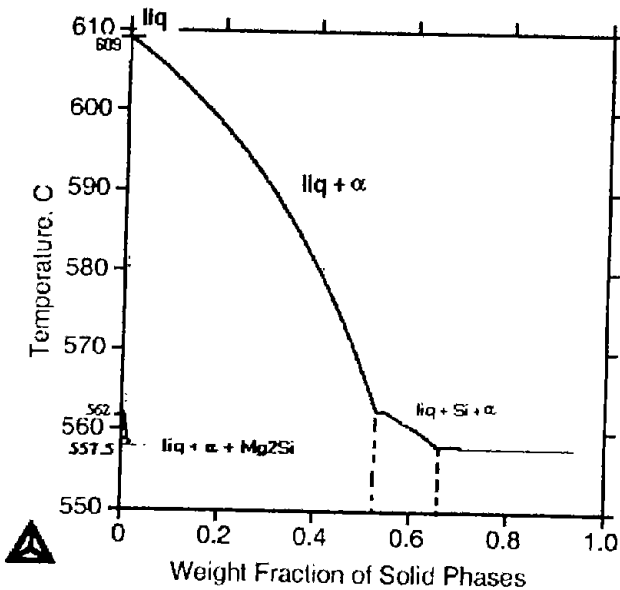


Figura 3. Predicción de la fracción solidificada de cada una de las fases formadas durante la solidificación, para la aleación Al-7Si-1Mg, aplicando la simulación Scheil-Gulliver la cual considera la microsegregación, (a) curva total y (b) detalle de las fases precipitadas a baja temperatura.

THERMO-CALC (04.06.09:11.10) :



THERMO-CALC (04.06.09:11.15) :

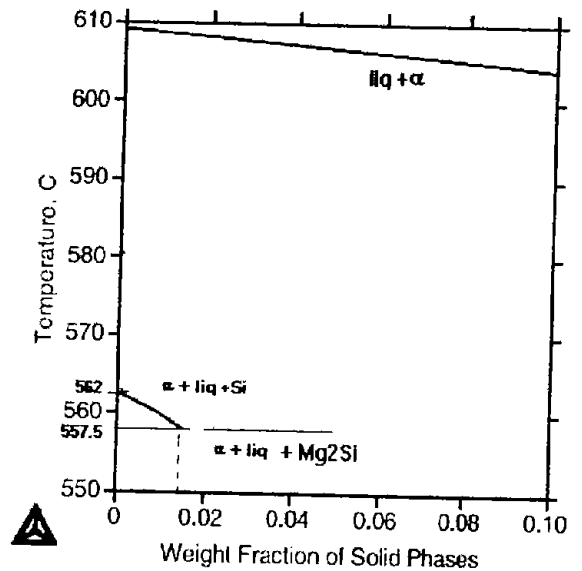


Figura 4. Predicción de la fracción solidificada de cada una de las fases formadas durante la solidificación, para la aleación Al-7Si-2Mg, aplicando la simulación Scheil-Gulliver la cual



considera la microsegregación, (a) curva total y (b) detalle de las fases precipitadas a baja temperatura.

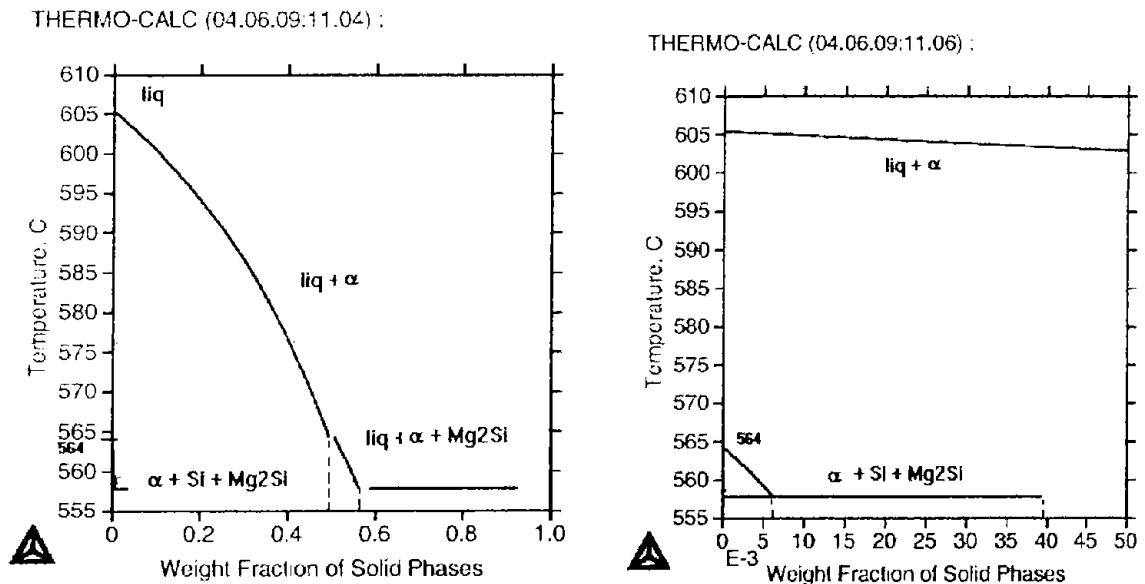


Figura 5. Predicción de la fracción solidificada de cada una de las fases formadas durante la solidificación, para la aleación Al-7Si-3Mg, aplicando la simulación Scheil-Gulliver la cual considera la microsegregación, (a) curva total y (b) detalle de las fases precipitadas a baja temperatura.



PARTE III. RESULTADOS, DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Capítulo 2. Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos en la fase experimental, en donde se tomaron como referencia las matrices sin reforzar y el composito blanco (sin presencia de elementos aleantes), así como el análisis y la discusión realizada para cada uno de ellos, las conclusiones finales de este trabajo son las siguientes:

Matrices monolíticas

Considerando como base de comparación las matrices monolíticas Al-7Si en sus diferentes condiciones, para el caso de las tratadas con Mg, este presenta la precipitación de la fase $MgSi_2$, la cual se incrementa con el contenido de Mg. El espaciamiento interdendrítico (DAS) y el tamaño de grano no son afectados por las adiciones de este elemento, mientras que el Si eutéctico se afina, sin llegar al grado promovido por el Sr.

En relación con las muestras con sal de sodio se alcanzó un adecuado nivel de modificación del Si eutéctico con 0.60 % de sal. De la misma forma que en el caso anterior el DAS, así como el tamaño de grano se mantienen sin cambios significativos.

Para el caso del Sr la mejor modificación se alcanzó con 0.02 % Sr y la precipitación de fases masivas del tipo $SrAl_2Si_2$ se presenta con niveles del orden de 0.10 %. Dicha fase fue analizada por WDS y corresponde a los reportes realizados por Ganiev (1977) y Sato (1985), pero están en contradicción con lo reportado por Gruzleski (1990). Al igual que en los dos casos anteriores el DAS promedio y el tamaño de grano no son afectados por la presencia de Sr

Finalmente para las matrices monolíticas tratadas con Ti, en el caso de sales se obtiene una refinación adecuada (granos equiaxiales con por lo menos tamaño de grano 11 ASTM) con 0.15 % de Ti equivalente a 0.75 % de sal de K_2TiF_6 , mientras que para la aleación maestras Al-6Ti se alcanza con un nivel de 0.25 % de Ti, para finalmente con la



aleación maestra ternaria Al-5Ti-1B, la cual de acuerdo a la bibliografía es el refinante más potente se alcanza un aceptable nivel de refinación de tamaño de grano con 0.15 % de Ti lo cual fija un nivel de 0.03 % B. Al igual que las matrices monolíticas tratadas con Mg, Na y Sr el DAS no tiene cambios significativos, mientras a diferencia de las mismas el Si eutéctico se presenta en forma de placas aciculares gruesas, indicativo de que el titanio no afecta a esta fase.

Como se observa, la modificación (cambio en la morfología del Si eutéctico), es afectada fuertemente por la presencia de Na o Sr en ciertos niveles. Los mecanismos que explican este cambio en la morfología del Si eutéctico, son discutidos en el capítulo de antecedentes de acuerdo a las teorías sugeridas, es decir al crecimiento del Plano Gemelo de Esquina re-entrante (Hellowell, 1987) dado por las siglas en inglés TPRE (Twin Plane Re-entrant Edge), mientras que la reducción del tamaño de grano por presencia de Ti o Ti/B se explica sobre la base de los mecanismos de nucleación heterogénea-reacción peritética, sugeridos por Backerud (1993). Para todas estas muestras monolíticas el DAS se mantiene sin variación significativa, esto debido a que esta característica microestructural se ve afectada fundamentalmente por la velocidad de solidificación, condición que se mantiene constante en función de la temperatura de colada, así como diseño, geometría y temperatura del molde.

Composito sin adición de aleantes (referencia)

Esta muestra es importante ya que se considera como referencia para el análisis y comparación contra compositos tratados con diferentes cantidades de aleantes adicionado. A su vez esta se compara contra la matriz monolítica sin adiciones, con el propósito de determinar con claridad, en primera estancia, el efecto de la presencia de partículas de SiC sobre las características macroestructurales (tamaño y forma del grano), microestructurales (efecto sobre la morfología y nucleación del Si eutéctico) e incorporación y distribución de SiC en la matriz.

Desde el punto de vista macroestructural, la presencia de partículas de SiC en la fracción ensayada no promueve la refinación del tamaño de grano, por nucleación de la fase primaria $\alpha(\text{Al})$ sobre las partículas de SiC, es decir no se refina la macroestructura, lo anterior concuerda con algunos trabajos reportados en la literatura (Dutta 1996, Ohno 1987,



Mortensen 1992, Rohatgi 1993). La explicación está basada en la diferencia entre la tensión interfacial de la fase primario $\alpha(\text{Al})$ y el SiC durante el enfriamiento de la mezcla en fase líquida y durante la etapa de nucleación primaria de la matriz, una evidencia de lo anterior es la presencia de granos columnares finos en la periferia de la muestra.

Desde el punto de vista microestructural, la presencia de partículas de SiC, se promueve en algunas regiones de nucleación del Si eutéctico sobre el reforzante, mientras que en otras regiones no se presenta tal fenómeno. En general la bibliografía (Surappa, 1999, Asthana 1998, Nagarajan 1999, Kim 200) indica una elevada compatibilidad entre el Si eutéctico y el SiC (energías interfaciales del mismo orden), lo que induce a la precipitación de Si en la interfase matriz-refuerzo. El mecanismo que define tal fenómeno también se relaciona con la calidad superficial del cerámico, por lo que las regiones en donde no se nuclea el Si eutéctico sobre el cerámico reforzante, se atribuyen al diferente grado de oxidación de las partículas antes de ser introducidas al aluminio líquido. El cambio morfológico producido por la presencia del reforzante sobre el Si eutéctico es significativamente menor al promovido por la adición de pequeñas cantidades de Na o Sr, o Mg en mayores cantidades. El DAS promedio no es afectado, es decir la presencia de 10 % en vol. de SiC, no altera sensiblemente la velocidad de solidificación del compuesto que es el parámetro que define la magnitud del DAS, lo cual concuerda con algunos resultados dados en la literatura (Rohatgi 2001, Asthana 1998, Surappa 1999).

Desde el punto de vista partículas en la matriz Al-Si hipoeutéctica, las partículas tienen una distribución heterogénea, es decir presentan una marcada segregación a las regiones interdendríticas y elevada presencia de conglomerados. Sin embargo se habría esperado una distribución más homogénea, ya que de acuerdo a algunos estudios (Seller 1996, Dutta 1996) estos indican que cuando el tamaño de partícula es mayor que el DAS, se promueve una adecuada distribución del refuerzo, en este trabajo el tamaño promedio de partícula fue de 38 μm contra el DAS promedio de 24.9 μm . Estos resultados sugieren la necesidad del uso de agentes humectantes, con el propósito de mejorar las condiciones de incorporación y distribución de partículas en la matriz bajo ensayo.



Compositos tratados con Mg

Para el caso de compositos tratados con Mg, los resultados indican ciertas contradicciones y desacuerdos con lo reportado en la literatura (Sukumaran 1885), en la cual se indica que este elemento es un adecuado promotor de la humectabilidad entre matrices base Al reforzadas con SiC y especialmente con Al_2O_3 . Según las referencias, con este elemento se pueden alcanzar elevadas incorporaciones de cerámico con distribuciones homogéneas del mismo, sin embargo estos resultados no se obtuvieron, para el caso de las condiciones de desarrollo experimental de este trabajo. Se detectó una elevada cantidad de aglomerados con distribuciones heterogéneas de SiC en la matriz y una relativa baja incorporación del mismo en la matriz, además de elevada porosidad asociada a los niveles de Mg presentes. Por lo que la adición de Mg entre 1 y 3 % en compositos con matriz Al-7Si reforzadas con 10 % en vol. de partículas de SiC, no contribuye a mejorar la incorporación, distribución y adherencia del cerámico en el composito bajo estudio, mientras que la ligera refinación del Si eutéctico no influye significativamente en la calidad microestructural de la matriz.

Compositos tratados con sal de Na

Con relación al composito con sales de Na, en los que se buscaba de promover una mejora de las características microestructurales provocando un cambio morfológico del Si eutéctico de la matriz similar al de las aleaciones sin reforzar tratadas con Na, esto no fue posible debido a que la presencia de compuestos halogenados como el NaF y alcalinos como el caso del potasio, provocaron la deshumectación total del cerámico y el asentamiento del mismo, dejando la matriz libre de refuerzo. Los resultados obtenidos coinciden con algunos estudios reportados en la bibliografía (Liu 1993, Argo 1987), sin embargo, estos no presentan evidencias experimentales claras que demuestren este comportamiento. En este trabajo se presenta evidencia experimental basada en la morfología del Si eutéctico de la matriz del composito con adición de Na, fase que no fue cambiada en su morfología por la supuesta presencia de este elemento, lo que indica un empobrecimiento total de Na que impidió el cambio morfológico del Si eutéctico. Dicho empobrecimiento fue asociado a la absorción de Na sobre las partículas de cerámico que se



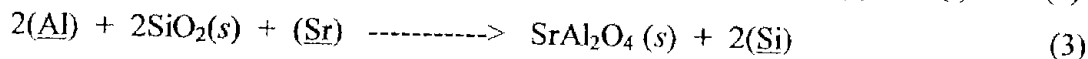
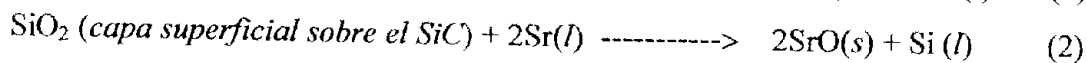
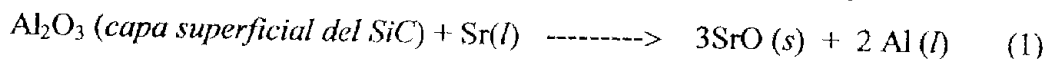
asentaron, eliminando de esta forma su capacidad de modificación del Si eutéctico de la matriz.

Compositos tratados con Sr

En relación con la adición de Sr, se tuvieron los resultados más importantes, primero una fracción el Sr a diferencia del Na es capaz de modificar el Si de la fase eutéctica de la matriz. En este caso el nivel usualmente utilizado con buenos resultados en matrices monolíticas que es del 0.02 %, es una cantidad insuficiente para provocar el cambio morfológico del Si eutéctico, para alcanzar tal efecto en los compositos es necesario realizar adiciones mayores, entre el 0.05 y el 0.10 % de Sr. Estos niveles que se ha comprobado que son excesivos en las matrices monolíticas y que generalmente provocan la precipitación de partículas de la fase intermetálica SrAl_2Si_2 (Ganiev 1977), sin embargo este efecto y la presencia de dicho intermetálico no fue detectado en los compositos con estos niveles. Tal comportamiento es asociado a la presencia del cerámico reforzante, en donde los resultados indican que una fracción es absorbida en la superficie del cerámico para actuar como promotor de la humectabilidad entre la matriz líquida y el SiC, mientras que otra fracción realiza el papel de agente modificador del Si eutéctico de la matriz, este fenómeno que no es reportado en la literatura y que es uno de los principales aportes de este proyecto doctoral se ha denominado “REGLA DEL Sr”, la cual considera que el Sr se fracciona para realizar un doble papel, es decir como agente humectante y como modificador del Si eutéctico de la matriz. Evidencia experimental de esto son las características microestructurales de las matrices del composito y las aleaciones sin reforzar en función de los niveles de Sr adicionados, así como los mapeos elementales y barridos lineales de Sr realizados, los cuales muestran una clara segregación en la interfase matriz-cerámico. Adicionalmente las muestras de composito alcanzan el más elevado nivel de incorporación y distribución del SiC en el composito bajo estudio, con menos presencia de conglomerados y niveles menores de porosidad. Por lo que se concluye que la adición de pequeñas cantidades de Sr entre 0.05 y 0.10 %, tienen un efecto benéfico mayor que los altos niveles de Mg recomendados en la literatura (Sukumaran 1995, Salvo 1991), con el beneficio adicional de mejorar las características microestructurales del Si eutéctico de la matriz.

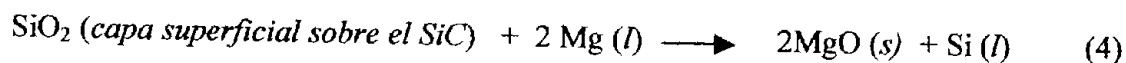


La reacción interfacial que provoca dicha mejora en la compatibilidad matriz-cerámico, puede estar dada por uno o combinación de los mecanismos siguientes:



el mecanismo dominante dependerá fuertemente de la concentración de Sr, las condiciones superficiales de la partícula de SiC, las cuales son definidas por la temperatura y el tiempo de precalentamiento del cerámico, así como la temperatura del baño metálico y el tiempo de agitación de la mezcla cerámico-matriz.

Desde el punto de vista de energía libre el mecanismo más factible es el presentado en la reacción (2), la cual tiene el valor más negativo de energía libre $\Delta G = - 32.6$ Kcal calculado para una concentración de 0.10 % Sr. Este valor de energía libre es cercano y del mismo orden que el obtenido para el mecanismo propuesto para la adición de Mg, dado por:



la cual posee un valor de $\Delta G = - 50.1$ Kcal calculado para una concentración de 1 % Mg. Esto significa que pequeñas cantidades de Sr pueden desempeñar el mismo papel del Mg reportado en la literatura, como agente humectante del sistema Al-Si-SiCp bajo estudio.

Compositos tratados con Ti

En lo respecta a la adición de Ti en sus diferentes condiciones, para el caso de la adición de Ti en forma de sales de K_2TiF_6 , se presenta un fenómeno similar al de las adiciones de sales de Na, ya que durante la etapa de descomposición de la sal de Ti para la liberación del mismo, se genera el elemento alcalino potasio gaseoso y la sal halogenada AlF_3 , esto provoca una deshumectación y asentamiento total del cerámico reforzante, por lo que la matriz queda libre de refuerzo. La evidencia experimental más significativa al respecto es el empobrecimiento del Ti disponible para promover la refinación de grano, por lo que la macroestructura de la matriz no presenta grano fino y equiaxial como en el caso de la matriz sin reforzar. Lo anterior indica que la adición de Ti en forma de sal fluoro-



alcalina es prohibitiva durante la manufactura de composites colados Al-7Si reforzados con SiCp.

Por otra parte la adición de Ti en forma de aleación maestra Al-6Ti en los niveles ensayados de 0.25 % Ti, se concluye que tiene los siguientes efectos: el Ti presente provoca una ligera mejora en la incorporación del SiC en la matriz y su distribución no es afectada sensiblemente por la presencia de granos equiaxiales finos promovidos durante la etapa de solidificación de la fase primaria de Al del composite. Sin embargo, su presencia provoca una significativa refinación del grano de columnar a equiaxial fino similar al de la matriz sin reforzar, pero con un grado de eficiencia ligeramente menor en comparación con la matriz monolítica. Esto es explicado sobre la base de la evidencia experimental encontrada, en la que algunas partículas de la fase $TiAl_3$ introducidas por la aleación maestra, no son disueltas en su totalidad provocando lo que se ha denominado mecanismo de "REFINACIÓN LIMITADA", es decir una refinación menor a la esperada causada por las condiciones impuestas por la presencia de SiC en la matriz, alterando la etapa de solidificación heterogénea de la fase primaria.

Finalmente con relación a la presencia de Ti adicionado como aleación maestra Al-5Ti-1B, se concluye que el Ti en esta forma no conduce a una mejora tan significativa en la incorporación y distribución del cerámico reforzante como lo hace el Sr, esto es atribuido al bajo nivel de mejoramiento en la humectabilidad producido por estas cantidades de Ti, la literatura reporta (Cho y Oki 1987) incluso que el uso de cantidades tan altas como el 5 % Ti no mejoran la compatibilidad matriz-cerámico, además estos niveles están muy por encima de los niveles para actuar como refinador de grano. Desde el punto de vista de refinación de grano, este elemento tiene una eficiencia ligeramente menor que en las matrices sin reforzar, sin embargo al parecer esta podría ser aún mayor para composites, ya que se detectaron zonas con pequeñas concentraciones locales de Ti, que indican una disolución no total de los potenciales agentes nucleantes de $TiAl_3$ que debiera ser mejorada por la presencia del TiB_2 , ambas introducidas por la aleación maestra utilizada. El tamaño de grano fino y equiaxial promovida por la presencia de Ti/B, no promueven mejoras tan significativas en la incorporación y distribución del SiC como lo hace el Sr.



En resumen las conclusiones finales de este trabajo que son un aporte cuantitativo original en el campo de los materiales compuestos colados de matriz hipoeutéctica Al-7Si reforzados con partículas de SiC, son los siguientes:

1. La adición de Sr en forma de aleación maestra en niveles del 0.05 al 0.10 % provoca la mayor incorporación y mejor distribución de SiC en la matriz, así como una mejora microestructural de la morfología del Si eutéctico de la matriz.
2. Adiciones de Sr en contenidos del orden de 0.05 % en peso de Sr reducen el ángulo de contacto entre la solución líquida Al-7 % Si y el SiC en magnitudes similares a las alcanzadas con adiciones entre 1 y 3 % de Mg.
3. El mecanismo interfacial reactivo que predomina en la intercara matriz-cerámico, depende de las características superficiales de las partículas de SiC dada por las condiciones de fabricación del composito, las cuales originan la formación de capas superficiales de SiO_2 ó Al_2O_3 . Estas son eliminadas en presencia del Sr para formar compuestos a base de Sr los cuales contribuyen a una disminución de la energía interfacial matriz-cerámico, lo que promueve la elevada incorporación y mejor distribución del reforzante en el sistema bajo estudio.
4. Desde el punto de vista de energía libre el mecanismo más probable promovido por la presencia de Sr es la reducción de la capa superficial del SiO_2 que se forma sobre las partículas de SiC, para formar una capa superficial de SrAl_2O_4 y/o SrO que promueve la humectabilidad cerámico-matriz
5. Niveles mayores al 0.20 % de Sr provocan una involución de la morfología del Si eutéctico de la matriz, así como un deterioro en la cantidad de partículas en la matriz, con un significativo incremento en la presencia de conglomerados y porosidad.
6. La presencia de Mg en los niveles ensayados (1 a 3 %) no mejora significativamente las características evaluadas (calidad metalúrgica de la matriz, distribución e incorporación) en el composito bajo estudio, resultado que no concuerda con lo reportado en la literatura.
7. Adiciones de Na en forma de sales halogenadas para modificar el Si de la matriz eutéctica o de Ti para alcanzar granos equiaxiales finos, que contienen elementos alcalinos o halogenados, son prohibitivos en la manufactura de materiales compuestos Al-Si-SiCp, ya que provocan la deshumectación y asentamiento total del SiC en el composito.



8. Es posible promover la presencia de granos equiaxiales finos de la matriz, mediante adiciones de Ti en forma de aleaciones maestras Al-6Ti o Al-5Ti-1B.

9. La refinación de grano química promovido por la adición de Ti en forma de aleaciones maestras binarias o ternarias no mejoran sensiblemente el grado de incorporación y distribución del reforzante en la matriz, como lo hacen pequeñas adiciones de Sr.



RECOMENDACIONES

El estudio de los materiales compuestos colados de matriz ligera fabricados por procesos de ruta líquida, tienen en general los costos más bajos de producción, sin embargo a estos se asocian problemáticas complejas y con mayores retos por enfrentar (porosidad, distribución heterogénea del reforzante, tensiones interfaciales, segregación, reacciones indeseadas, formación de microrechupes asociadas a clusters, flotación o asentamiento durante la solidificación, etc.), los cuales tienen que resolverse paulatinamente para hacer más competitivos estos materiales. Las recomendaciones que se pueden sugerir al respecto pueden ser amplias y variadas, dentro de las cuales es fundamental la comprensión de los nuevos fenómenos involucrados, para ser considerados en el desarrollo de nuevas técnicas que promuevan la aplicación ingenieril de los mismos. Por lo que es necesario desarrollar estudios más profundos sobre temas como: características interfaciales con adición de agentes humectantes, evaluación de propiedades de fundición que definan con mayor claridad el comportamiento de los compositos líquidos (contracción, índice de fluidez, distancia de alimentación, efecto sobre el rango de solidificación, entre otras), estudios detallados sobre el tratamiento del composito líquido del sistema bajo estudio, en otros sentidos promover la aplicación de estos materiales en foros para aplicaciones de componentes de bajo costo en la categorías de componentes para desgaste. En particular en este trabajo quedan tópicos muy importantes de profundizar como lo es el análisis de la solidificación de los compositos con adición de modificadores (Sr) y refinadores (Ti), para lo cual podrían ser utilizadas técnicas de análisis térmico con el propósito de investigar el efecto sobre el fenómeno de solidificación (nucleación, sobreenfriamiento, precipitación de fases primarias y secundarias, etc). Profundizar los aspectos termodinámicos interfaciales del sistema estudiado, entre otros. Lo anterior como todo trabajo de investigación, siempre dejara al menos una puerta abierta para continuar con el mejoramiento de la calidad de los materiales de alta tecnología.