



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

EFFECTO DE LA ADICIÓN DE TI EN UNA ALEACION AL-SI-FE, PRODUCIDA POR  
SOLIDIFICACIÓN RÁPIDA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

P R E S E N T A

ANDREA VALENTINA HERNÁNDEZ ESCOBAR

DIRECTOR DE TESIS

DR. IGNACIO ALEJANDRO FIGUEROA VARGAS

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., 2021





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.

**PRESIDENTE: ARAMBURO PEREZ GERARDO**

**VOCAL: OJEDA RAMIREZ BALBINA**

**SECRETARIO: FIGUEROA VARGAS IGNACIO ALEJANDRO**

**1er SUPLENTE: FLORES ROSAS CLARA SARAID**

**2° SUPLENTE: LARA RODRIGUEZ GABRIEL ANGEL**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: DEPARTAMENTO DE MATERIALES AVANZADOS. INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.**

**ASESOR DEL TEMA: Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas**

**SUPERVISOR TÉCNICO: M. C. Víctor Antonio Aranda Villada**

**SUSTENTANTE: Andrea Valentina Hernández Escobar**

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco al proyecto UNAM-DGAPA-PAPIIT “IN102319” por el financiamiento otorgado para la realización del presente proyecto. También quiero expresar mi más sincero agradecimiento a los técnicos del IIM-UNAM que me brindaron su ayuda durante la parte experimental del presente trabajo, sin un orden en particular los menciono a continuación: G.A. Lara, E. Hernández, O. Novelo, A. Tejeda, A. López, A. Pompa, C. Ramos, R. Reyes, F. García, J. Romero, F. Silvar y E. Hernández.

## DEDICATORIAS

A mi madre, gracias por regalarme lo más maravilloso del mundo... una educación de calidad. Y por enseñarme a no rendirme nunca, eres un gran ejemplo a seguir.

A mi hermana, por su apoyo y sabiduría.

A mi abuelita y tíos, por su incondicional apoyo, sus palabras de aliento y también por ayudarme en lo que estuviera a su alcance para culminar con éxito la universidad.

Pablo, gracias por inspirarme a ser mejor cada día.

A mis amigos, por hacer el tiempo más corto y los días amenos.

## RESUMEN

El sistema Al-Si-Fe es altamente utilizado en industrias tales como la aeronáutica y automotriz, por su buena resistencia a la corrosión y al desgaste. El objetivo del presente trabajo es estudiar el efecto de pequeñas adiciones de titanio (1%, 3%, 5% porcentaje en peso), la modificación microestructural de los intermetálicos de hierro, la refinación del silicio primario y la formación de nuevas fases. Los lingotes de la aleación fueron producidos en un horno de arco eléctrico y las barras por medio de colada por succión. El análisis elemental se realizó con fluorescencia de rayos X. La microestructura fue analizada con microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X. Por último, se realizaron ensayos de compresión y microdureza Vickers. Se observó la formación de intermetálicos de hierro tales como  $\text{FeSi}_2\text{Al}_3$  ( $\delta$ ) y  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  ( $\gamma$ ). En cuanto a la dureza, se registró que las barras de succión fueron superiores en comparación a los lingotes, obteniéndose un valor máximo de 181 HV en la barra que contiene 1% de Ti. Los cambios en la microestructura son considerables, debido a que se observa cómo se refina el silicio primario a medida que se aumenta la cantidad de titanio. Así mismo, se obtuvo un cambio significativo en las propiedades mecánicas.

# ÍNDICE

RESUMEN.....	I
ÍNDICE DE FIGURAS.....	IV
ÍNDICE DE TABLAS.....	VI
1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 OBJETIVOS GENERALES.....	2
1.2 OBJETIVOS PARTICULARES.....	2
1.3 HIPÓTESIS.....	2
2 ANTECEDENTES.....	3
2.1 Sistema ternario Al-Fe-Si.....	3
2.2 Velocidad de enfriamiento.....	5
2.3 Solidificación rápida en aleaciones de aluminio.....	5
2.4 Fluorescencia de rayos X.....	6
2.5 Difracción de rayos X.....	8
2.6 Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	9
3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	12
3.1 Cálculo de cargas para la fabricación de las aleaciones.....	12
3.2 Pesaje de los elementos.....	13
3.3 Fusión.....	15
3.4 Corte.....	16
3.5 Colada por Succión.....	17
3.6 Fluorescencia de rayos X.....	19
3.7 Difracción de rayos X.....	20
3.8 Microdureza Vickers.....	21
3.9 Compresión.....	22

4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	24
4.1	Lingotes y barras .....	24
4.2	Composición química elemental .....	24
4.3	Identificación de fases .....	25
4.4	Microscopía electrónica de barrido .....	29
4.5	Ensayo de microdureza Vickers .....	38
4.6	Ensayo de compresión.....	40
5	CONCLUSIONES .....	44
6	REFERENCIAS .....	45
7	ANEXOS.....	48
7.1	ANEXO A.1 .....	48
7.2	ANEXO A.2 .....	48



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura cristalina del $Ti_5Si_3$ <sup>[9]</sup> .....	5
Figura 2. Modelo atómico para el mecanismo de la fluorescencia de rayos X. <sup>[16]</sup> .....	8
Figura 3. Esquema de la ley de Bragg. <sup>[18]</sup> .....	9
Figura 4. Señales emitidas en la microscopia electrónica de barrido. <sup>[21]</sup> .....	11
Figura 5. Horno de arco eléctrico MAM-1. <sup>[22]</sup> .....	16
Figura 6. (a)Montaje de los elementos en el plato de fusión, (b) Fusión del lingote de titanio .....	16
Figura 7. Corte de los lingotes .....	17
Figura 8. Equipo para triturar aleaciones. ....	17
Figura 9. (a)Plato para succión (b) molde de cobre .....	18
Figura 10. (a)Bomba de succión con rejilla (b) bomba de vacío (c) Perilla de la bomba de vacío... ..	18
Figura 11 Barra obtenida por succión .....	19
Figura 12. Equipo para FRX. <sup>[23]</sup> .....	19
Figura 13. Difractómetro Bruker D8 advance.....	20
Figura 14. Esquema de medición de dureza para el(a) lingote (b)) para la barra.....	21
Figura 15. (a)Microdurómetro shimadzu HVM-G (b)Aditamento para corregir los planos de las muestras.....	21
Figura 16. Máquina de ensayos universales Autograph AGS-X Series. <sup>[24]</sup> .....	22
Figura 17. Pieza ensayada por compresión con fractura a $45^\circ$ .....	23
Figura 18. (a)Lingote por HAE (b) Barra por succión .....	24
Figura 19. Patrón de difracción de la MA, las fases presentes son el Al, Si y $\delta$ . ....	26
Figura 20. Patrón de difracción de la aleación con 3% de Ti, se aprecian las fases Al, Si, $\delta$ y $\gamma$ .....	26
Figura 21. Patrón de difracción de la aleación con 5% de Ti, se tienen las fases Al puro, Si, $\delta$ , $\gamma$ ...	27
Figura 22. Patrón de difracción de la aleación maestra (MA) donde se tiene el Al, Si y $\delta$ .....	28
Figura 23. Patrón de difracción de la aleación con 3% de Ti, donde se tiene el Al, Si $\delta$ y $\gamma$ .....	28

Figura 24. Patrón de difracción de la aleación con 5% de Ti, donde se tiene el Al, Si, $\delta$ y $\gamma$ .....	29
Figura 25. (a) Microestructura MA a 500x (b) Aluminio (c) Si (d) hierro .....	30
Figura 26.(a) Microestructura de la aleación con 1% de Ti 500x (b) Aluminio (c) Si (d) hierro (e) titanio.....	31
Figura 27. (a)Microestructura de la aleación con 3% de Ti 500x (b) Al (c) Si(d) Fe(e) Ti .....	32
Figura 28. (a)Microestructura con 5% de Titanio a 500x(b) Al(c) Si(d) Fe(e) Ti .....	33
Figura 29.(a) Crecimiento de los intermetálicos en forma de placa a 300x (b) Crecimiento de la matriz en forma de dendritas a 1000x. ....	34
Figura 30. (a)Microestructura de la barra de la aleación maestra 500x (b) Al (c) Si (d) Fe (e) zona del mapeo .....	34
Figura 31. Microestructura de la aleación con 1% de Ti de la barra de succión a 500x .....	35
Figura 32. (a) Microestructura con 3%Ti a 500x (b) Al (c) Si (d) Fe (e) Ti .....	36
Figura 33. (a)Microestructura 5%Ti a 500x (b) Al (c) Si (d) Fe (e) Ti.....	37
Figura 34. Microdureza del sistema ternario Al-20SI-5Fe con 0%, 1%, 3% y 5% de Ti para los lingotes (azul) y barras (verde).....	39
Figura 35. Curva esfuerzo deformación de los lingotes .....	41
Figura 36. Curva esfuerzo deformación de las barras producidas por succión .....	43

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Porcentaje en peso y gramos para los lingotes denominados MA, 1%Ti, 3%Ti y 5%Ti....	13
Tabla 2 Pesos registrados para cada aleación.....	14
Tabla 3. Composición química elemental de las aleaciones .....	25
Tabla 4. Propiedades mecánicas del ensayo de compresión .....	41
Tabla 5. Propiedades mecánicas del ensayo de compresión de las barras .....	43

# 1 INTRODUCCIÓN

El aluminio es el tercer elemento con mayor abundancia en la Tierra, después del silicio y el oxígeno, conformando el 8.13% de la corteza del planeta. A pesar de ello y debido a la alta afinidad del aluminio con el oxígeno, este elemento no se encuentra en la naturaleza en estado puro, únicamente combinado en forma de óxidos y silicatos. <sup>[1]</sup> Este metal es muy versátil dada su afiliación con distintos elementos tales como Cu, Mn, Mg, Si, Zn, Fe, entre otros. <sup>[2]</sup>

Hoy en día, el aluminio puro, así como sus aleaciones tienen mayor relevancia en el planeta, debido entre otras cosas, a su baja densidad y excelentes propiedades mecánicas y eléctricas, gran resistencia a la corrosión, además de su bajo costo. <sup>[1]</sup>

De acuerdo con distintos análisis del consumo de aluminio, este metal es el segundo de mayor consumo a nivel global, con un incremento acelerado en su demanda. Se espera un incremento constante para los próximos 20 años en los sectores de transporte, empaquetado, construcción, así como maquinaria y equipo. Este último sector se espera que incremente de forma acelerada a medida que más estaciones de transmisión para transportar energía eléctrica. Aunado a lo anterior, el aluminio puede marcar la diferencia en muchos aspectos, tales como mejorar la eficiencia en el consumo de combustibles en el sector automotriz, aviación y de defensa. <sup>[3]</sup>

En los últimos años, las aleaciones basadas en Al-Si-Fe han sido de interés para la comunidad científica debido a su capacidad para reemplazar piezas de hierro fundido en varias industrias manufactureras. Las propiedades de estas aleaciones dependen en gran medida de la morfología, el tamaño y la distribución del silicio primario ( $Si_p$ ). Esta importancia se ha basado, principalmente, en las propiedades mecánicas y químicas, tales como tensión de tracción, ductilidad y resistencia a la corrosión. <sup>[4]</sup>

## 1.1 OBJETIVOS GENERALES

Estudiar el efecto de la adición de titanio en el sistema ternario Al-20Si-5Fe (%peso).

## 1.2 OBJETIVOS PARTICULARES

Analizar el cambio en las propiedades mecánicas de las aleaciones fabricadas por solidificación rápida en comparación con las de solidificación convencional.

Estudiar el cambio en la microestructura, así como identificar la formación de intermetálicos por la adición del titanio.

## 1.3 HIPÓTESIS

- Se espera que las aleaciones fabricadas por succión tengan mayor dureza y resistencia a la compresión, en comparación a los lingotes, ya que al solidificar más rápido la microestructura se refina.
- Si se aumenta la cantidad de titanio, el silicio primario ( $Si_p$ ) se refine.
- Si se utilizan técnicas de solidificación rápida se formarán intermetálicos estables y/o metaestables con base en la temperatura de enfriamiento y al contenido de silicio en las aleaciones.

## 2 ANTECEDENTES

Debido a su baja densidad, alta resistencia y rigidez específicas, además de económicas, las aleaciones de aluminio se están convirtiendo en materiales estructurales atractivos en las industrias automotriz y aeroespacial. <sup>[5]</sup> El aluminio también tiene una buena resistencia a la corrosión, excelente conductividad térmica y eléctrica, además de ser un material no ferromagnético lo cual es de gran importancia en la industria electrónica. <sup>[6]</sup>

### 2.1 Sistema ternario Al-Fe-Si

Un compuesto intermetálico se origina de la combinación de mezclas homogéneas de dos o más metales fundidos. Las propiedades de este material, así como su aplicación en distintas industrias parten de su morfología, el tamaño y distribución de las partículas de silicio primario ( $Si_p$ ). Lo anterior recae en la modificación de las propiedades mecánicas y químicas, tales como la ductilidad, tensión de tracción y resistencia a la corrosión, entre otros.

En relación al sistema Al-Fe-Si, distintos autores han reportado que el volumen molar de los intermetálicos de dicha fase es aproximado al volumen del aluminio ( $V_m=10 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ), lo cual representa que la distancia atómica de los intermetálicos con este elemento es similar. Sin embargo, la densidad de la fase intermetálica es mayor a la del aluminio ( $\delta_{Al}=2670 \text{ kg/m}^3$ ) debido a la presencia de elementos pesados, tales como el Fe. <sup>[7]</sup> Hay dos fases ternarias que pueden estar en equilibrio con aluminio:  $Fe_2SiAl_8$  ( $\alpha$ ) y  $FeSiAl_5$  ( $\beta$ ). Otra fase,  $FeSi_2Al_3$  ( $\delta$ ), está a menudo presente en aleaciones con alto contenido de silicio, y una cuarta fase,  $FeSiAl_3$ , se forma en aleaciones con alto contenido de hierro y silicio.  $Fe_2SiAl_8$ ,  $FeSiAl_5$  y  $FeSi_2Al_4$  pueden coexistir entre sí y con el silicio. A menudo en las aleaciones tratadas térmicamente, el equilibrio se puede alcanzar por difusión en estado sólido, y  $FeSiAl_5$  se puede encontrar en la forma de escritura china característica de  $Fe_2SiAl_8$ , o en forma de placas, característica de  $FeSi_2Al_3$ . Por lo tanto, la identificación de las fases solo a partir de la forma puede ser engañosa. <sup>[8]</sup>

Cuando los intermetálicos de fase AlFeSi cambian de intermetálicos  $\beta$  a intermetálicos  $\alpha_c$ , se observa un cambio en su estructura cristalina, tamaño y distribución de matriz de aluminio,

generando una mejora en la ductilidad, donde la morfología de tipo aguja, se transforman en múltiples partículas  $\alpha_c$  de composición química  $AlFeSi$ , pero ahora con morfología más redondeada. [7]

Los intermetálicos basados en silicatos de aluminio son bastante atractivos en industrias en las cuales su consumo energético es elevado, debido a su aplicación en procesos con temperaturas arriba de  $1300^{\circ}C$ . Los intermetálicos  $Ti_5Si_3$  y  $TiSi_2$  han sido analizados en distintos artículos de investigación, en donde han exhibido baja densidad, gran resistencia a altas temperaturas, así como excelente resistencia a la oxidación. Adicionalmente, estos materiales brindan una elevada conductividad térmica y eléctrica, ampliando sus aplicaciones en la industria electrónica. [8] El módulo elástico de los compuestos intermetálicos  $Ti_5Si_3$  y  $TiSi_2$  son mayores a las equivalentes del elemento puro debido a la fuerza de los enlaces covalentes. Además, la reducida distancia interatómica de Si-Si en la estructura  $TiSi_2$  posee mayor rigidez a comparación del intermetálico  $Ti_5Si_3$ . [9]

La Figura 1 muestra la estructura cristalina del intermetálico  $Ti_5Si_3$ , que posee una estructura  $D8_8$  hexagonal compleja (tipo  $Mn_5Si_3$ ) con parámetros de red  $a = 5.143 \text{ \AA}$  y  $c = 7.444 \text{ \AA}$ . La estructura de tipo  $D8_8$  es geoméricamente relacionado con la estructura hexagonal de  $NiAs$ . Las posiciones de los átomos de titanio en la celda unitaria de  $\gamma$  están relacionados con dos sitios cristalográficos independientes. El tipo  $D8_8$  está estabilizado por pequeños átomos intersticiales como carbono, boro u otras "impurezas" en sitios octaédricos. [9]

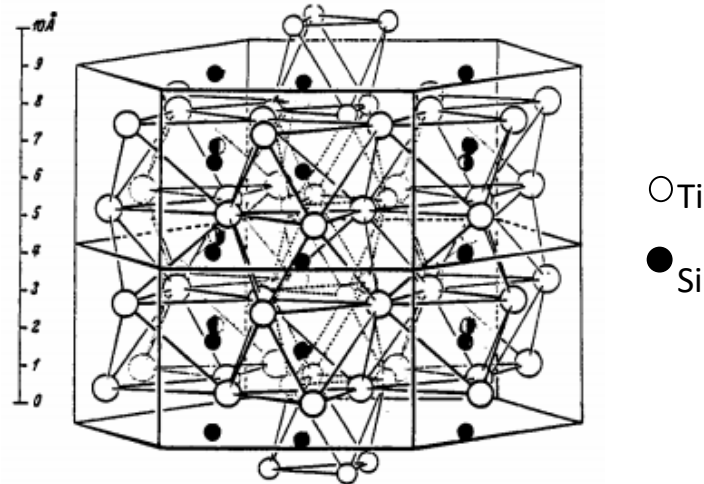


Figura 1. Estructura cristalina del  $Ti_5Si_3$  <sup>[9]</sup>

## 2.2 Velocidad de enfriamiento

La velocidad de enfriamiento juega un papel importante en la morfología del  $Si_p$ ,  $Si_E$  y otras fases. Estos efectos mejoran las propiedades mecánicas, porque se generan nuevas fases metaestables durante este proceso. El resultado de la combinación de la solidificación rápida con la adición de elementos aleantes, da como resultado el refinamiento de la estructura y excelentes propiedades mecánicas a elevadas temperaturas. Algunas de estas aleaciones pueden ser utilizadas a temperatura superior de  $250^\circ C$  y permiten proporcionar la reducción de peso otorgando una alta eficiencia en la industria automotriz y espacial. <sup>[10]</sup>

## 2.3 Solidificación rápida en aleaciones de aluminio

La solidificación rápida se define en la literatura científica como la extracción rápida de energía térmica (sobrecalentamiento y calor latente) durante la transición del estado líquido a altas temperaturas, a material sólido a temperatura ambiente. <sup>[11-13]</sup> La rápida extracción de calor puede dar lugar a subenfriamientos de 100 K o más antes de que se produzca la solidificación, en comparación con los pocos grados obtenidos para velocidades de colada convencionales de  $\leq 1 K s^{-1}$ . La rápida extracción de energía térmica permite grandes desviaciones del equilibrio que, a su vez, ofrece las ventajas de: <sup>[11-13]</sup>



- (i) Extensión de la solubilidad sólida de un elemento, a menudo en órdenes de magnitud
- (ii) Reducción del tamaño de grano
- (iii) Reducción en el número de fases y el tamaño de fases segregadas
- (iv) Crecimiento de nuevas fases, fuera y dentro del equilibrio

Hay al menos cuatro regiones de enfriamiento diferentes que deben ser consideradas: <sup>[11-13]</sup>

- (i) En el metal líquido de la temperatura de fusión a una temperatura a la que la nucleación y el crecimiento de cristales ocurren
- (ii) Durante el proceso de crecimiento / solidificación
- (iii) Mediante enfriamiento posterior a la solidificación que puede ocurrir en contacto con un sustrato sólido o en un medio fluido
- (iv) Después de la separación de un sustrato, si es el caso apropiado.

La velocidad de enfriamiento durante la solidificación es la que tiene la influencia más importante en el refinamiento microestructural. Sin embargo, en algunos casos, el grado de subenfriamiento antes de la cristalización es importante, y la velocidad de enfriamiento posterior a la solidificación puede afectar la microestructura resultante a través de procesos de difusión y crecimiento o engrosamiento en estado sólido. En la práctica, existen al menos tres enfoques diferentes para lograr una solidificación rápida: <sup>[11-13]</sup>

- (i) Imponer un alto subenfriamiento antes de la solidificación
- (ii) Imponer una alta velocidad de avance durante solidificación continua
- (iii) Imponer una alta velocidad de enfriamiento durante la solidificación.

## 2.4 Fluorescencia de rayos X

La técnica de fluorescencia de rayos X se utiliza para determinar concentraciones de elementos químicos en diversos tipos de muestras <sup>[14]</sup>. La fluorescencia de rayos X (FRX) es una técnica espectroscópica que utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X. La radiación X incidente o

primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo. Los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes, y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones, radiación X fluorescente o secundaria, con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados, y una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra. <sup>[14]</sup>

Los rayos X se producen cuando una partícula cargada eléctricamente con suficiente energía cinética es frenada rápidamente. Los electrones son las partículas utilizadas habitualmente y la radiación se obtiene en un dispositivo conocido como *tubo de rayos X*. Los rayos X emitidos consisten en una mezcla de diferentes longitudes de onda y la variación de intensidad con  $\lambda$  depende del voltaje del tubo. <sup>[15]</sup>

La interacción de los rayos X con la materia esencialmente ocurre mediante dos procesos: <sup>[15]</sup>

1. Algunos fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía, constituyen la radiación dispersada exactamente con la misma  $\lambda$  que la radiación incidente (es la que origina el fenómeno de la difracción).
2. Los fotones pueden sufrir una serie de choques inelásticos al incidir sobre un blanco y su energía incrementa la T de la muestra o da lugar al fenómeno de fluorescencia.

La figura 2 muestra como es el mecanismo de la fluorescencia de rayos X.

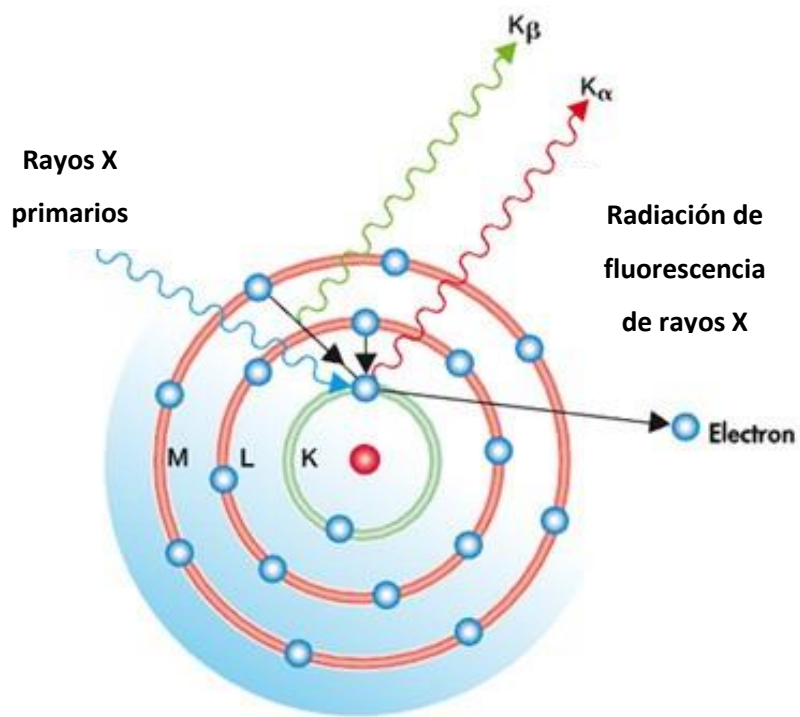


Figura 2. Modelo atómico para el mecanismo de la fluorescencia de rayos X. <sup>[16]</sup>

## 2.5 Difracción de rayos X

El principio de funcionamiento de esta técnica emplea un haz monocromático de Rayos X, la cual incide sobre un material. Este haz interactúa con los átomos del material, dando como resultado que éstos mismos sean difractados. Finalmente, el haz difractado se mide como función del ángulo  $2\theta$ . <sup>[17]</sup>

Esta técnica es usada con frecuencia para identificar las fases de interés de una muestra, obtener su composición, conocer los parámetros de red y su simetría, obtener los esfuerzos residuales, identificar su estructura cristalina, conocer su textura u orientación y, finalmente para determinar el tamaño del cristal. <sup>[17]</sup>

La ley de Bragg calcula el ángulo en la cual las interferencias constructivas de los Rayos X dispersados por el plano de átomos paralelos producirán un pico de difracción. Según la ley de Bragg, para obtener dicha interferencia constructiva, la diferencia de trayectorias,  $2d \sin\theta$ , tiene que ser un múltiplo “n” de la longitud de onda. La ley de Bragg da la relación entre la

distancia interplanar “d” y el ángulo de difracción “ $\theta$ ”. A continuación, se muestra la ecuación de Bragg<sup>[17]</sup>, y un esquema de la ley de Bragg en la figura 3.

$$n\lambda = 2d \text{ sen}\theta \quad \text{ec. (1)}$$

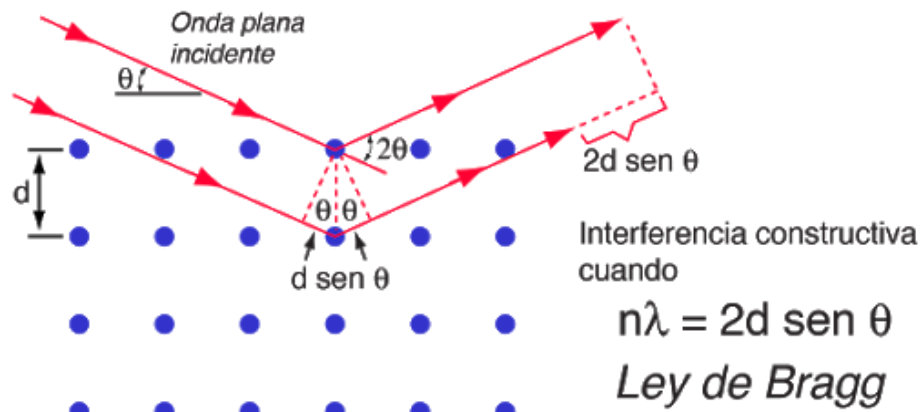


Figura 3. Esquema de la ley de Bragg.<sup>[18]</sup>

## 2.6 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

El fundamento del MEB radica en que los electrones emitidos por un filamento de tungsteno pasan a través de una columna. En ella, el haz inicial es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas desde unos 25000-50000 nm hasta unos 10 nm; es decir, su diámetro va disminuyendo hasta hacerse casi puntual.<sup>[19]</sup>

El haz de electrones puntual, es desplazado sobre toda la superficie de la muestra a modo de un pincel que “barre” la muestra. Esta motilidad del haz se consigue gracias a un sistema de bobinas de barrido situadas en la columna del instrumento.<sup>[19]</sup>

En la interacción del haz electrónico con la superficie se producen electrones secundarios que, tras ser captados por un detector, son hechos incidir sobre un "scintillator", donde cada electrón dará origen a varios fotones. Dichos fotones son dirigidos hasta un fotomultiplicador a través del cañón de luz y, donde cada fotón dará origen a un fotoelectrón que, a través de una serie de dinodos con diferencias de potencial crecientes produce, mediante un efecto en cascada, gran cantidad de electrones secundarios. Con lo anterior se consigue una

amplificación de la corriente debida a los electrones secundarios originales o, dicho de otro modo, una amplificación de la información sobre la muestra suministrada de dichos electrones. <sup>[19]</sup>

Los electrones secundarios, finalmente, previo paso por un video amplificador, son dirigidos hacia un tubo semejante a un osciloscopio de rayos catódicos (ORC) sobre cuya pantalla se produce la imagen que refleja las características superficiales de la misma, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes. <sup>[19]</sup>

Los electrones secundarios se producen cuando un electrón del haz pasa muy cerca del núcleo de un átomo de la muestra, proporcionando la suficiente energía a uno o varios de los electrones interiores para saltar fuera de la muestra. Estos electrones son de muy baja energía (por debajo de 5eV), por lo que deben encontrarse muy cerca de la superficie para poder escapar. Precisamente por eso proporcionan una valiosa información topográfica de la muestra, y son los utilizados principalmente en microscopía de barrido. Los electrones retrodispersados: se producen cuando un electrón del haz choca frontalmente con el núcleo de un átomo de la muestra, siendo repelido en sentido contrario fuera de la muestra. La intensidad de dicho efecto varía proporcionalmente con el número atómico de la muestra. Por esta razón se utilizan para obtener un mapa con información sobre la composición superficial de la muestra, también utilizado en microscopía de barrido. Electrones Auger: cuando un electrón secundario es expulsado del átomo, otro electrón más externo puede saltar hacia el interior para llenar este hueco. El exceso de energía provocado por este desplazamiento puede ser corregido emitiendo un nuevo electrón de la capa más externa. Estos son los llamados electrones Auger, y son utilizados para obtener información sobre la composición de pequeñísimas partes de la superficie de la muestra. <sup>[20]</sup> La figura 4 muestra las señales emitidas por la muestra en el MEB.

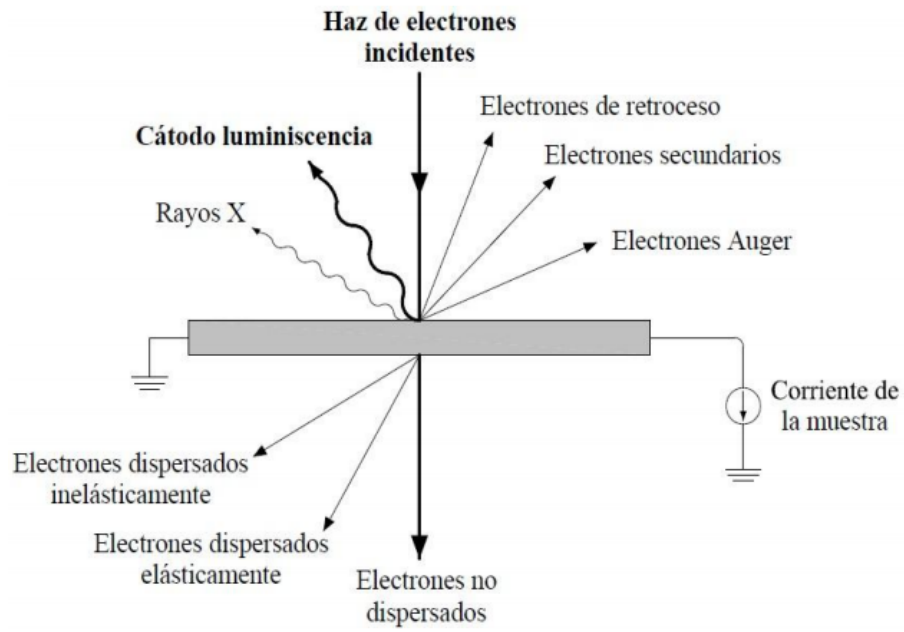


Figura 4. Señales emitidas en la microscopia electrónica de barrido. <sup>[21]</sup>

### 3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

#### 3.1 Cálculo de cargas para la fabricación de las aleaciones

Se fabricaron cuatro tipos de aleaciones, a las cuales se les identificará de la siguiente manera (%peso):

- Al-20Si-5Fe → MA
- Al-20Si-5Fe-1Ti → 1% Ti
- Al-20Si-5Fe-3Ti → 3% Ti
- Al-20Si-5Fe-5Ti → 5% Ti

El siguiente ejemplo de cálculo de cargas nos muestra cómo se determinó el porcentaje en peso de cada aleación para posteriormente determinar la masa que tiene que pesarse de cada elemento para crear la aleación y proceder a fundirlas. Se toma como base de cálculo 100:

$$\text{Aleación general: } (75Al - 20Si - 5Fe)_{100-x} \rightarrow xTi$$

$$\%peso = \frac{\%elemento \times (100\% - \% a \text{ añadir})}{100\%} = \%peso \text{ del elemento} \quad \text{ec. (2)}$$

Un ejemplo de este cálculo se encuentra en el anexo A.1 Posteriormente se calcula la masa que tiene que pesarse de cada metal sólido para las aleaciones, usando como base 3g.

$$\text{masa}(g) = 3g \times \left( \frac{\%peso}{100} \right) \quad \text{ec. (3)}$$

El ejemplo de cálculo se encuentra en el anexo A.2 En la tabla 1 se muestran los resultados del porcentaje en peso y gramos para MA, 1% Ti, 3% Ti y 5% Ti

*Tabla 1. Porcentaje en peso y gramos para los lingotes denominados MA, 1%Ti, 3%Ti y 5%Ti*

Aleación	MA		1%Ti		3%Ti		5%Ti	
	%p	g	%p	g	%p	g	%p	g
Al	75	2.25	74.25	2.228	72.75	2.183	71.25	2.141
Si	20	0.60	19.80	0.594	19.4	0.582	19	0.57
Fe	5.0	0.15	4.95	0.148	4.85	0.145	4.75	0.142
Ti	-	-	1	0.03	3	0.088	5	0.144
Σ	100	3	100		100	2.998	100	2.997

### 3.2 Pesaje de los elementos

Posteriormente se realizó el pesaje de los elementos con ayuda de una balanza analítica. Con base en los resultados obtenidos en la tabla 1, se procuró que el peso estuviera cercano a lo calculado, cuidando en especial el contenido de hierro. Cada aleación se pesó por cuadruplicado, es decir, se tenían 4 lingotes por cada aleación, a los cuales se les denominó como TOMO I, II, III y IV. Esto se realizó para poder llevar a cabo la caracterización y ensayos mecánicos sin necesidad de volver a fundir y tener un respaldo en caso de necesitarse. La Tabla 2 muestra los pesos registrados experimentalmente.



Tabla 2 Pesos registrados para cada aleación

TOMOS	MA				1%Ti				3%Ti				5%Ti			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
Al	2.385	2.286	2.266	2.279	2.230	2.227	2.239	2.266	2.185	2.185	2.190	2.189	2.162	2.156	2.152	2.145
Si	0.605	0.624	0.628	0.610	0.598	0.595	0.598	0.597	0.587	0.593	0.586	0.596	0.575	0.600	0.587	0.602
Fe	0.131	0.132	0.124	0.118	0.144	0.145	0.148	0.140	0.135	0.141	0.140	0.137	0.138	0.139	0.137	0.129
Ti	-	-	-	-	0.040	0.030	0.041	0.032	0.092	0.091	0.093	0.097	0.169	0.153	0.167	0.190
Σ	3.121	3.042	3.018	3.007	3.012	2.997	3.026	3.035	2.999	3.010	3.009	3.019	3.044	3.048	3.043	3.066

### 3.3 Fusión

La fusión de los lingotes se llevó a cabo en un horno de arco eléctrico (compact Arc Melter MAM-1, Edmund Bühler, bodelshausen, Germany) que se muestra en la figura 5, sobre un plato de cobre enfriado con agua manteniendo una presión de entre 10 y 20 Pa, en el cual se colocan los metales puros y sólidos.

La cámara de fusión es limpiada con alcohol etílico de alta pureza para evitar contaminación de los elementos, posteriormente los elementos son colocados en el plato de cobre, como se muestra en la figura 6a, de manera que el aluminio quede abajo, por encima el silicio, el hierro en los huecos y el titanio en la parte central, y por encima nuevamente aluminio. Al centro del plato se coloca un lingote de titanio puro (99%) que se usará para minimizar los residuos de oxígeno al momento de la fusión, se coloca un vidrio protector sobre el plato, por último, se cierra la cámara de fusión y se activa la bomba de vacío, la cual se deja trabajar durante 40 min. Para mejorar el vacío se hacen tres purgas con gas argón de alta pureza hasta -0.2 Bar, con un tiempo de 20 minutos entre cada una, con el fin de que al momento de la fusión se tenga la menor cantidad de oxígeno. Normalmente la bomba hacía vacío de  $10^{-3}$  Pa. Momentos antes de comenzar la fusión la cámara se llena nuevamente con gas Ar (aproximadamente 30kPa). Primero se funde el lingote de titanio, para que el oxígeno que pudiera quedar dentro de la cámara oxide al lingote de titanio y no a los elementos de las aleaciones, posteriormente se funden los elementos. Cada lingote se refunde al menos tres veces cada uno, para obtener una mejor homogeneidad química. La figura 6b, muestra el proceso que se lleva a cabo dentro de la cámara.

Al terminar la fusión se cierran las válvulas de gas argón, y se inyecta aire para romper el vacío y poder abrir la cámara de fusión. Es importante esperar unos minutos antes de abrirla para no provocar un choque térmico y así evitar que se rompa el vidrio protector.



Figura 5. Horno de arco eléctrico MAM-1. [22]

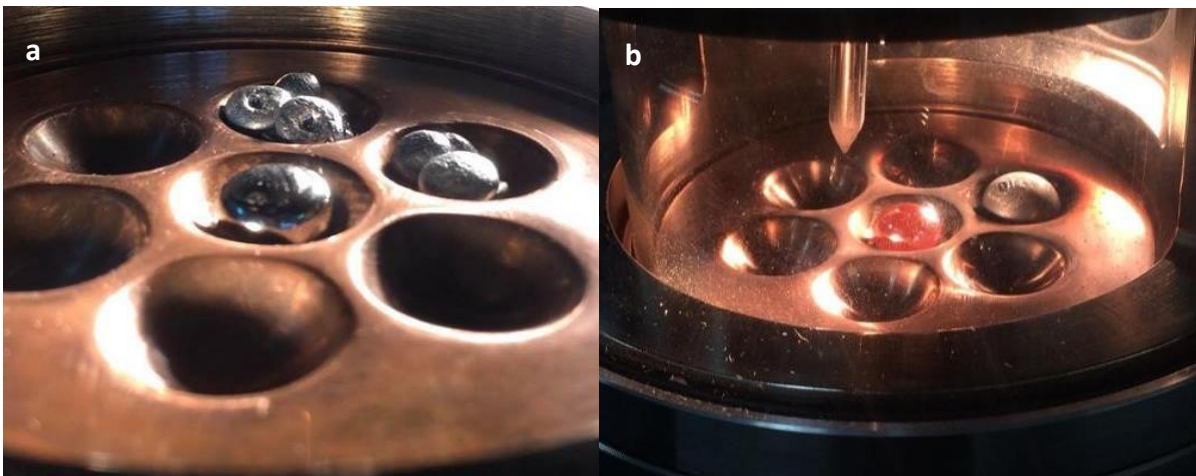
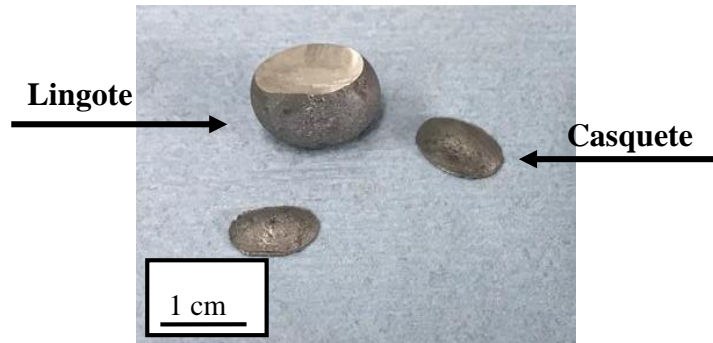


Figura 6. (a) Montaje de los elementos en el plato de fusión, (b) Fusión del lingote de titanio

### 3.4 Corte

La figura 7 muestra cómo se cortan los lingotes, de modo que quede una parte central y dos casquetes, para después caracterizarlos. Se utilizó un disco de diamante (Diamond cut-off wheels Type LM  $\varnothing$  100 x 0,3 x 12,7 mm, PRESI) para cortarlos, a una velocidad en la cortadora automática de 80 a 110 rpm, haciendo uso del agua como lubricante.



*Figura 7. Corte de los lingotes*

### 3.5 Colada por Succión

La figura 8 muestra los instrumentos que se utilizan para seccionar los lingotes obtenidos en la fusión, por medio de un mazo, esto se realiza debido a que los lingotes que se obtuvieron excedían el tamaño del molde, y de esta forma se pudieron obtener partes más pequeñas que cupieran en el plato y no utilizar más producto del necesario o del que cabía en el molde para las barras.

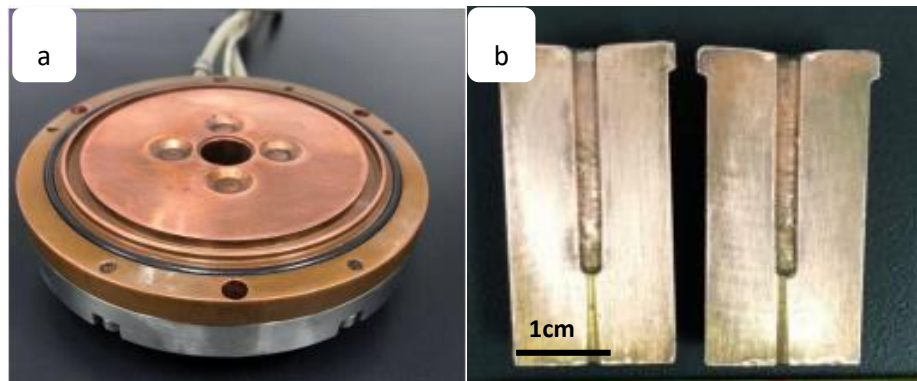


*Figura 8. Equipo para triturar aleaciones.*

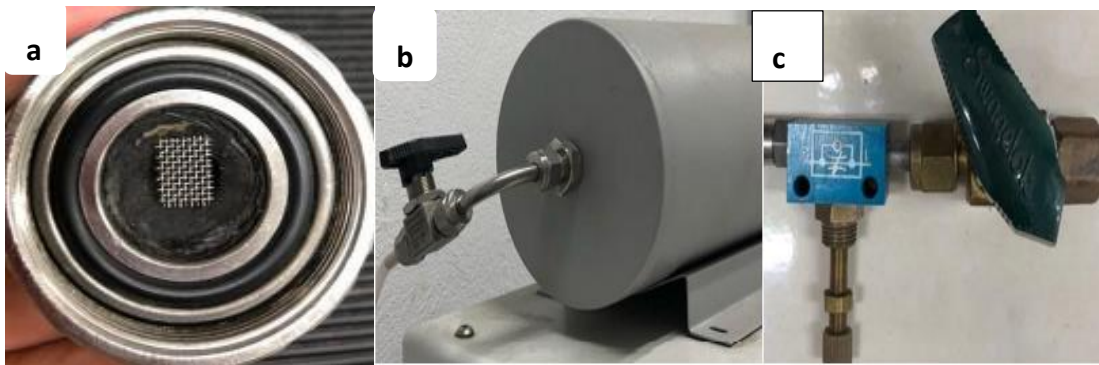
Las figuras 9 y 10 ejemplifican los aditamentos para la técnica de succión, ya que se utiliza un plato diferente al de fusión, ya que el de succión tiene un orificio al centro (fig. 9 a), donde se coloca el molde de cobre para las barras de 2mm de diámetro (fig. 9 b). En el plato se montan los lingotes previamente seccionados y el lingote de titanio. La figura 10(a) muestra la pequeña bomba de succión que se conecta por debajo del plato, a la cual se le añade una rejilla, que se utiliza para evitar que el material fundido entre al equipo. Dicha bomba de

succión está conectada por medio de mangueras a una bomba de vacío (fig. 10 b), que contiene gas Ar de alta pureza, la bomba de vacío se llena por aproximadamente 10s. Para controlar la fuerza con la que se realiza la succión, se hace uso de una perilla (fig. 10 c).

Primero se funde el lingote de titanio (que se encuentra al centro del plato) para limpiar la cámara de oxígeno remanente, y después el material triturado, ya que se obtiene un pequeño lingote, usando el electrodo se mueve el titanio y en su lugar queda el lingote, se refunde, y cuando está todavía en estado líquido se acciona un pedal mecánico que es el que activa la cámara para efectuar la succión.



*Figura 9. (a)Plato para succión (b) molde de cobre*



*Figura 10. (a)Bomba de succión con rejilla (b) bomba de vacío (c) Perilla de la bomba de vacío*

La figura 11 muestra las barras que se obtienen al final del proceso, a las cuales se les corta la parte inferior y superior, ya que son las zonas donde la solidificación no es homogénea.



*Figura 11 Barra obtenida por succión*

### 3.6 Fluorescencia de rayos X

La figura 12 muestra el equipo Bruker, modelo *Titan X-ray*, utilizado para el análisis elemental por medio de fluorescencia de rayos X. Las piezas se colocaron de forma vertical sobre el lector del equipo, y posteriormente se colocaron de forma horizontal, para obtener lecturas que abarcaran la mayoría del área de la pieza, por último, se voltean y se vuelven a realizar las lecturas vertical y horizontalmente.

Se obtuvo una lista de datos, los cuales se trataron y se obtuvo el promedio de la composición química elemental, para así seleccionar las más parecidas a la composición química teórica que se calculó en la sección 3.1 tabla 1.



*Figura 12. Equipo para FRX. [23]*



### 3.7 Difracción de rayos X

La composición de las fases se analizó por medio de difracción de rayos X, utilizando una lámpara de cobre, con un difractómetro *Bruker D8 advance*, que se muestra en la figura 13. El tiempo de ensayo para cada pieza fue de 14 horas cada una, con la finalidad de obtener mejores patrones de difracción.

Las condiciones de trabajo fueron las siguientes:

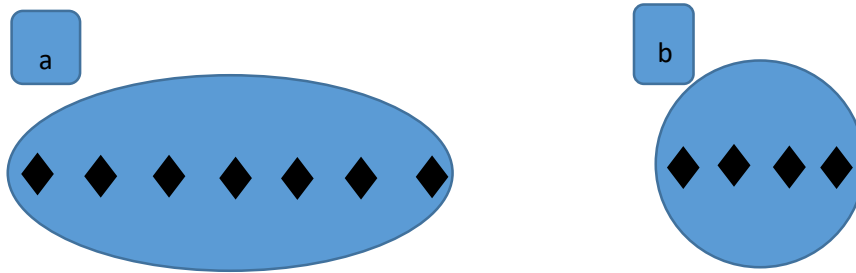
- Tipo de escaneo:  $2\theta$
- Tiempo por cada paso: 2.4s
- Voltaje: 30 KV
- Amperaje: 30 mA
- 15-120 grados de barrido



*Figura 13. Difractómetro Bruker D8 advance*

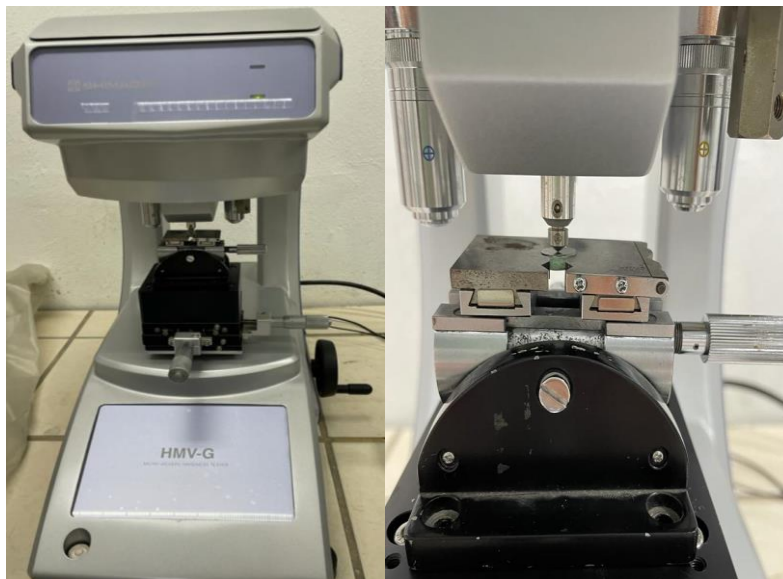
### 3.8 Microdureza Vickers

La figura 14 muestra cómo se realizaron las mediciones de dureza a lo largo de la pieza. Se utilizó un microdurómetro marca Shimadzu modelo HMV-G, con una carga de 2.942N para las barras y 9.807 N para los lingotes, con un tiempo de permanencia de 15s para ambas muestras.



*Figura 14. Esquema de medición de dureza para el(a) lingote (b)) para la barra*

La figura 15 (a) muestra el equipo que se utilizó para la medición de dureza, así como los aditamentos para corregir los planos o variaciones de altura de las piezas, las cuales se encontraban montadas en resina.



*Figura 15. (a)Microdurómetro Shimadzu HMV-G (b)Aditamento para corregir los planos de las muestras.*



### 3.9 Compresión

La figura 16 muestra el equipo con el que se realizó el ensayo de compresión, es una máquina universal para pruebas mecánicas de la marca Shimadzu modelo Autograph AGS-X Series. Las piezas se prepararon anterior al ensayo, de modo que quedaran lo más planas posibles, para evitar un efecto de abarrilamiento, manteniendo una relación de  $L/D=2$ . La figura 17 muestra una pieza después del ensayo, la cual fracturó a  $45^\circ$ .

Las condiciones del ensayo fueron las siguientes:

- Velocidad de deformación:  $4.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
- Carga máxima: 4.99KN
- Deformación al 80%
- Velocidad de cruceta: 0.10800 mm/min



*Figura 16. Máquina de ensayos universales Autograph AGS-X Series. [24]*



*Figura 17. Pieza ensayada por compresión con fractura a 45°*

## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se presentan los resultados obtenidos. Se inicia desde el proceso de fundición para los lingotes y las barras de colada por succión. Seguido de las pruebas de caracterización y ensayos mecánicos.

### 4.1 Lingotes y barras

La figura 18(a) muestra el lingote obtenido por fundición en el horno de arco eléctrico. Se puede observar un poco de escoria en la superficie y un rechupe en la parte superior de la pieza. Por el contrario, en la figura 18(b) se muestra a la barra obtenida por la técnica de succión, la cual, si presenta brillo y libre de escoria. Se puede observar que no es muy homogénea en cuanto a los bordes y pequeños defectos debido al molde de cobre.

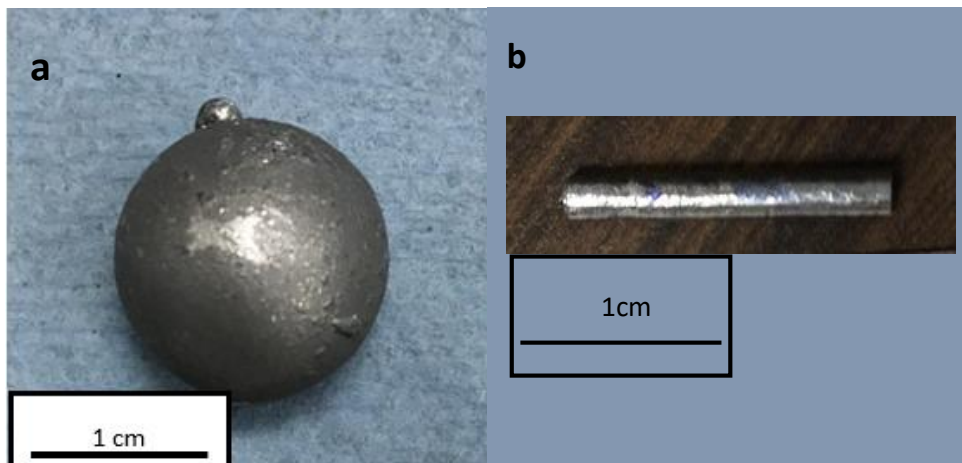


Figura 18. (a) Lingote por HAE (b) Barra por succión

### 4.2 Composición química elemental

La tabla 3 muestra el promedio de la composición elemental de cada aleación. Para el caso del aluminio y titanio se obtuvieron composiciones muy cercanas a las teóricas, a diferencia

del silicio, que se encuentra por debajo de los esperado. Esto se debe a la baja sensibilidad del equipo para detectar elementos ligeros como el silicio.

*Tabla 3. Composición química elemental de las aleaciones*

	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>Fe</b>	<b>Ti</b>
MA	75.69	18.52	5.70	-
MA-1Ti	76.06	15.85	6.77	1.23
MA-3Ti	76.75	14.52	5.34	3.19
MA-5Ti	73.51	14.88	6.05	5.36

### 4.3 Identificación de fases

Los patrones de difracción para los lingotes se muestran en las figuras 19, 20 y 21. En estos se puede observar la similitud de las fases presentes en el sistema ternario, es decir: aluminio, silicio y el intermetálico  $\text{Al}_3\text{FeSi}_2$  ( $\delta$ ). Para el sistema Al-Si-Fe-Ti se encontraron además de los ya mencionados, FeSi y el intermetálico de  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  ( $\gamma$ ). Se puede observar que a medida que aumenta el contenido de titanio, la fase  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  crece dentro del sistema, pudiendo distinguirse desde la adición del 1% y 3% de titanio. La intensidad es mayor a los 5000 u.a, llegando a un máximo de aproximadamente 35000 u.a. En cuanto a los picos de MA y 5%Ti, se encuentran casi en la misma posición de  $2\theta$ , a diferencia de 3%Ti, que se recorre ligeramente a la derecha. Ya que el valor de  $\theta$  es constante y que  $\lambda$  depende de la lámpara empleada, en este caso Cu, el desplazamiento del pico se debe a la distorsión de la red.

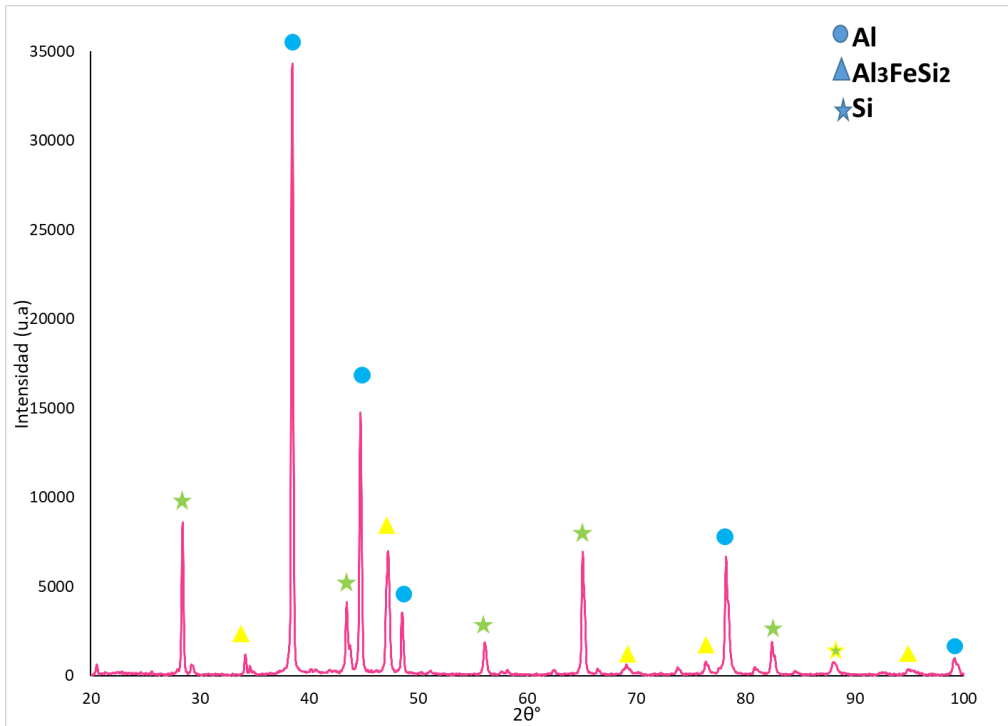


Figura 19. Patrón de difracción de la MA, las fases presentes son el Al, Si y  $\delta$ .

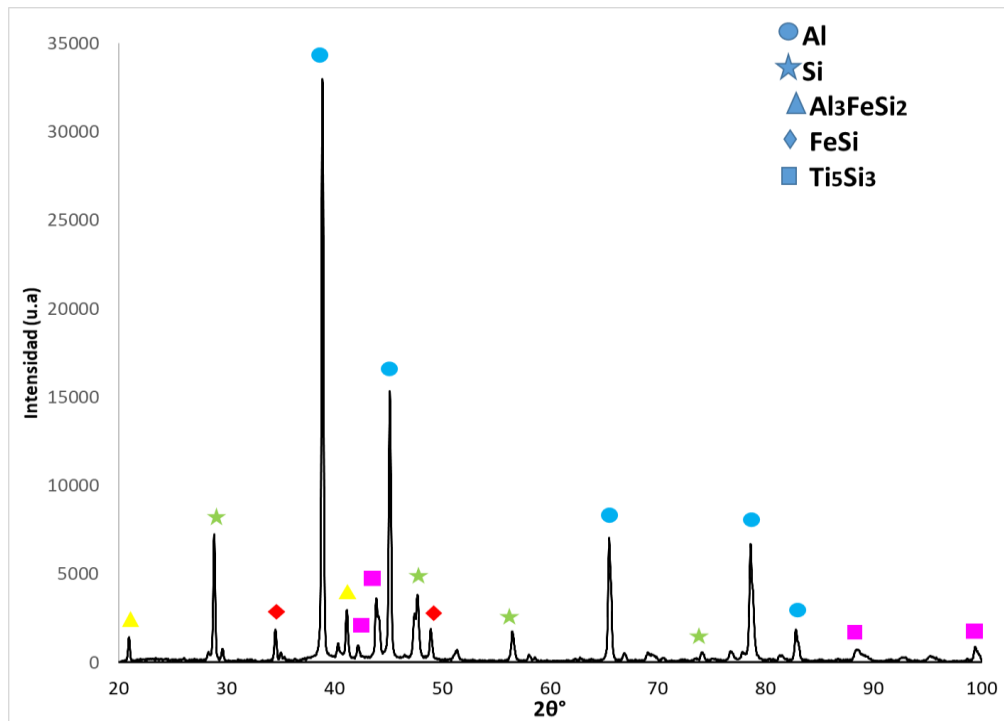


Figura 20. Patrón de difracción de la aleación con 3% de Ti, se aprecian las fases Al, Si,  $\delta$  y  $\gamma$

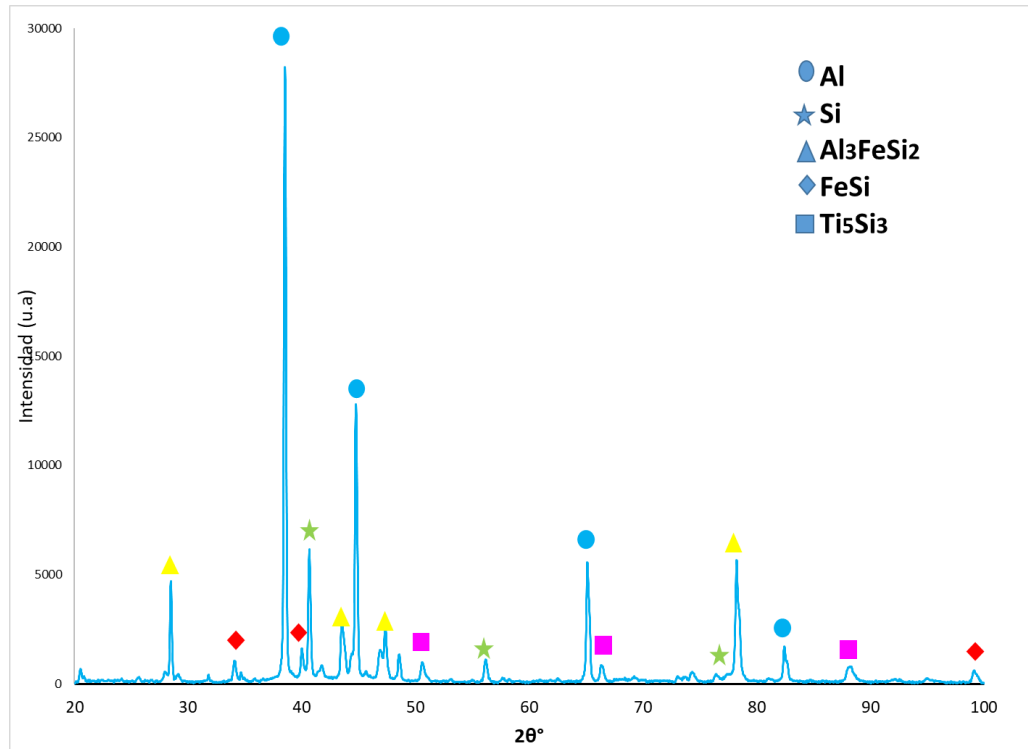


Figura 21. Patrón de difracción de la aleación con 5% de Ti, se tienen las fases Al puro, Si,  $\delta$ ,  $\gamma$

Las figuras 22, 23 y 24 muestran los patrones de difracción de las barras de succión de las aleaciones MA, 3% Ti y 5% Ti, respectivamente. Las fases identificadas en el sistema ternario de Al-Si-Fe corresponden a: aluminio, silicio y el intermetálico  $\text{Al}_3\text{FeSi}_2$  ( $\delta$ ), al adicionar titanio se forma el intermetálico  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  ( $\gamma$ ). Era de esperarse que se identificaran las mismas fases ya que contienen la misma composición química, además que la solidificación rápida llega a aumentar la solubilidad de un elemento y formar fases metaestables. En el caso de las barras, la intensidad está muy por debajo en comparación a los lingotes, ya que va de 0 a 9000 u.a. Los picos de la MA y 3%Ti se encuentran en la misma posición, y los de 5%Ti se movieron ligeramente a la derecha, lo cual se debe, también, a la distorsión de la red por efecto del elemento aleante.

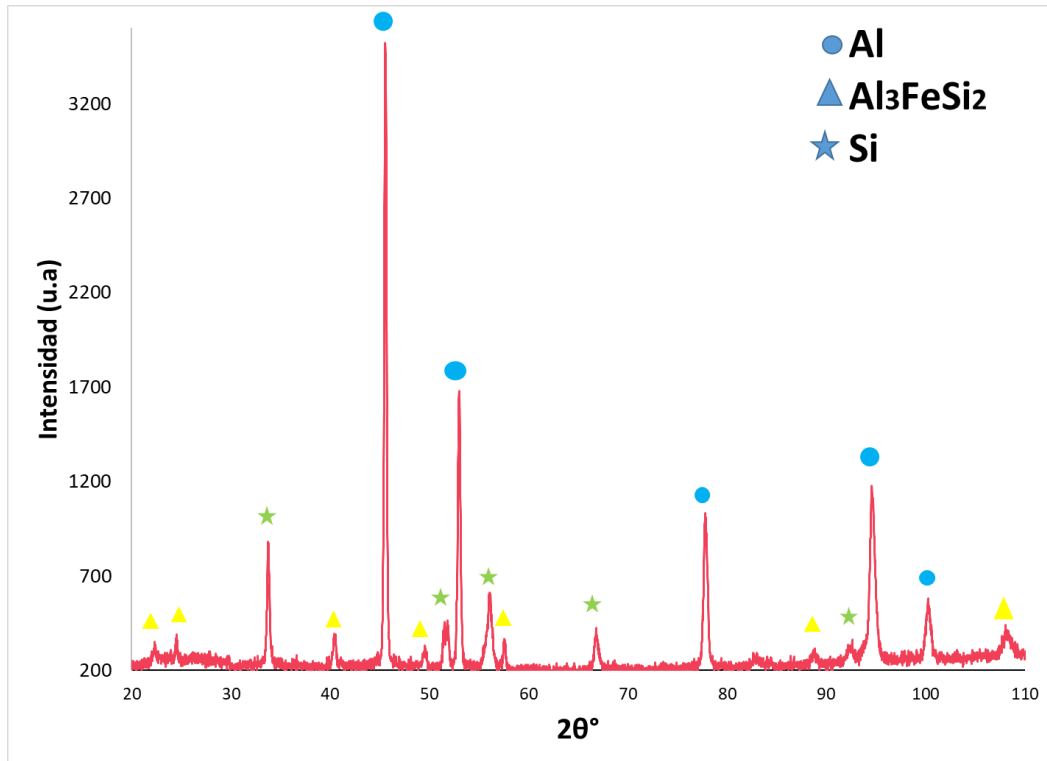


Figura 22. Patrón de difracción de la aleación maestra (MA) donde se tiene el Al, Si y  $\delta$

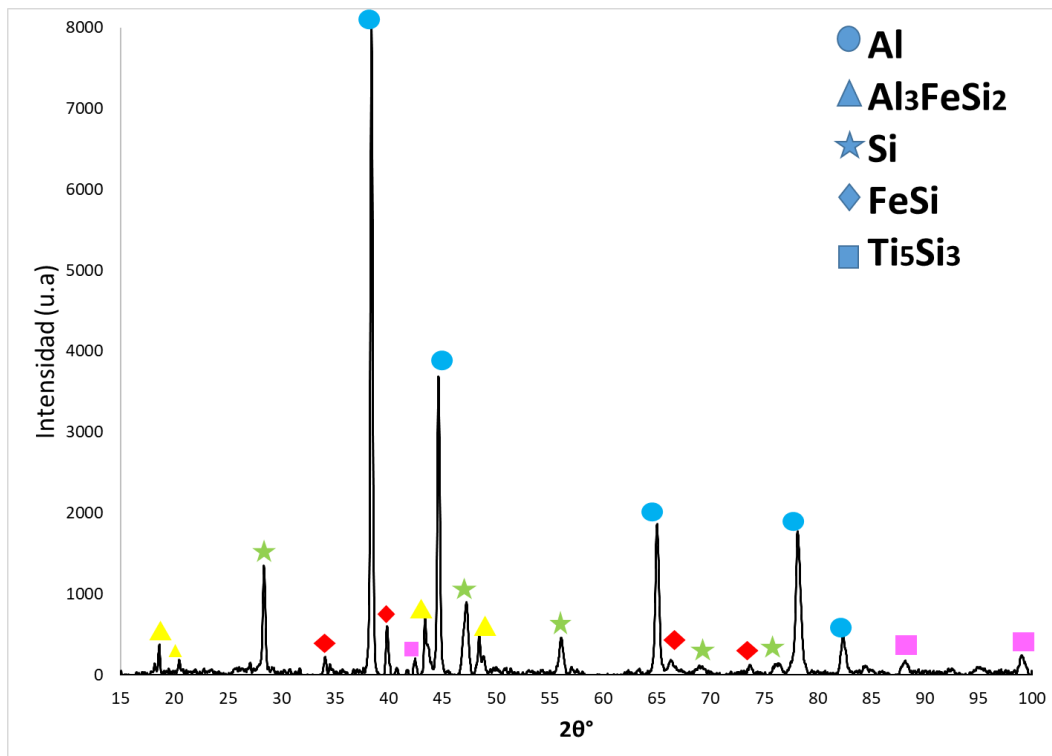


Figura 23. Patrón de difracción de la aleación con 3% de Ti, donde se tiene el Al, Si  $\delta$  y  $\gamma$

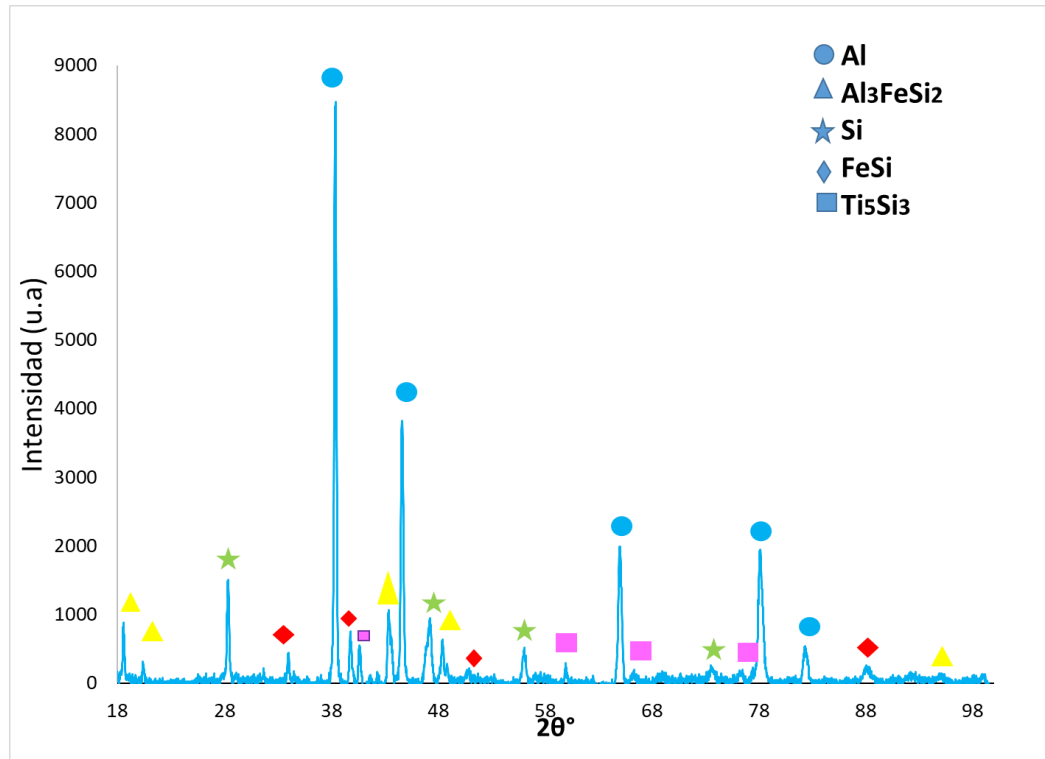


Figura 24. Patrón de difracción de la aleación con 5% de Ti, donde se tiene el Al, Si,  $\delta$  y  $\gamma$

#### 4.4 Microscopía electrónica de barrido

A continuación, se muestran las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB) para cada aleación, con sus respectivos mapeos elementales. Primero se analizaron los lingotes y posteriormente las barras. La figura 25 (a) muestra las imágenes obtenidas para la aleación maestra (a) y el mapeo realizado (b). Se observa la matriz compuesta por  $\alpha$ -Al y Si<sub>E</sub> ( $\alpha$ -Al+Si<sub>E</sub>), así como el intermetálico de hierro Al<sub>3</sub>FeSi<sub>2</sub> ( $\delta$ ), que tiene forma acicular de tamaño de 50 a 150 micras, mostrándose como una aguja gruesa y fragmentada. Se observó que el crecimiento mostrado es debido a que la solidificación, al ser convencional. En este proceso, la extracción de calor es más lenta a comparación de colada por succión, por lo que el tiempo en que solidifica es mayor y ofrece la oportunidad de que las fases crezcan, en comparación de la solidificación rápida.

Se observó la presencia de precipitados de Si<sub>p</sub>, de forma facetada, de aproximadamente 50  $\mu$ m de ancho. Con base en la microestructura y el contenido de Si, la primera fase en



solidificar fue el  $\text{Si}_p$ , posteriormente dendritas de  $\alpha\text{-Al}$ , el eutéctico y al último fases más complejas como  $\delta$ . [25] Aranda et al. Confirman que  $\delta$  tiene un crecimiento acicular. [26]

En la figura 25(b) se confirma la presencia de  $\alpha\text{-Al} + \text{Si}_E$ , que está dentro de toda la matriz, y en la figura 25(c), los precipitados de Si, así como dentro de la matriz y de las agujas. En la figura 25(d) se observa claramente que el Fe se encuentra distribuido casi en su totalidad en el intermetálico  $\delta$ .

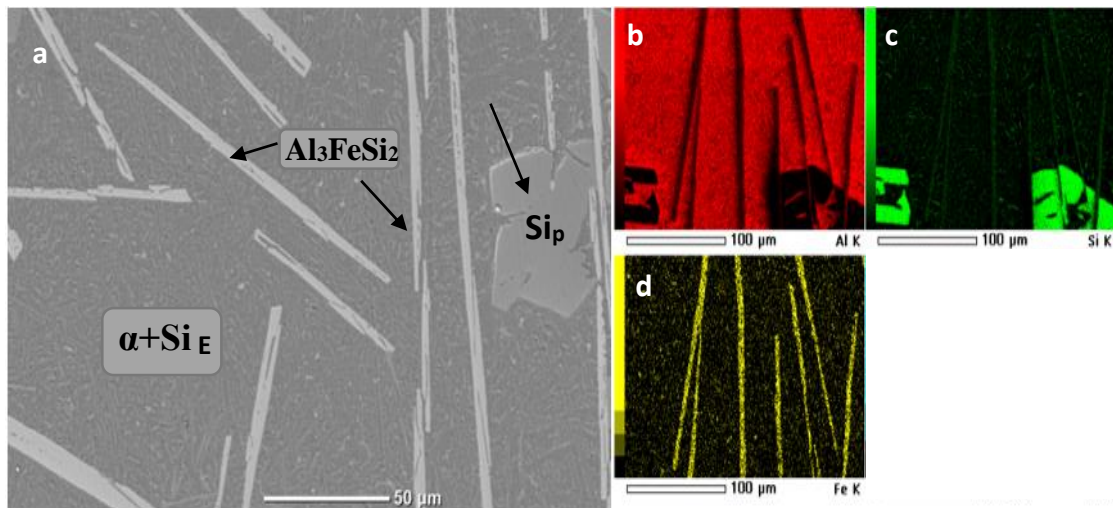


Figura 25. (a) Microestructura MA a 500x (b) Aluminio (c) Sipi (d) hierro

En la figura 26(a), se muestra la adición 1% de Ti, dando lugar a una nueva fase que es el intermetálico  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  ( $\gamma$ ), con forma acicular, semejante a una aguja muy fina y pequeña. Rosenkranz, R et al [9] en su investigación concuerda que  $\gamma$  crece de esta forma, de acuerdo con el análisis realizado con microscopía electrónica de transmisión. El  $\text{Si}_p$  va quedando dentro de los intermetálicos, por lo que ya no se observa en forma de precipitados facetados, este elemento promueve el crecimiento de la nueva fase  $\gamma$ , observando que la matriz no sufre ningún cambio. De acuerdo con el crecimiento de ambos intermetálicos, se puede decir que comenzaron a solidificar casi al mismo tiempo, pues ninguno detiene el crecimiento del otro. Sin embargo,  $\delta$  ocupa más volumen dentro de la microestructura que  $\gamma$ . El tamaño de  $\delta$  sigue siendo mayor a las  $50\mu\text{m}$ , en sí, la mayoría es de aproximadamente  $100\mu\text{m}$ , no observando cambios en términos de su morfología.

Las figuras 26(b) 26(c), 26(d) y 26(e) confirman la presencia de los elementos y las fases mencionadas. Así mismo, la fig. 26(c) muestra que el crecimiento del eutéctico a lo largo de toda la microestructura.

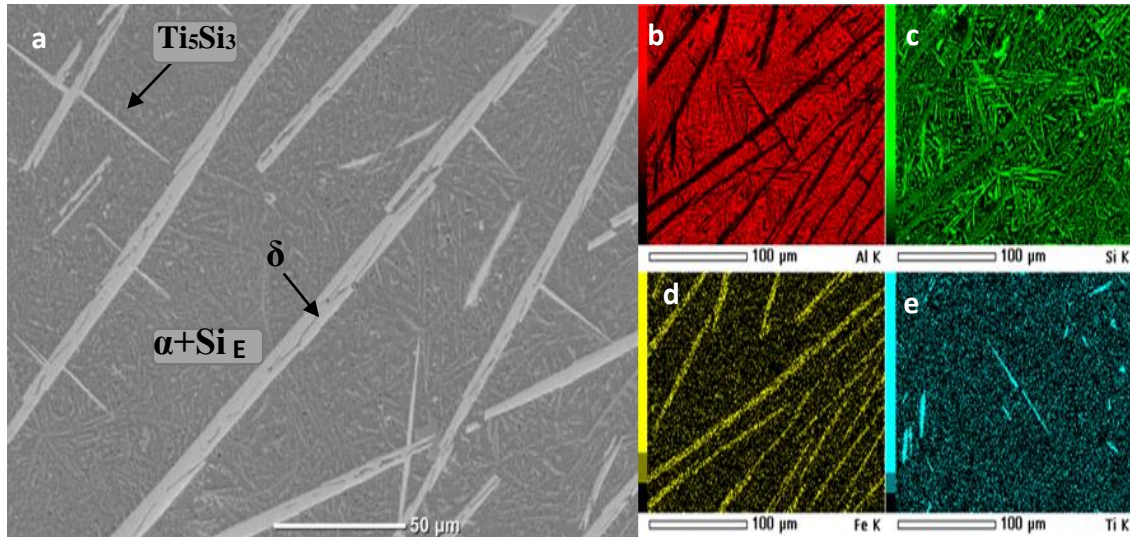


Figura 26.(a) Microestructura de la aleación con 1% de Ti 500x (b) Aluminio (c) Si (d) hierro (e) titanio

En la figura 27 se aprecia la microestructura de la aleación con 3% de Ti, donde se percibe un cambio en la morfología de  $\delta$ , debido a que se refinan las agujas, haciéndose más cortas ya que el Ti está refinando al  $Si_p$  y a su vez comienzan a hacerse redondeadas en las puntas, debido también a la presencia del Ti que modifica al  $Si_E$ , mismo que se segrega alrededor de los intermetálicos. Mondolfo <sup>[27]</sup> explica que hay muy pocas evidencias sobre la refinación y modificación del Si, por lo que hay que investigar más al respecto. Sin embargo, es evidente que sucede tal fenómeno. El tamaño ahora es de aproximadamente 50 $\mu$ m, reduciendo su tamaño a la mitad.

En cuanto al intermetálico de Ti, las agujas crecen acicularmente y a su vez siguen siendo muy finas y delgadas. Esta fase comienza a tomar más presencia en la microestructura debido al aumento de Ti. Sin embargo, sigue solidificando a la par que  $\delta$ . Así mismo, su tamaño empieza a aumentar, ya que en algunas se encuentra por arriba de los 50 $\mu$ m.

Con base en la figura 27c se puede comprobar que el Si está dentro del eutéctico de forma acicular, así como también de  $\delta$  y  $\gamma$ , promoviendo la formación de  $\delta$  también.

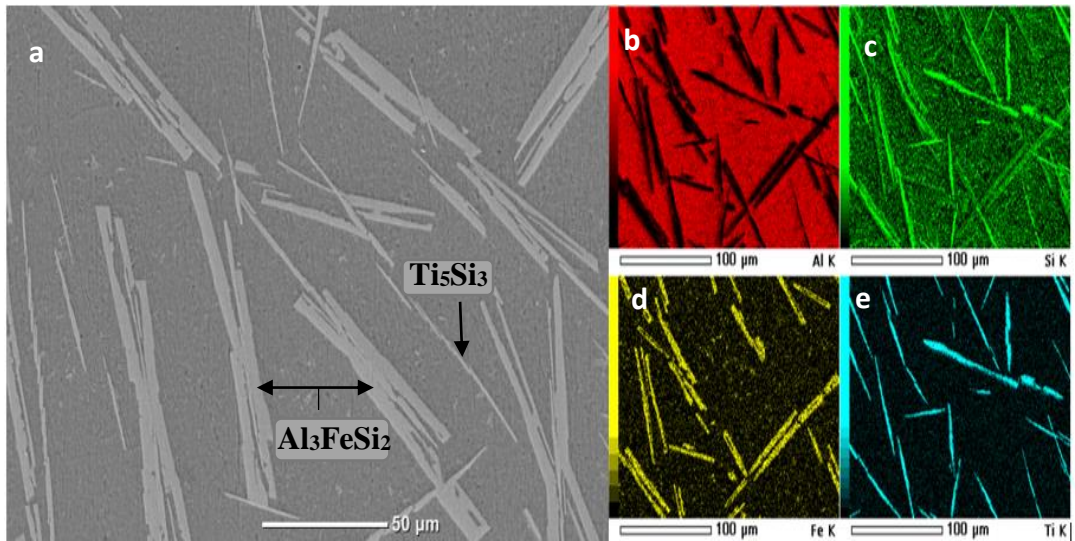


Figura 27. (a) Microestructura de la aleación con 3% de Ti 500x (b) Al (c) Si (d) Fe (e) Ti

La figura 28 muestra la microestructura de la muestra al añadir 5% de Ti. Se puede observar que el crecimiento y formación de  $\gamma$  es evidente, mientras que  $\delta$  disminuyó su tamaño. Este fenómeno se debió a que la perpendicularidad de  $\gamma$  detuvo el crecimiento esperado de  $\delta$ , provocando un efecto de refinamiento. Su tamaño ahora está entre 50  $\mu\text{m}$  hasta 100  $\mu\text{m}$  máximo. Sin embargo, su morfología sigue siendo gruesa, aunque ligeramente redondeada en las puntas.

En cuanto al intermetálico  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ , se hicieron agujas más largas y de igual manera finas. Se observa que a medida que aumentó el contenido de Ti, no solo el  $\text{Si}_p$  reaccionó con Ti, sino también el  $\text{Si}_E$  se consume parcialmente, formando una gran cantidad de  $\gamma$ , el tamaño de las agujas se encuentra entre las 50 y 100  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, por la cercanía entre agujas pareciese que son más largas.

Dado que, el Si de la aleación se utiliza para formar  $\gamma$  y  $\delta$ , la cantidad de  $\text{Si}_E$  disminuye, segregando vastas áreas de  $\alpha\text{-Al}$ . Por lo tanto, el tamaño de la fase rica en  $\alpha\text{-Al}$  aumenta a medida que aumenta el contenido de Ti. Con el mapeo (figuras 24(b) 24(c) 24(d) y 24(e)) se puede apreciar, de forma más clara, las fases presentes y cuáles de ellas pertenecen mayormente a  $\delta$  y cuales son del intermetálico de Ti.

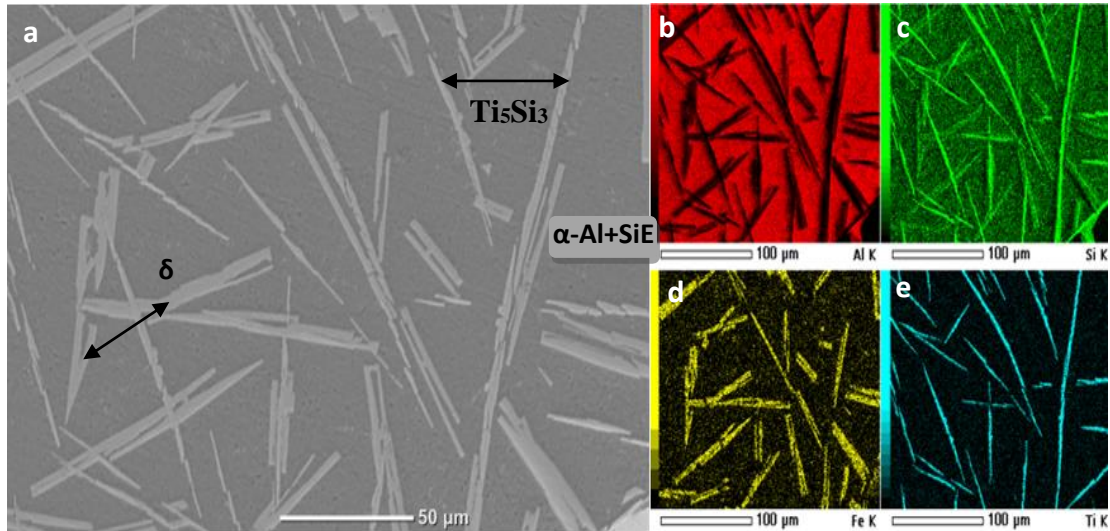


Figura 28. (a) Microestructura con 5% de Titanio a 500x (b) Al (c) Si (d) Fe (e) Ti

J.M. Yu et al. reportó que la fase intermetálica  $\text{Al}_3\text{FeSi}_2$  ( $\delta$ ), también llamada  $\text{Al}_4\text{FeSi}_2$ , crece en morfología de placa en solidificación convencional, que es compatible con una morfología acicular. La figura 29(a) muestra el crecimiento descrito por J.M. Yu de los intermetálicos de Fe. <sup>[28]</sup>

La figura 29 b, muestra el crecimiento de la matriz de  $\alpha$ -Al, la cual tiende a crecer en forma de dendrita. Fredriksson et al. señala que la estructura que se muestra en la Figura 29 b se presenta en muchas aleaciones de Al-Si hipereutécticas, donde en la parte central hay una región donde se cruzan dos brazos dendríticos primarios paralelos. Los brazos secundarios han crecido inicialmente en forma perpendicular a los brazos primarios. <sup>[29]</sup>



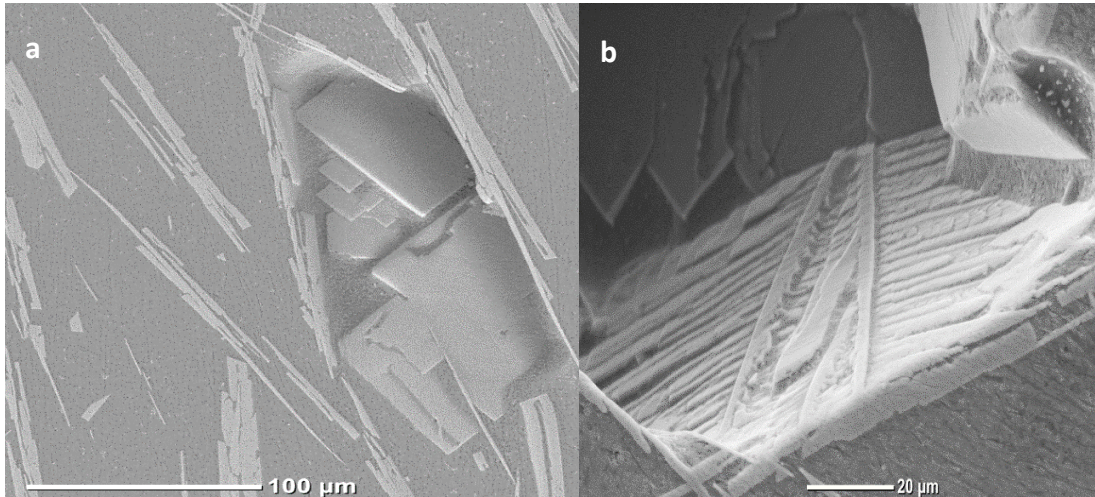


Figura 29.(a) Crecimiento de los intermetálicos en forma de placa a 300x (b) Crecimiento de la matriz en forma de dendritas a 1000x.

La figura 30 (a), corresponde a la MA, fabricada mediante solidificación rápida, por lo que se puede observar una microestructura más refinada, en comparación a la MA de los lingotes (fig. 25 a). Las agujas de  $\delta$  ahora son mucho más finas y largas, de 50 a 150  $\mu\text{m}$ . Se observan pequeños precipitados de  $\text{Si}_p$ , y zonas ricas en  $\alpha\text{-Al}+\text{Si}_E$ . Las figuras 30 (b), (c), (d) confirma que el  $\alpha\text{-Al}$  se encuentra en la matriz, al igual que el Si ( $\alpha+\text{Si}_E$ ), y que el  $\text{Si}_p$  ayuda a la formación de fase  $\delta$ .

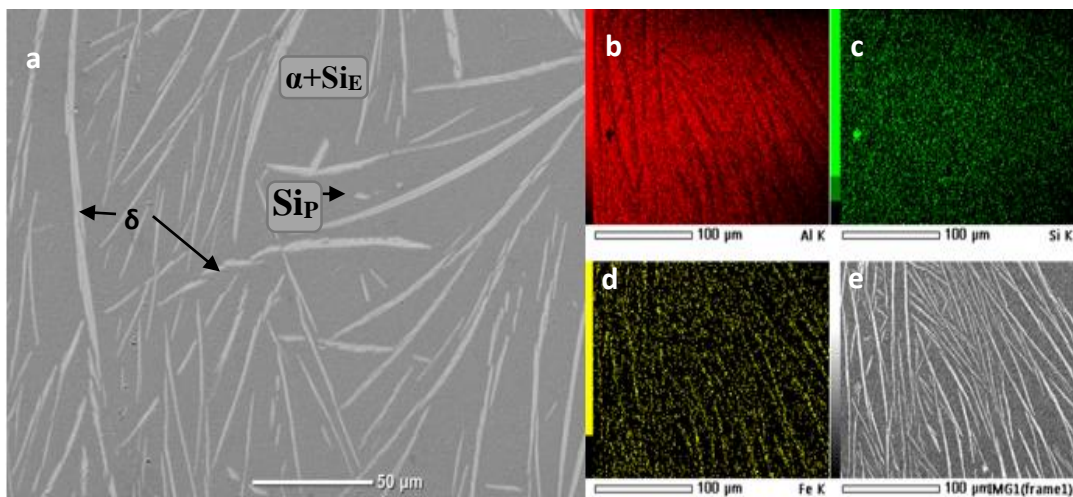
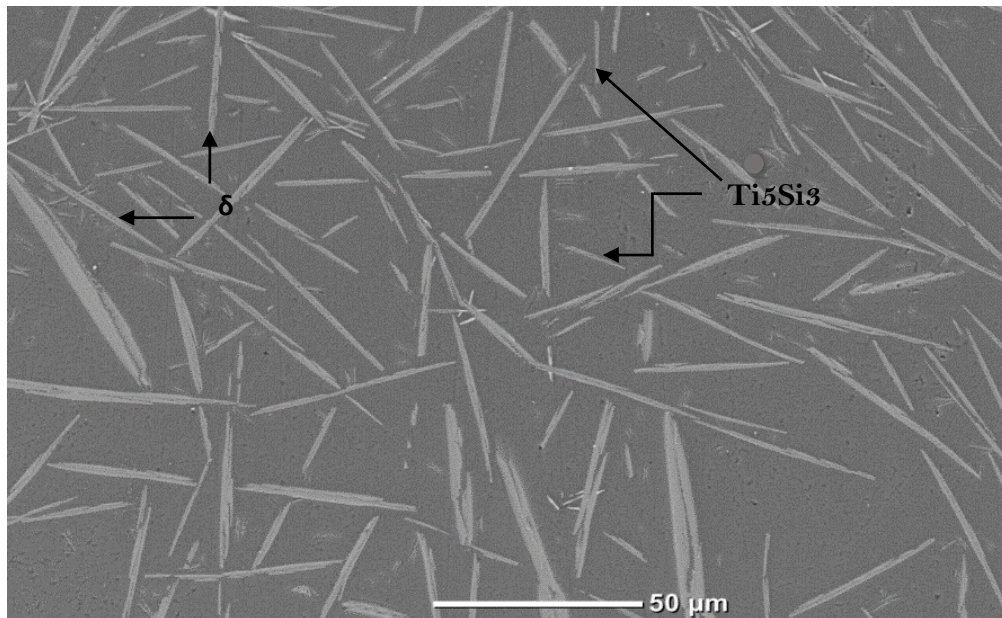


Figura 30. (a) Microestructura de la barra de la aleación maestra 500x (b) Al (c) Si (d) Fe (e) zona del mapeo

La figura 31 muestra el lingote con adición de 1% de Ti, se puede observar que las agujas de  $\delta$  son muy delgadas, su tamaño sigue siendo mayor a los  $50\mu\text{m}$ . Sin embargo, la solidificación primaria de  $\gamma$  está impidiendo nuevamente que siga creciendo, por lo que sufre un efecto de refinamiento. Debido a la poca adición de Ti y la presencia de  $\text{Si}_p$ , dan lugar a la fase  $\gamma$ , la cual creció como se esperaba, con agujas puntiagudas cortas y finas, de aproximadamente  $50\mu\text{m}$ . El eutéctico no abarca grandes zonas, por lo que los intermetálicos ocupan gran parte de la microestructura.



*Figura 31. Microestructura de la aleación con 1% de Ti de la barra de succión a 500x*

La figura 32 muestra el lingote con la adición de 3% de Ti, en la cual la fase  $\delta$  se fragmentan y se refinan aún más. Las agujas de Ti siguen siendo muy finas, dichas agujas crecen en forma perpendicular, por lo que impiden el crecimiento de  $\delta$ , su tamaño es de  $50$  a  $70\ \mu\text{m}$ , aproximadamente.

El eutéctico comienza a segregarse a las fases más densas, por lo que no hay muchas zonas ricas en él. Las figuras 32 (b), (c), (d) y (e) muestran que el eutéctico se encuentra alrededor de toda la microestructura y que el Si tiene presencia en

$\delta$  y  $\gamma$ . En la figura 32 (d) y (e) se puede observar claramente la reducción, en el tamaño, de  $\delta$ . También se observa que el crecimiento de  $\gamma$  está en función del contenido de Ti.

Fredriksson y Talaat <sup>[30]</sup> han estudiado la influencia de la velocidad de enfriamiento y la modificación en la microestructura de las aleaciones Al-Si, y evidencian que el crecimiento del eutéctico en este tipo de aleaciones es de forma acicular. Sin embargo, no es claramente perceptible en la imagen, 32 (a), aunque, por el tipo de enfriamiento y la constitución de elementos, es muy probable que sea de la misma forma que declaran Fredriksson y Talaat. Lo mismo se puede considerar para el enfriamiento convencional, analizado con anterioridad (Fig 26 c).

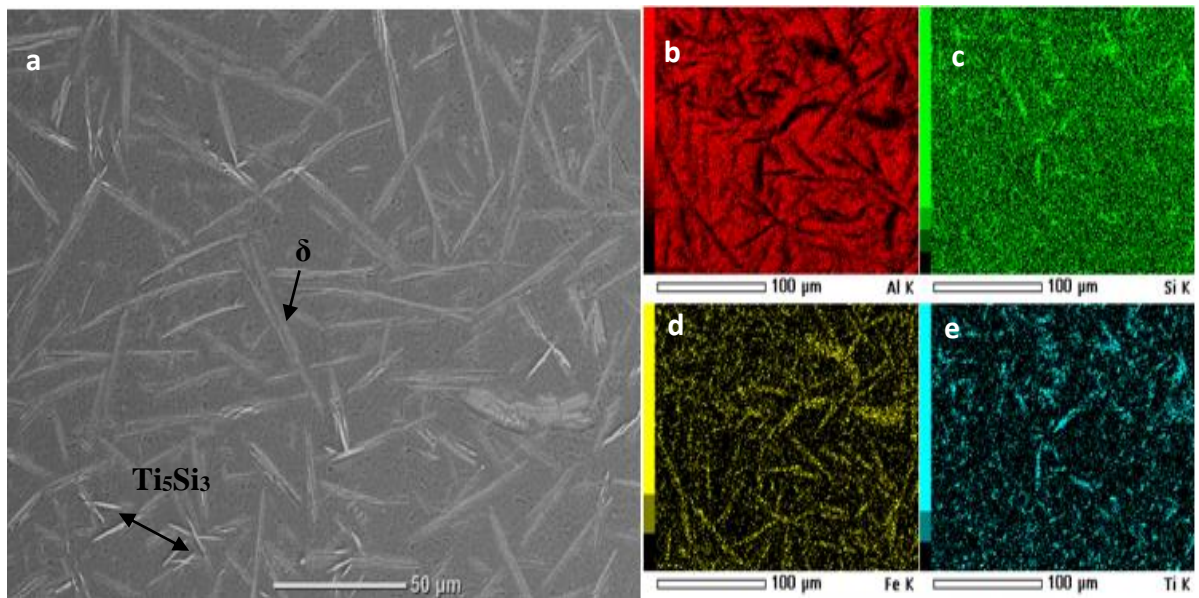


Figura 32. (a) Microestructura con 3%Ti a 500x (b) Al (c) Si (d) Fe (e) Ti

En la figura 33 se muestra la aleación con 5% de Ti. Aquí se observa que la microestructura se ha refinado completamente, provocando que las fases  $\delta$  y  $\gamma$  se refinen y que alcancen un tamaño menor de 50 $\mu$ m, para ambos casos. También se obtuvo una ligera modificación en ellas, ya que, aunque siguen siendo aciculares las puntas se redondearon ligeramente. Esto puede ser conveniente en cuanto a propiedades mecánicas, ya que la concentración de esfuerzos podría ser menor en la pieza. La matriz se constituye por  $\alpha$ -Al+Si<sub>E</sub>, sin embargo, el Si<sub>E</sub>, como sabemos, participa en la formación de los intermetálicos. Por lo que el Si<sub>E</sub>



disminuye, segregando áreas de  $\alpha$ -Al. Por lo tanto, el tamaño de la fase rica en  $\alpha$ -Al se incrementa a medida que aumenta el contenido de Ti, esto puede observarse en la figura 33 (c).

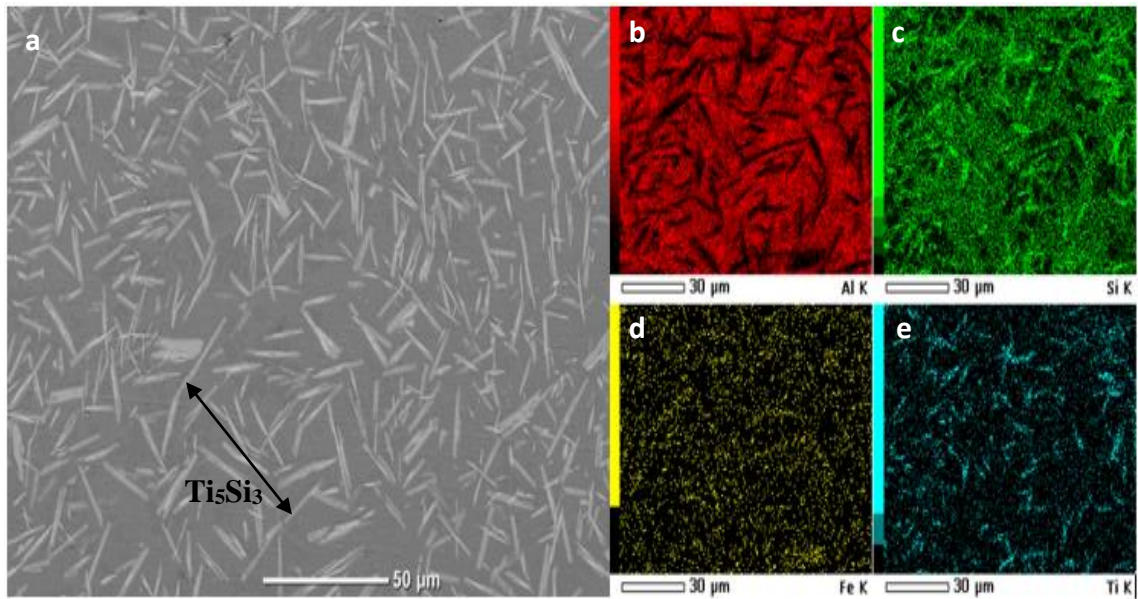


Figura 33. (a) Microestructura 5%Ti a 500x (b) Al (c) Si (d) Fe (e) Ti



#### 4.5 Ensayo de microdureza Vickers

La figura 34, muestra la comparativa entre la dureza de los lingotes (triangulo) y las barras (cuadrado). En el caso de los lingotes, la MA tuvo el menor valor de dureza, ya que alcanzó los 102 HV. Aunque posee el intermetálico  $\delta$ , la matriz cubre mayor área en la microestructura, por lo que la dureza no es tan elevada. En la aleación con 1% de Ti, se registró una dureza de 109 HV. Al adicionar Ti, se comienza a formar el intermetálico  $\gamma$ , siendo este más duro que la matriz, promueve un ligero aumento en la dureza. Sin embargo, solo aumentó 7 HV en comparación a la MA que no contiene Ti.

Al aumentar la cantidad de Ti a 3%, la dureza incrementa tan solo 2 unidades en comparación al 1%. Aunque la presencia de  $\delta$  y  $\gamma$  haya aumentado, la matriz cubre más área dentro de la muestra, provocando que la dureza no incremente como se esperaría. El valor máximo registrado fue de 117 HV para la aleación con 5% de Ti. Como se observa en la microestructura, esta aleación contiene una mayor cantidad de intermetálicos, tanto de Ti como de Fe, al ser estos más duros que la matriz, se produce un incremento en el valor de la dureza. Por lo tanto, en el caso de los lingotes, a medida que se aumenta el % de Ti, aumenta la cantidad de los intermetálicos del mismo, provocando un aumento en la dureza. Sin embargo, en la más alta concentración de Ti, solo incrementó 15 HV, por lo que la adición de Ti no se considera de gran impacto en la dureza.

En cuanto a las barras, las aleaciones presentaron una dureza mayor en todos los casos. Esto debido al tipo de microestructuras que se obtienen. Esto se atribuye al hecho de que al solidificar rápidamente, se generan estructuras altamente refinadas, impactando directamente en la dureza de las mismas. La MA registró una dureza de 154 HV, incrementando 37 HV a comparación de la aleación con la misma composición fabricada por solidificación convencional (lingote).

En cuanto al 1% de Ti, la dureza tiene un valor máximo de 181 HV, debido a que tiene una microestructura refinada, con presencia de  $\gamma$  y  $\delta$ . También se obtienen pequeños precipitados de  $Si_p$ , siendo las tres fases más duras, en comparación con la matriz.

A diferencia de la aleación que contiene 3% de Ti, la dureza disminuye hasta 167 HV. Esto se atribuyo a que al aumentar el contenido de Ti, el  $Si_p$  disminuyó, ayudando a la formación de  $\gamma$ , como se explicó en la sección 4.4. Por lo tanto, se obtiene una microdureza más baja.

Igualmente sucede con el 5% de Ti, a ese nivel de Ti, el Si<sub>p</sub> se ha consumido por completo, para que las fases de  $\delta$  y  $\gamma$  sigan creciendo, con ayuda del Si<sub>E</sub>. Como se mencionó anteriormente (fig. 33 secc. 4.4) al tener más zonas ricas en  $\alpha$ -Al y una modificación en los intermetálicos, estos se redondean ligeramente en las puntas. Este efecto disminuye la concentración de esfuerzos dentro de la pieza, provocando una caída en los valores de la microdureza.

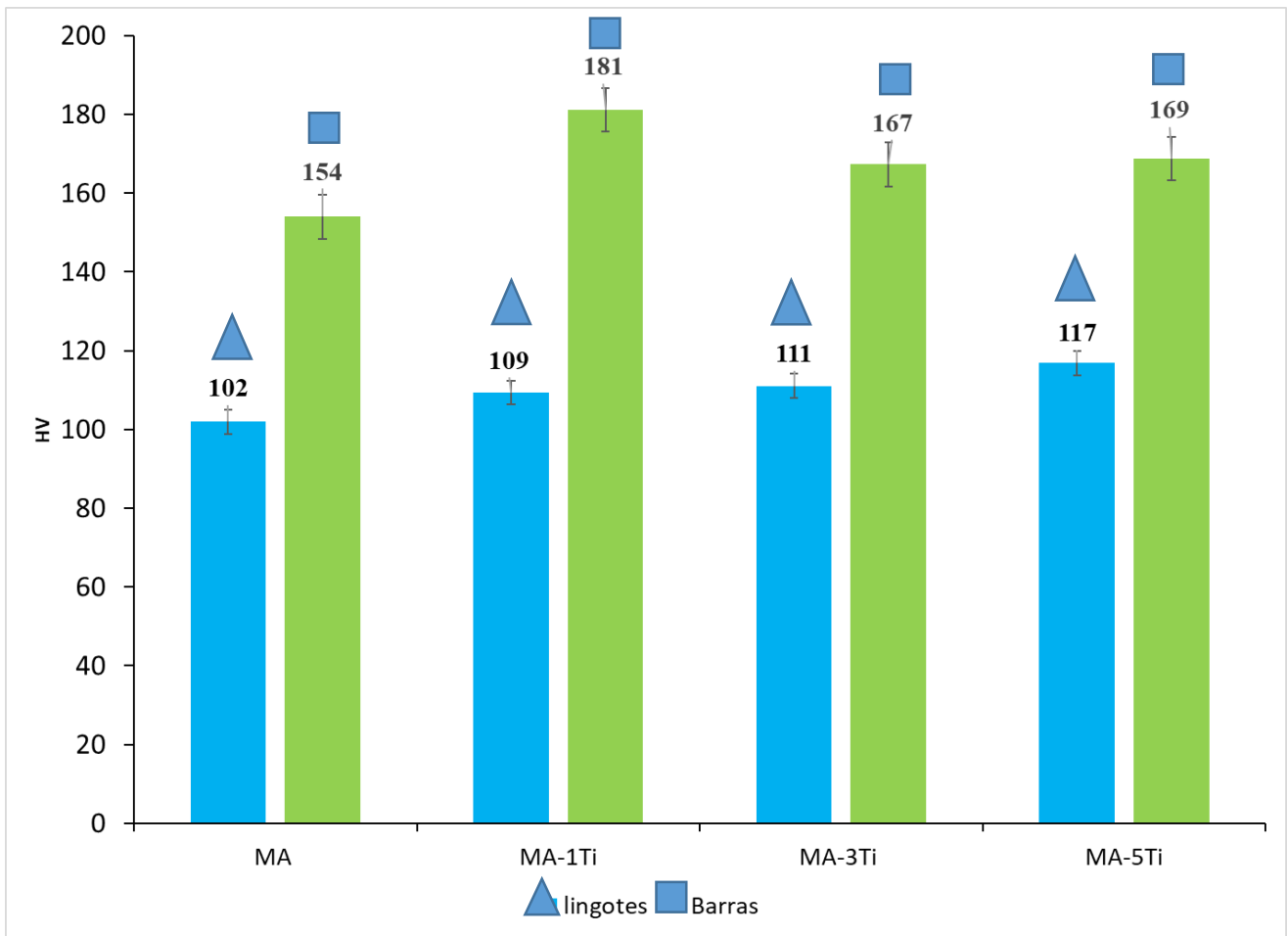


Figura 34. Microdureza del sistema ternario Al-20Si-5Fe con 0%, 1%, 3% y 5% de Ti para los lingotes (azul) y barras (verde)

## 4.6 Ensayo de compresión

La figura 35 muestra la curva esfuerzo deformación de los lingotes. Para el caso de la aleación maestra (MA) su zona plástica es pequeña, presentando una pequeña meseta, casi imperceptible, donde empieza a disminuir su esfuerzo. Esto puede asociarse al momento donde comenzó a agrietarse, para después fracturarse, con un comportamiento mayormente frágil.

La probeta con 1% de Ti, tiene la menor zona elástica y plástica, se puede observar en la figura 35 que tiene un comportamiento frágil, aunque se haya fabricado por solidificación convencional. Aquí, se obtuvieron fases más burdas, sin embargo, siguen siendo placas duras a lo largo de toda la microestructura.

En el caso de la probeta que contiene 3% de Ti, su zona plástica es más grande en comparación con la de 0 y 1% de Ti, llegando a un punto máximo de 361 MPa. Aunque presenta un comportamiento dual, es mayormente frágil. Esto debido a que se incrementaron las fases de  $\text{Al}_3\text{FeSi}_2$  y  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ , que son más duras. Sin embargo, como se ha mencionado con anterioridad, comienzan a modificarse los intermetálicos, liberando esfuerzos, concediéndole una parte dúctil y tenaz para este valor de Ti.

La línea punteada representa la aleación que contiene el 5% de Ti, obteniendo una zona elástica y plástica más grande en comparación a las demás. Esta probeta en particular tuvo un comportamiento inusual, debido a que presenta una zona plástica muy grande, obteniéndose un punto máximo de 406 MPa y un porcentaje de elongación del 15%. Al ir aumentando el contenido de Ti, aumenta la cantidad de intermetálicos de Fe y Ti, el  $\text{Si}_p$  desaparece por completo ya que queda dentro de los intermetálicos y el  $\text{Si}_E$  se segrega en las zonas ricas de  $\alpha\text{-Al}$ . Esto generó un comportamiento dual entre frágil y dúctil, haciendo que el área de la zona plástica crezca significativamente antes de fracturarse. Es importante mencionar que las cuatro muestras se fracturaron a  $45^\circ$ , como se mostró con anterioridad en la sección 3.9 figura 17.

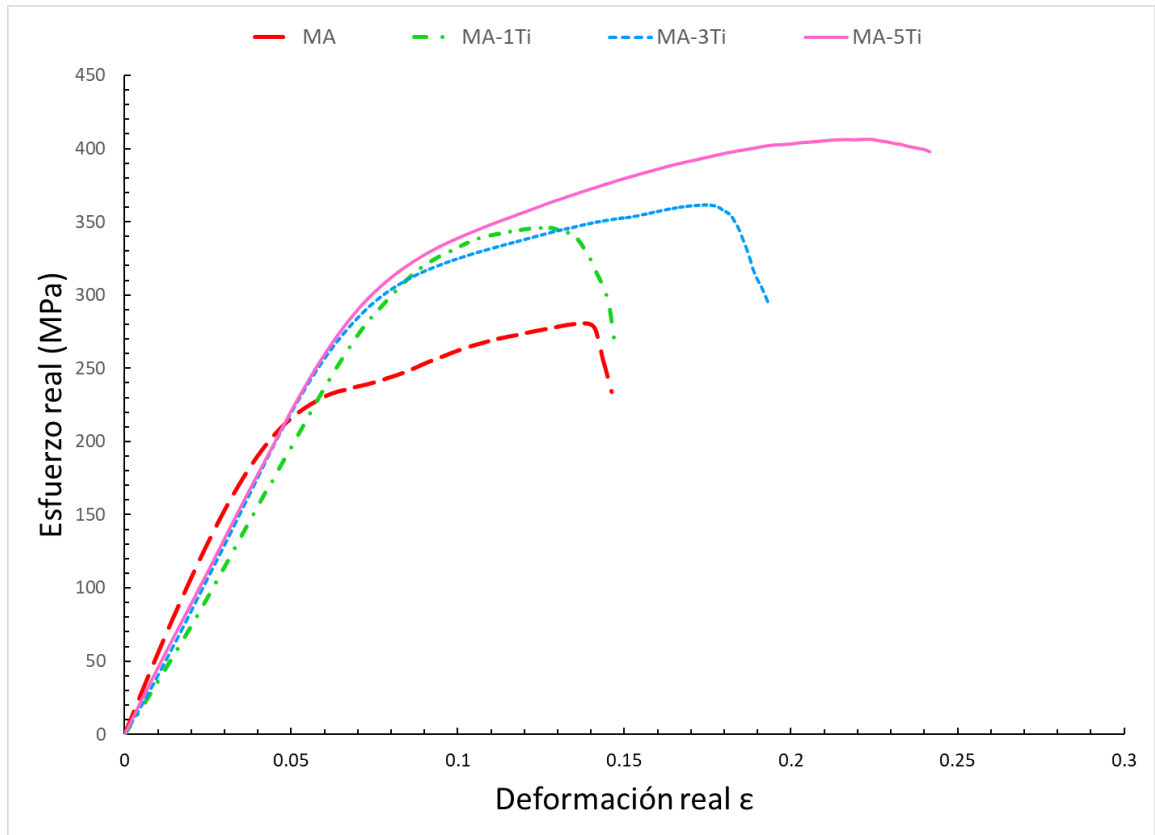


Figura 35. Curva esfuerzo deformación de los lingotes

Tabla 4. Propiedades mecánicas del ensayo de compresión

Lingote	MA	1Ti	3Ti	5Ti
Esfuerzo de fluencia [MPa]	153	317	260	278
Esfuerzo Máximo [MPa]	280	345	361	406
Rotura (UTS) [MPa]	233	264	295	390
Elongación %	10	6	10	15

La Figura 36 presenta la curva de esfuerzo deformación para las barras producidas por la técnica de colada por succión. La aleación maestra mostró un esfuerzo máximo de compresión de 731 MPa, fluencia de 487 y un porcentaje de elongación de 6%. Con estos resultados, esta muestra es la que más resistencia a la compresión mostró. También se observó un comportamiento frágil, que corresponde totalmente con los resultados de dureza y microestructurales que se analizaron con anterioridad.

La muestra con 1% de Ti obtuvo un esfuerzo máximo de compresión de 610 MPa, un porcentaje de elongación del 6% y una fluencia de 478 MPa. Su comportamiento es el de un material frágil, con la zona elástica y plástica muy reducidas.

Para el caso de la aleación con 3% de Ti, se obtuvo un esfuerzo máximo de 540 MPa, un porcentaje de elongación del 4% y fluencia de 535MPa, mostrando una zona plástica considerable. Al tener una zona de deformación plástica grande, dureza relativamente más baja (en comparación a las muestras con 1% y 5% de Ti) y una microestructura con mayor presencia de zonas compuestas por  $\alpha$ -Al, su comportamiento es de forma dual, es decir, frágil-dúctil, haciéndola menos resistente a la compresión, a comparación cuando se adicionó solo el 0 y 1% de titanio.

En cuanto a la probeta con 5% de Ti, su esfuerzo máximo a la compresión es menor comparado a las demás, con un valor de 508 MPa, un porcentaje de elongación del 9% y esfuerzo de fluencia de 361 MPa. Posee una zona elástica pequeña y su zona plástica es considerable. Presentando un comportamiento dual, frágil-dúctil, razón por la cual tardó más tiempo en fracturarse la probeta, en comparación a las demás. Esto se debe a que la microestructura se modifica cuando aumenta el contenido de Ti, ya que hay zonas ricas de  $\alpha$ -Al y los intermetálicos se refinan y modifican de tal forma que liberan esfuerzos, provocando una disminución en sus propiedades mecánicas como la dureza y la resistencia a la compresión.

Las cuatro muestras, obtenidas de las barras, al igual que la de los lingotes, se fracturaron a 45°, aunque esta característica es propia de materiales frágiles. Con base en la microestructura y la curva esfuerzo deformación, se puede comprobar que las aleaciones con 3% y 5% de Ti, comienzan a comportarse de manera dual.

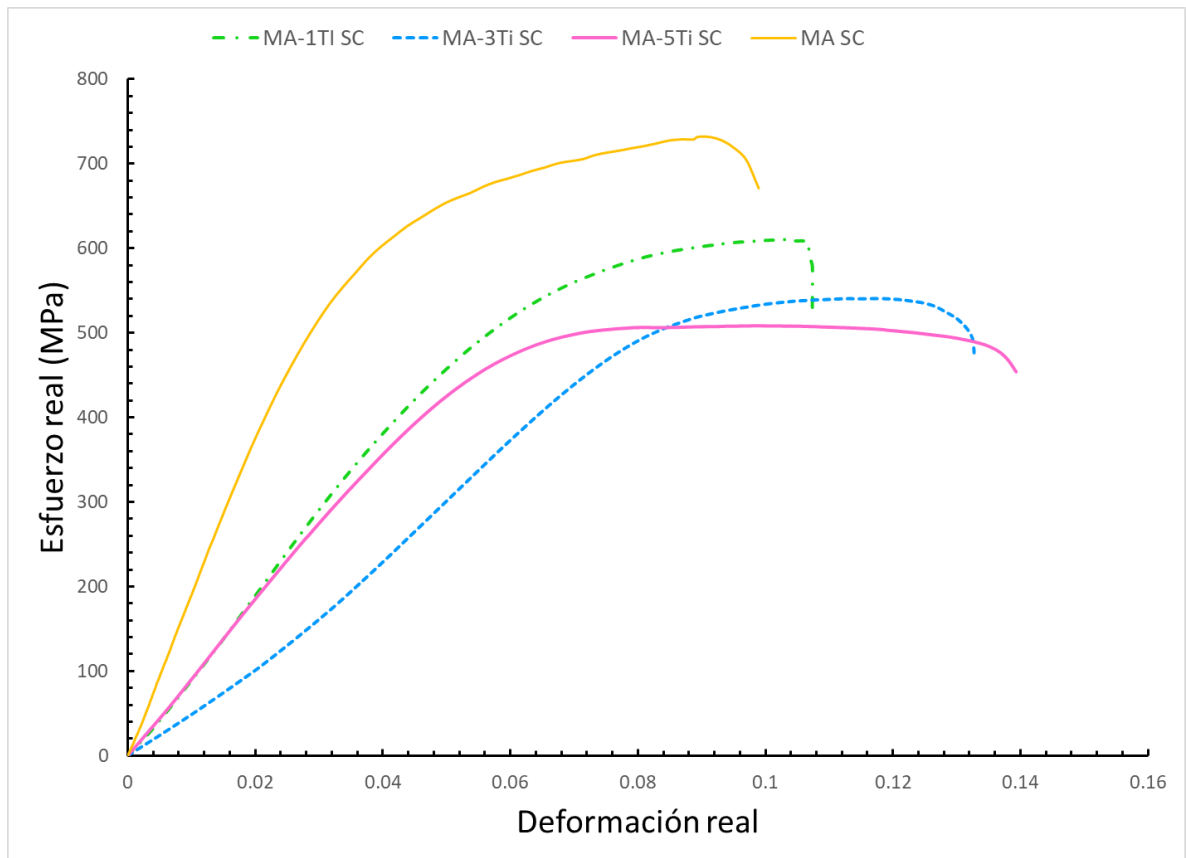


Figura 36. Curva esfuerzo deformación de las barras producidas por succión

Tabla 5. Propiedades mecánicas del ensayo de compresión de las barras

	<b>MA</b>	<b>1Ti</b>	<b>3Ti</b>	<b>5Ti</b>
Fluencia[MPa]	487	478	535	361
Máximo[MPa]	731	610	540	508
Rotura[MPa]	625	529	460	453
%Elongación	6	6	4	9

## 5 CONCLUSIONES

A medida que aumenta la cantidad de Ti, comienza a suprimir el crecimiento de  $\text{Al}_3\text{FeSi}_2$  ( $\delta$ ). La morfología de  $\delta$  en los lingotes es más gruesa y burda. Al fabricarse por solidificación rápida se refina completamente.

El  $\text{Si}_p$  favorece el crecimiento de la nueva fase  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  ( $\gamma$ ). La alta demanda de  $\text{Si}_p$  para formar  $\gamma$ , es la que provoca que el  $\text{Si}_E$  se segregue alrededor de los intermetálicos de  $\delta$  y  $\gamma$ , ayudando a la formación de estos. Ambos intermetálicos tienen crecimiento acicular en forma de placas y pueden observarse desde que se añade el 1% de Ti. Las dendritas localizadas pertenecen a la matriz de aluminio. El eutéctico crece de manera acicular a lo largo de la muestra.

La dureza en los lingotes aumenta a medida que se incrementa la cantidad de Ti. Sin embargo, no fue de manera significativa, ya que entre la aleación maestra y la que contiene 5% de Ti hay solo una diferencia de 15 HV.

Las barras tuvieron una mayor dureza en comparación con los lingotes. La aleación maestra obtuvo un valor promedio de 154 HV. Con un valor máximo de 181 HV para la aleación que contiene 1% de Ti. Para las muestras de 3% y 5% fue de 167 y 169 HV, respectivamente. En cuanto a la dureza, se observó que impacta más el proceso de solidificación que la adición de Ti.

Los lingotes presentaron un esfuerzo máximo de compresión de 406 MPa para el caso de la aleación con 5% de Ti. También se obtuvo el máximo porcentaje de elongación con 15%, confirmando el comportamiento dual de la aleación.

La aleación con 5% de Ti se obtuvo un menor esfuerzo último de compresión de 508 MPa, una fluencia de 361 MPa y un porcentaje de elongación del 9%. La aleación con 3% de Ti obtuvo valores intermedios entre la muestra de 1% y 5% de Ti, ya que se tiene un esfuerzo último de compresión de 540 MPa, una fluencia de 535 MPa, pero un menor porcentaje de elongación, ya que fue de apenas el 4%.

Todas las probetas presentaron fractura frágil ( $45^\circ$ ). Sin embargo, con cantidades de 3% y 5% de Ti, las aleaciones comienzan a adoptar un comportamiento dual.

## 6 REFERENCIAS

1. Mishra, Pratapaditya. (2020). *Aluminium Industry – Challenges and Opportunities. Aluminium. Alloys Pressure Diecasting Foundry Techniques.*
2. Hassan S.B, Aigbodion, J. (2009). *Alloys Compd.* 486, 309-314.
3. Wlazly, Kamil & Patel, Uday. (2020). “*The key influencers of global aluminium demand*”. Wood Mackenzie. Análisis del Mercado global de aluminio. <https://my.woodmac.com/document/454186>
4. Lu, L, Dahle, A.K. (2005) *Iron-Rich Intermetallic Phases and Their Role in Casting Defect Formation in Hypoeutectic Al–Si Alloys.* Metall. Mater. Trans. 36, 819–835. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11661-005-1012-4>
5. Shaha, S.K., Czerwinski, F., Kasprzak, W. et al. (2016). *Effect of Cr, Ti, V, and Zr Micro-additions on Microstructure and Mechanical Properties of the Al-Si-Cu-Mg Cast Alloy.* Metall Mater Trans A 47, 2396–2409 <https://doi.org/10.1007/s11661-016-3365-2> ASM, edit: J.R. Davis (1993).
6. ASM Specialty Handbook, Aluminum and aluminum alloys. ASM international.
7. Montes Rodríguez, Ricardo Iván. (2008). “Tesis: Cinética de transformación de  $\alpha$ -AlFeSi a beta-AlFeSi en una aleación de Al-Mg-Si de bajo contenido de Mn cuantificada por circularidad crítica”. IPN. Extraído de: <https://tesis.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/2382/TESIS-RIMR.9.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
8. Pontevichi, S., Bosselet, F., Barbeau, F., Peronnet, M., & Viala, J. C. (2004). *Solid-liquid phase equilibria in the Al-Fe-Si system at 727 °C.* *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 25(6), 528–537. doi:10.1007/s11669-004-0066-0
9. Rosenkranz, R., Frommeyer, G.& Smarly, W. (1992). “*Microstructures and properties of high melting point intermetallic  $Ti_5Si_3$  and  $TiSi_2$  compounds*”. *Materials Science and Engineering*, A 152. pp.288-294
10. Skoláková Andrea (2016). *Microstructure and mechanical properties of Al-Si-Fe-X alloys.* *Materials and design*, 107, 491-502.



11. Lavernia E.J, Ayers J.D, Srivatsan, T.S(1992) *Rapid solidification processing with specific application to aluminium alloys*, *International Materials Reviews*, 37:1, 1-44, DOI: [10.1179/imr.1992.37.1.1](https://doi.org/10.1179/imr.1992.37.1.1)
12. Jones H. (1982) '*Rapid solidification of metals and alloys*', Monograph no. 8; London, The Institution of Metallurgists.
13. Cohen M, Kear B.H, And Mehrabian R. (1998) '*Rapid solidification processing: Principles and technologies II*', (ed. R. Mehrabian et al.), Baton Rouge, LA, Claitor's Publ. Division.
14. Servicios Técnicos de Investigación. "*Espectroscopía de fluorescencia de rayos X*". Universidad de Alicante.
15. Baettig-Palma Ricardo, Cornejo-Troncoso Jorge (2015) *Estudio comparativo entre fluorescencia de rayos-x y reflectancia difusa de infrarrojos cercanos para la determinación de la retención en madera impregnada con arseniato de cobre cromatad*. Maderas. Ciencia y tecnología 17(1) 139-142
16. Imagen de FRX <https://wpo-altertechnology.com/es/xrf-x-ray-fluorescence-spectroscopy-hi-rel-parts/>
17. Hernández H. Espejo Mora E (2002) *Mecánica de fractura y análisis de falla*, ed. C. SEDE. p.228 – 244
18. Imagen ley de Bragg Thornton, Steven T. and Rex, Andrew, *Modern Physics for Scientists and Engineers*, Saunders College Publishing, 1993. Secc 6.1
19. Jaime Renau-Piqueras & Magdalena Faura (1994) *Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido*
20. [www.scai.uma.es/servicios/area\\_microscopia/MEB/MEB.html](http://www.scai.uma.es/servicios/area_microscopia/MEB/MEB.html) (revisión 03 de enero del 2021).
21. Imagen señales en el MEB obtenido de:  
<https://www.google.com/url?sa=i&url=http%3A%2F%2Ftesis.uson.mx>
22. Imagen de arc melting <https://www.edmund-buehler.de/en/materials-science/arc-melting/compact-arc-melter-mam-1/>
23. Imagen de equipo fluorescencia de rayos X, obtenida de <https://fjb.kaskus.co.id/product/566a7faed44f9fb3108b4569/handheld-xrf-analyzers-bruker-s1-titan---ex-eksplorasi-cement-plant-raw-materials>

24. Imagen Máquina universal de ensayos mecánicos <https://www.shimadzu.com>
25. Lennart Backerud, Guocai Chai and J. Tamminen (1990) *Solidification characteristics of aluminum alloys vol. 2, foundry alloys*. AFS and Skanaluminum of Norway, Págs 71-77.
26. Aranda Victor, Figueroa Ignacio y González Gonzalo (2018) *Effect of Small Additions of Cr, Ti, and Mn on the Microstructure and Hardness of Al–Si–Fe–X Alloys*, Metals 9, (136) 1-14
27. Mondolfo L.F (1976) *Aluminium and Alloys, Structure and Properties*, Butterworth, p 282-289 (Al-Fe binary) and p 534- 537 (Al-Fe-Si ternary)
28. Yu J.M, Wanderka N., Rack A., Daudin R., Boller E., Markotter H., Manzoni A., Vogel F., Arlt T., Manke I., Banhart J., (2017) *Formation of intermetallic d phase in Al10Si-0.3Fe alloy investigated by in-situ 4D X-ray synchrotron tomography*, Acta Mater. 129 194e202, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.02.048>
29. Fredriksson H., Akerlind U., (2012) *Solidification and Crystallization Processing in Metals and Alloys*, first ed., John Wiley & Sons Ltd., United Kingdom, págs: 475-586 <https://doi.org/10.1002/9781119975540>.
30. Talaat E., Fredriksson H., *Solidification Mechanism of Unmodified and strontium modified Al-Si alloys*. Materials Transactions, JIM, 41, 2000, 507–515.

## 7 ANEXOS

### 7.1 ANEXO A.1

$$Al: 75 \rightarrow 100\%$$

$$x \rightarrow 99$$

$$x = 74.25\% \quad \therefore Al = 74.25\%$$

$$Si: 20 \rightarrow 100\%$$

$$x \rightarrow 99\%$$

$$x = 19.80\% \quad \therefore Si = 19.80\%$$

$$Fe: 5 \rightarrow 100\%$$

$$x \rightarrow 99\%$$

$$x = 4.95\% \quad \therefore Fe = 4.95\%$$

### 7.2 ANEXO A.2

$$Al: 74.25 \text{ wt\%} \quad \therefore (3g)(0.7425) = 2.2275g \text{ de Al}$$

$$Si: 19.8 \text{ wt\%} \quad \therefore (3g)(0.1980) = 0.594g \text{ de Si}$$

$$Fe: 4.95 \text{ wt\%} \quad \therefore (3g)(0.0495) = 0.148g \text{ de Fe}$$

$$Ti: 1 \text{ wt\%} \quad \therefore (3g)(0.01) = 0.03g \text{ de Ti}$$