



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO TERMODINAMICO DE LA
DISOLUCION DE SiC Y EL EFECTO DE LA
PRESENCIA DE Mg Y Sr EN COMPOSITOS
AL - Si / SiC.

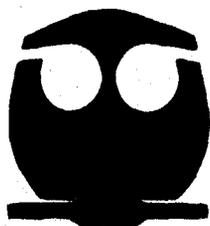
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P R E S E N T A :

MANUEL MARIANO HERRERO TERAN



MEXICO, D. F.

1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado

Presidente Prof. Eusebio Cándido Atlatenco Tlapanco.
Vocal Prof. José Alejandro García Hinojosa.
Secretario Prof. Carlos González Rivera
1er. Suplente Prof. Sergio García Galán.
2da. Suplente Prof. Darío Yamamoto Angel

Sitio donde se desarrolló el tema: Laboratorio de fusión y solidificación.

Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica.

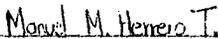
Edificio "D". Facultad de Química. UNAM.



Asesor del tema: M. en C. José Alejandro García Hinojosa.



Supervisor técnico: I.Q.M. Eusebio Cándido Atlatenco Tlapanco.



Sustentante: Manuel Mariano Herrero Terán.

...Con la más sincera gratitud para...

...mis padres,

...mis hermanas,

...mis tíos,

...mis maestros,

...mis amigos,

...mi Universidad

y en general a todas aquellas personas que de alguna manera han contribuido a la realización de una carrera que culmina con el presente trabajo.

Gracias por su apoyo y comprensión en todo momento.

Por que siempre estamos a punto de empezar...

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	1
PARTE A: TERMODINÁMICA DE LA DISOLUCIÓN DE SiC EN COMPÓSITOS BASE Al.....	3
A.I. ANTECEDENTES.....	4
A.II. DESARROLLO DE MODELOS TERMODINÁMICOS PARA LA ESTIMACIÓN DE LA DISOLUCIÓN DE SiC EN ALEACIONES BASE Al.....	9
A.III. RESULTADOS.....	15
A.IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	20
A.V. CONCLUSIONES.....	22
PARTE B: HUMECTABILIDAD EN EL SISTEMA Al/SiC.....	23
B.I ANTECEDENTES.....	24
B.II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	36

B III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	43
B IV. RESULTADOS.....	44
B V. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	53
B VI. CONCLUSIONES.....	55
ANEXO I.....	56
ANEXO II.....	58
ANEXO III.....	59
BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS.....	62

INTRODUCCIÓN

Los compósitos de matriz metálica han sido objeto de extensas investigaciones en los últimos veinte años, particularmente las aleaciones base Al reforzadas con partículas de SiC. Estos materiales poseen una rigidez adecuada y elevadas resistencias a la cedencia y al desgaste cuando se combinan con aleaciones matrices como la A-356, A-357, 6061 y 2124. Debido a las propiedades citadas, los compósitos son materiales que se están empezando a usar en partes de aviones, automóviles y en reactores.

Actualmente los compósitos se empiezan a producir a gran escala y la técnica que representa un menor costo es por fundición. Sin embargo, al elaborarlos a altas temperaturas durante su fabricación inicial o transformación subsecuente, tal como la refusión, se pueden tener tres reacciones químicas durante el proceso -la descomposición del cerámico, la disolución de los productos de esta descomposición en la matriz metálica y/o la formación de compuestos en la intercara- que pueden ocurrir al mismo tiempo, induciendo muchos defectos potenciales, como el cambio en la composición química de la matriz, modificación de las propiedades de la intercara y la degradación del refuerzo. Todos estos cambios pueden alterar las propiedades y el comportamiento mecánico de los compósitos.

Las fibras y/o partículas de SiC pueden tener sus superficies desgastadas después de la reacción, mientras que los productos de la reacción pueden permanecer en la intercara como partículas o como una capa. Esta capa reduce la resistencia del cerámico cuando excede de cierto espesor, por lo que influye considerablemente en la resistencia del compósito. La resistencia de la matriz puede ser modificada si hay ciertos elementos aleantes de la matriz atrapados dentro de los productos de reacción.

En relación al SiC, éste es termodinámicamente inestable en Al fundido, por lo que la formación de Al_4C_3 constituye una de las principales reacciones observadas en los sistemas base Al/SiC, siendo esto la causa del deterioro de las propiedades mecánicas y la resistencia

a la corrosión del compuesto. A esta reacción también se asocia la disolución del Si en la aleación de Al fundido, incrementando el Si hasta que la concentración del mismo en la aleación alcance el valor al equilibrio requerido para evitar la formación adicional de Al_4C_3 . Una forma de evitar la formación de este último es agregar suficiente Si a la aleación base para que la misma permanezca en equilibrio con el SiC a las temperaturas de fabricación, además de que disminuye la velocidad de disolución.

Debido a lo anterior, el avance de la reacción depende de la composición química de la aleación y de las condiciones de fabricación, particularmente la temperatura y el tiempo de contacto entre el metal líquido y el refuerzo cerámico. El conocimiento y control potencial de esta reacción son necesarios para la fabricación y transformación de compósitos a componentes con las propiedades adecuadas.

En base a lo anterior, el *objetivo* del presente trabajo es estudiar algunos aspectos termodinámicos de la disolución y/o reacción de SiC en matrices base Al en compósitos fabricados por fundición directa (vórtex), en base a estimaciones teóricas y analizar el posible efecto causado por la temperatura y la presencia de los elementos aleantes como Si, Mg y Sr.

Así mismo, se evaluará el efecto de la presencia de los aleantes Si, Mg y Sr sobre el ángulo de contacto para los sistemas Al-X/SiC.

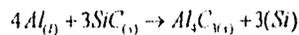
PARTE A:

TERMODINÁMICA DE LA DISOLUCIÓN DE SiC EN
CÓMPOSITOS BASE Al.

A.1 ANTECEDENTES

Se han realizado diferentes trabajos para analizar la termodinámica de las reacciones interfaciales Al/SiC, así como la disolución del SiC en Al líquido, entre estos se pueden mencionar los siguientes:

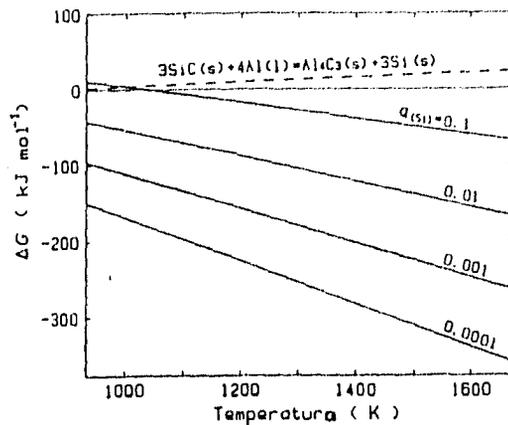
El primer trabajo sobre consideraciones termodinámicas de las reacciones en el sistema metal/cerámico fue realizado por Iseki et al. (1984), donde el sistema Al/SiC se mostró como un ejemplo típico de compósitos de matriz metálica. Consideraron así la reacción entre Al y SiC:



y cuya energía libre de Gibbs se expresa como:

$$\Delta G^0 = 113900 - 12.06T \ln T + 8.92 \times 10^{-3} T^2 + 7.53 \times 10^{-4} T^{-1} + 215T - 3RT \ln a_{Si} \quad (\text{J/mol})$$

donde a_{Si} es la actividad del Si en Al líquido. El cambio en la energía libre depende de la temperatura y de la actividad de Si en el Al líquido. En la gráfica A.1.1 se muestra el cambio de energía libre en función de la temperatura para varios niveles de actividad del Si. Conforme aumenta la actividad del Si, el cambio de la energía libre es menos negativo, lo cual sugiere que la formación de Al_4C_3 ocurre cuando la actividad del Si es baja en el Al líquido, lo que indica el porqué el SiC es estable en aleaciones con altos contenidos de Si.



GRÁFICA A.1.1: Cambio en la energía libre en función de la temperatura y de la actividad del Si (a_{Si}) (Iseki et al., 1984).

En el trabajo realizado por Lin y Kannikeswaran (1989) se analizó la reacción involucrada en la intercara entre el Al y el SiC. Obtuvieron la energía libre de Gibbs para el sistema Al/SiC con el fin de estimar las actividades del grafito, Si y Al en el sistema Al/SiC en las condiciones de interés para la obtención de compósitos por métodos de fase líquida. Establecieron que la disolución química del SiC en Al fundido controla la interacción del sistema Al/SiC, y por otra parte también realizaron un estudio cinético de esa reacción interfacial en el mismo compósito.

Liu y Kindl (1992) estudiaron el efecto de la presentación del SiC, las cuales se comportaron de manera muy diferente en Al fundido y probaron que un revestimiento de alúmina en el SiC en forma de fibra ó en partícula, puede inhibir el inicio de la primera parte de la reacción por un tiempo dado y con ello reducir la velocidad de reacción. Apreciaron también que las superficies de las partículas de SiC no eran atacadas uniformemente por el Al. Por otro lado, establecieron la importancia de usar aleaciones Al-Si para evitar la formación de Al_4C_3 en los compósitos debido a los contenidos de Si.

Ramirez et al (1992) realizaron un estudio termodinámico sobre el efecto de la temperatura y el contenido de Si sobre la estabilidad de SiC en compósitos base Al-Si y comparan los resultados de sus estimaciones con datos experimentales observando una concordancia cualitativa, e indicando que a mayor temperatura sería necesaria una mayor cantidad de Si en la aleación base para evitar la formación de Al_4C_3 y la discrepancia entre los resultados la atribuyen a los datos termodinámicos y al modelo de solución empleados en el trabajo.

Efecto de la presencia de elementos aleantes.

Por su parte Jin y Lloyd (1993) propusieron un método para controlar la reacción química interfacial en el sistema Al/Al_2O_3 , donde la adición de Sr a la matriz de la aleación evitaba la formación de espinela por segregación en la intercara.

Salvo et al. (1994) realizaron una investigación de las reacciones interfaciales que ocurrían en aleaciones Al-Mg-Si reforzadas con partículas de SiC. Encontraron que no había reacciones interfaciales durante la fabricación del compósito debido al corto tiempo de contacto entre el Al fundido y el SiC involucrado en el proceso a una temperatura de 700°C. Trabajando con compósitos de matriz Al-7Si observaron que se podía mantener en estado líquido hasta los 747°C (1020 K) sin formación de Al_4C_3 , esto explica el amplio uso de esta aleación y de otras con mayores contenidos de Si para la fabricación de compósitos. Además consideraron que no existe un estudio sistemático del efecto de los elementos aleantes, ya que generalmente se considera que los mismos no tienen un efecto significativo en la estabilidad del SiC debido a sus bajas concentraciones en la aleación.

Suganuma (1994) realizó un estudio sobre las intercaras en sistemas de aleaciones reforzadas con fibras cerámicas. Hizo referencia al trabajo de Iseki (1984) y estableció que los sistemas aleación base Al/SiC (entre los que se encontraba una aleación Al-Mg) bajo estudio no presentaron evidencia visible de formación de Al_4C_3 o de la descomposición de

SiC en aleaciones de Al, ya que para que ello ocurriera se requería de largos periodos de contacto

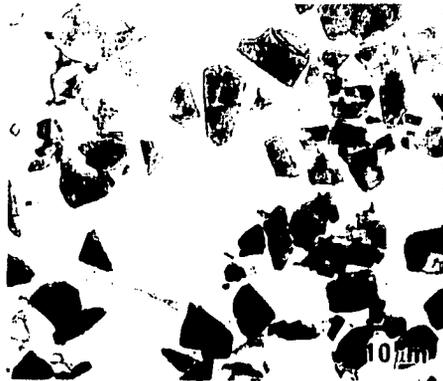
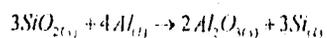
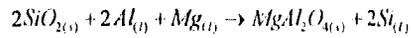
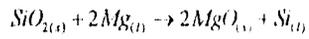
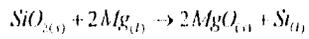


FIGURA A.1.1. Estructura de Al₄C₃ creciendo en partículas de SiC en un 356/SiC/20p.

Efecto de la oxidación superficial del SiC.

En el trabajo de Salvo et al. (1994) se estudió el caso de las partículas de SiC artificialmente oxidadas, y donde se encontró que éstas reaccionan con el Al(Mg) fundido y durante la fabricación se producía una capa de óxido constituida primordialmente por MgAl₂O₄. A contenidos superiores al 5wt/o de Mg se favorecía la formación de MgO además de MgAl₂O₄. Durante la refusión de compósitos con matrices de bajo contenido de Si a 800°C se formaba Al₄C₃, sin embargo esto se veía limitado por el uso de partículas oxidadas de SiC, debido a la naturaleza protectora de la capa de MgAl₂O₄ formada anteriormente. En el caso de las reacciones que involucran al SiO₂ y a la aleación de Al-Mg fundido plantearon las siguientes reacciones:



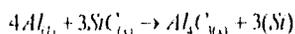


Por otro lado en el trabajo de Suganuma (1994) se observó también la precipitación de óxidos formados por una película de SiO₂ en la fibra de SiC. En el caso de emplear SiO₂ se encontró que bajo el mismo se tendrían problemas serios debido a que el mismo reacciona fácilmente con el Al. Estos problemas se deben al agotamiento de Mg en la matriz de Al, así como la formación de grandes partículas de Si en el compuesto que actuarían como defectos en el material.

A II. DESARROLLO DE MODELOS TERMODINÁMICOS PARA LA ESTIMACION DE LA DISOLUCIÓN DE SiC EN ALEACIONES BASE Al

Los diferentes estudios que analizan la termodinámica de disolución de SiC en Al líquido consideran algunos pasos fundamentales. Así el método para la estimación termodinámica del contenido al equilibrio de Si en la aleación que impide la disolución del SiC, consiste en los siguientes pasos (Ramirez et al., 1992):

(a) Establecer la reacción de interés.



(b) Establecer hipótesis simplificativas razonables que simplifiquen el problema:

Asumir actividades unitarias para SiC y Al_4C_3 debido a que son considerados como fases condensadas puras.

(c) Establecer la condición de equilibrio impuesta por la reacción que se puede expresar como:

$$\ln k_1 = 3 \ln X_{Si} + 3 \ln \gamma_{Si} - 4 \ln(1 - X_{Si}) - 4 \ln \gamma_{Al} \quad (III.1)$$

donde X_{Si} es la fracción molar de Si, γ_{Si} y γ_{Al} son los coeficientes de actividad para Si y Al respectivamente.

Para calcular el contenido de Si impuesto por el equilibrio se resuelve la ecuación anterior por un método numérico, lo cual es posible si se cuenta con expresiones que describan la dependencia de γ_{Al} y γ_{Si} con respecto a T y X_{Si} .

Para obtener estas expresiones se emplea un modelo de solución que permita establecer las ecuaciones que definen a las energías libres parciales de exceso de Al y Si, relacionadas con los coeficientes de actividad. En la literatura (Murray, 1983) se encontraron las siguientes expresiones de entalpía y entropía integrales de exceso para soluciones líquidas Al-Si:

$$H^{ex} = (-18833 + 7465(1 - 2X_{Si}))X_{Si}(1 - X_{Si}) \quad (\text{J/mol}) \quad (\text{III } 2)$$

$$S^{ex} = (-4.599 + 6.87(1 - 2X_{Si}))X_{Si}(1 - X_{Si}) \quad (\text{J/mol K}) \quad (\text{III } 3)$$

A partir de las expresiones anteriores y con las siguientes relaciones:

$$Y_i = Y + (1 - X_i) \frac{dY}{dX_i} \quad (\text{III } 4)$$

$$G_i^{ex} = H_i^{ex} + TS_i^{ex} \quad (\text{III } 5)$$

$$G_i^{ex} = RT \ln \gamma_i \quad (\text{III } 6)$$

se pueden generar: H_{Al}^{ex} , H_{Si}^{ex} , S_{Al}^{ex} , S_{Si}^{ex} , G_{Al}^{ex} , G_{Si}^{ex} , $\ln \gamma_{Al}$ y $\ln \gamma_{Si}$:

Así, se obtuvieron las siguientes expresiones (véase ANEXO I):

$$\ln \gamma_{Si} = (1 - X_{Si})^2 \left(\frac{-18833 + 7465(1 - 2X_{Si}) - 14930X_{Si}}{8.31T} \right) - (1 - X_{Si})^2 \left(\frac{-4.599 + 6.87(1 - 2X_{Si}) - 13.74X_{Si}}{8.31} \right) \quad (\text{III } 7)$$

$$\ln \gamma_{Si} = X_{Si}^2 \left(\frac{-18833 + 7465(1 - 2X_{Si}) + 14930(1 - X_{Si})}{8.31T} \right) - X_{Si}^2 \left(\frac{-4599 + 687(1 - 2X_{Si}) + 13.74(1 - X_{Si})}{8.31} \right)$$

(III.8)

Sustituyendo las expresiones obtenidas para $\ln \gamma_{Si}$ y $\ln \gamma_{Fe}$ en la ecuación que fija el contenido de Si en equilibrio con SiC en función de la temperatura para la reacción de interés son

$$A = (1 - X_{Si})^2 \left(\frac{-18833 + 7465(1 - 2X_{Si}) - 14930X_{Si}}{8.31T} \right) - (1 - X_{Si})^2 \left(\frac{-4599 + 687(1 - 2X_{Si}) - 13.74X_{Si}}{8.31} \right)$$

(III.9)

$$B = X_{Si}^2 \left(\frac{-18833 + 7465(1 - 2X_{Si}) + 14930(1 - X_{Si})}{8.31T} \right) - X_{Si}^2 \left(\frac{-4599 + 687(1 - 2X_{Si}) + 13.74(1 - X_{Si})}{8.31} \right)$$

(III.10)

$$C = \ln k_1 = \frac{-\Delta G^0}{RT} \quad \text{(III.11)}$$

En el equilibrio:

$$3 \ln X_{Si} + 3A - 4B - 4 \ln(1 - X_{Si}) - C = 0 \quad \text{(III.12)}$$

Como se puede apreciar el término C depende del valor de ΔG^0 , para el caso de la reacción de disolución de SiC expresada anteriormente se encontraron dos expresiones en diferentes trabajos reportados en la literatura.

El caso (1) considera una expresión para ΔG^0 dada por:

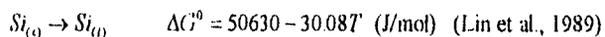
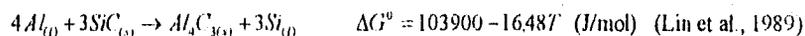
$$\Delta G^0 = 113900 - 12.067 \ln T + 8.92 \times 10^{-3} T^2 + 7.35 \times 10^{-4} T^{-1} + 21.5T$$

(Ramirez et al., 1992) (III 13)

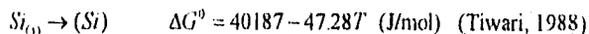
El caso (2) considera una expresión para ΔG^0 dada por:

$$\Delta G^0 = 72571 - 68.08T \quad (\text{III 14})$$

Esta expresión se determinó para el presente trabajo a partir de una serie de datos reportados en los trabajos de Lin et al. (1989) y Tiwari (1988). En el trabajo de Lin et al. (1989) se recurren a expresiones encontradas en las tablas de la JANAF:



y en el de Tiwari (1988) a valores y expresiones encontradas en una revisión bibliográfica realizada por el mismo:



A partir de dichas expresiones se pudo calcular el ΔG^0 de interés empleando la ley de Hess y usando factores estequiométricos, constituyéndose por lo tanto como la expresión más actualizada para dicha reacción. Lo anterior se muestra en el ANEXO II.

Así, a partir de las expresiones (III.13) y (III.14) y de la ecuación (III.11) se obtuvieron las siguientes expresiones para el término C de la ecuación de la reacción al equilibrio

Caso (1)

$$C = \frac{-13699}{T} + 14506 \ln T - 0.001073T - \frac{9.056 \times 10^{-5}}{T^2} - 2.586 \quad (\text{III.15})$$

Caso (2):

$$C = \frac{-8728.35}{T} + 8.1882 \quad (\text{III.16})$$

Sustituyendo dichas expresiones en la ecuación que caracteriza al equilibrio de interés (ecuación III.12) se obtiene lo siguiente:

Caso (1):

$$3 \ln X_{Si} + 3A - 4B - 4 \ln(1 - X_{Si}) - \left(\frac{-13699}{T} + 14506 \ln T - 0.001073T - \frac{9.056 \times 10^{-5}}{T^2} - 2.586 \right) = 0$$

(III.17)

Caso (2)

$$3 \ln X_{Si} + 3A - 4B - 4 \ln(1 - X_{Si}) - \left(\frac{-8728.35}{T} + 8.1882 \right) = 0 \quad (\text{III.18})$$

Cabe señalar que los parámetros A y B (ecuaciones III 9 y III 10) son una función de X_{Si} y T mientras que el parámetro C sólo depende de T y del valor seleccionado para el ΔG de la reacción de interés

Con esta ecuación se puede establecer, en función de T , al contenido de Si disuelto en equilibrio para la reacción bajo estudio. Esto se realiza de la siguiente manera

Tomando en cuenta que el intervalo de temperaturas de interés que debe ser considerado es aquel presente en las condiciones normales de fabricación de compósitos (660°C-800°C) se debe realizar un barrido, en este intervalo de temperaturas

A cada temperatura se debe proponer un valor inicial del %Si en el equilibrio, el cual será el valor inicial para, mediante el método iterativo de Newton-Raphson, encontrar el valor del %Si de equilibrio correspondiente a esa temperatura. Para la siguiente temperatura se puede tomar como inicial el resultado obtenido para la temperatura anterior.

De esta manera se realiza el barrido para el intervalo de interés

A III. RESULTADOS

Los resultados obtenidos por el método iterativo para la estimación de la disolución de SiC en un intervalo de temperaturas de fabricación de composites por método de fundición directa de 660°C (933 K) a 960°C (1233 K), aplicando los métodos para los casos descritos anteriormente, se presentan en las TABLAS A.IV.1 y A.IV.2 (véase también ANEXO III)

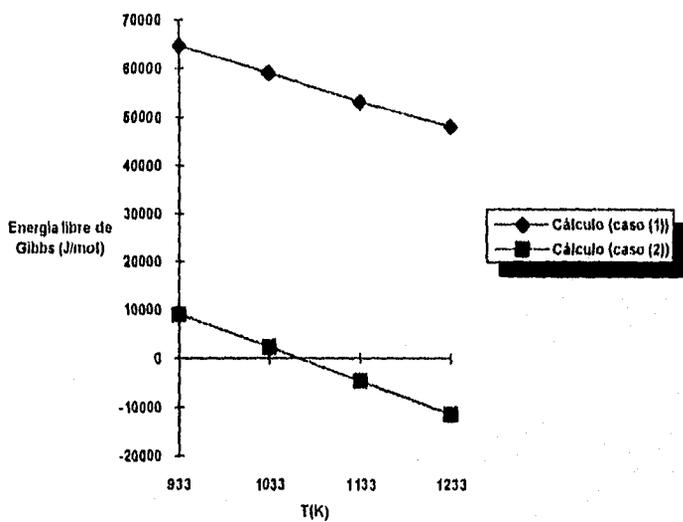
TABLA A IV.1: EFECTO DE LA TEMPERATURA EN EL CONTENIDO DE SI SOBRE LA ESTABILIDAD DE SiC EN COMPOSITOS BASE Al-Si (CASO (1))

T(°C)	T(K)	ΔG^0 (J/mol)	wt/oSi (impuesto por el equilibrio)
660	933	64778	17.029
760	1033	59166	20.424
860	1133	53166	23.462
960	1233	48137	26.187

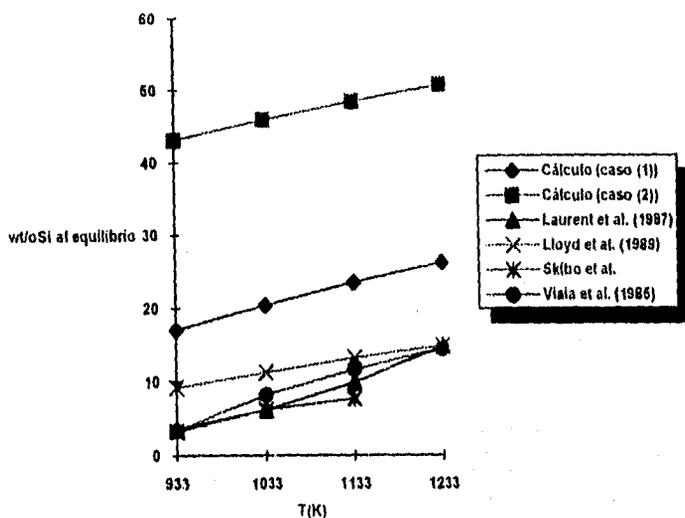
TABLA A IV.2: EFECTO DE LA TEMPERATURA EN EL CONTENIDO DE Si SOBRE LA ESTABILIDAD DE SiC EN COMPOSITOS BASE Al-Si (CASO (2))

T(°C)	T(K)	ΔG^0 (J/mol)	wt/oSi (impuesto por el equilibrio)
660	933	9052	43.156
760	1033	2244	45.894
860	1133	-4563	48.380
960	1233	-11371	50.672

Graficando los resultados obtenidos de las tablas anteriores se puede observar con mayor claridad la diferencia del comportamiento definido para cada caso específico, en función de la energía libre de Gibbs y en función de la cantidad de Si en solución necesaria para establecer el equilibrio y evitar la disolución de SiC (GRÁFICAS A.IV.1 y A.IV.2).



GRÁFICA A.IV.1: ΔG^0 de la reacción de disolución de SiC en aleaciones Al-Si en función de la temperatura.



GRÁFICA A.IV.2: Contenido mínimo de Si necesario para evitar la disolución de SiC en aleaciones Al-Si en función de la temperatura.

Siendo los valores experimentales, los correspondientes a los trabajos de Laurent, Lloyd (con valores al equilibrio), Skibo y Viala.

De acuerdo a lo anterior, si a las temperaturas dadas, el contenido real de Si en la aleación base es mayor al contenido impuesto por el equilibrio, el SiC es estable; en caso contrario, la formación de Al_4C_3 es posible.

Coefficientes de interacción reportados por Tiwari para el análisis opcional del efecto de la presencia de elementos aleantes en los sistemas bajo estudio.

Por otro lado, en la literatura (Tiwari, 1988) se reportan algunos coeficientes de interacción para el sistema Al-Si que pueden ser auxiliares en el análisis cualitativo del efecto de la presencia de elementos aleantes como el Si, el Mg y el Sr, éstos se presentan en la TABLA A.IV.3.

TABLA A.IV.3: VALORES DE LOS COEFICIENTES DE INTERACCIÓN ϵ'_{Si} DE Si Y Mg EN AL LÍQUIDO A INTERVALOS DE TEMPERATURA REPORTADOS.

ESPECIE (j)	ϵ'_{Si}	TEMPERATURAS (K)
Si	16.0	1100
Mg	-9.0	973-1073

A IV. ANALISIS DE RESULTADOS

Analizando los valores obtenidos por los modelos desarrollados en la sección anterior, la reacción de disolución de SiC se ve favorecida conforme aumenta la temperatura, ya que el equilibrio se ve desplazado hacia ese lado de la reacción. Aunado a esto también se podría esperar que la formación de Al_4C_3 sea más factible a mayores temperaturas de fabricación del compuesto Al/SiC.

En cuanto a la comparación entre los diferentes casos estimados, se puede apreciar una discrepancia entre los valores obtenidos, esto se debe a los valores de ΔG° empleados, ya que para cada caso estos son diferentes. En ninguno de los casos que consideran al Si disuelto se encontró una aproximación a los valores reportados en la literatura a nivel experimental.

El valor del ΔG° empleado por los autores, por lo tanto, es el que modifica considerablemente el wt/oSi al equilibrio obtenido. A valores más negativos de ΔG° considerados se puede esperar una mayor disolución del SiC, mientras que a valores más positivos es menor. La expresión de Ramirez et al. (1992) (caso (1)) es la que mayor aproximación tiene a los valores experimentales reportados en la literatura y sus valores de ΔG° son más positivos, lo que explica dicha diferencia y constituye a una reacción endotérmica que requiere de la aplicación de calor para que se lleve a cabo.

De acuerdo a lo citado anteriormente, se tiene una concordancia cualitativa entre los valores teóricos y los experimentales en cuanto al hecho de que a mayor temperatura mayor será la cantidad necesaria de Si en la aleación base para evitar la disolución del SiC y de la formación de Al_4C_3 .

La diferencia mostrada entre lo teórico y lo experimental se puede deber a los datos termodinámicos y al modelo de solución empleados, así como a los aspectos cinéticos de los fenómenos involucrados, de ahí que para estudiar más a fondo el fenómeno de la disolución

de SiC debe considerarse el aspecto cinético, el cual puede explicar la diferencia entre los valores experimentales reportados en la literatura y los estimados teóricamente.

A V CONCLUSIONES.

(1) Si el contenido de Si disuelto en la matriz es menor al impuesto por el equilibrio de la reacción de interés, la disolución de SiC es espontánea

(2) Al incrementar la temperatura, como la reacción de disolución de SiC es endotérmica, hay una mayor tendencia a la descomposición del SiC.

(3) A mayor temperatura, mayor %Si disuelto al equilibrio y por lo tanto para una matriz originalmente deficiente en Si a una temperatura dada, el incremento en temperatura aumenta la fuerza motriz para la disolución de SiC.

(4) Los modelos de solución empleados para este trabajo se constituyen como una serie de aproximaciones a la realidad donde la diferencia entre los resultados experimentales y los calculados se puede deber a los datos termodinámicos empleados y al mismo modelo de solución considerado, así como también al no haber contemplado el aspecto cinético del fenómeno en estudio.

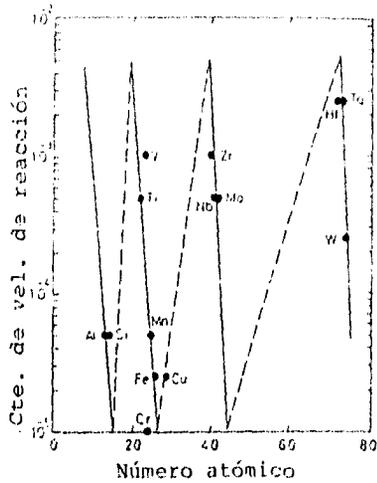
PARTE B:

HUMECTABILIDAD EN EL SISTEMA AI/SiC.

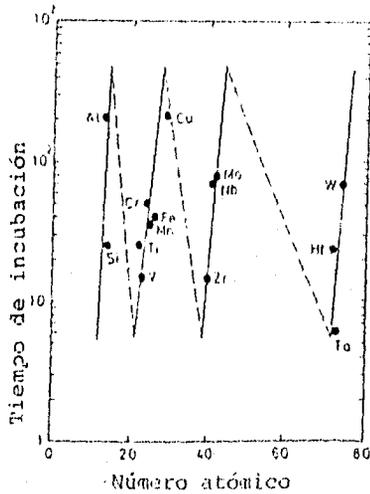
B.1 ANTECEDENTES

El conocimiento de las características de la intercara que se presenta en los compósitos Al/SiC es básico en relación con las propiedades de los mismos. La humectabilidad en el sistema Al/SiC es una de las principales variables en el proceso de fabricación del mismo, ya que una fuerte adhesión termodinámica, como resultado de la interacción atómica en la intercara, contribuye a mejores propiedades del compósito. Así, durante la fabricación de los compósitos de aleación base Al/SiC por fundición directa se requerirá de una buena humectación para generar la unión satisfactoria entre el cerámico de fase sólida y la matriz metálica líquida, repercutiendo esto en favor de sus propiedades finales.

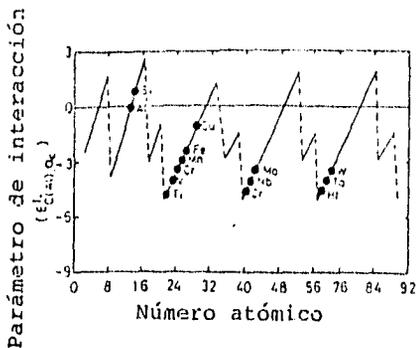
Choh y Oki (1987) estudiaron la humectabilidad de los sistemas Al/SiC y aleaciones base Al/SiC. Encontraron que los elementos aleantes correspondientes a los grupos IVb, Vb y Vlb, así como el Mn, el Fe y el Si pueden mejorar la humectabilidad disminuyendo el periodo de incubación del sistema y/o incrementando la velocidad de humectación. Así, analizaron el proceso de humectación asumiendo que la velocidad de humectación era proporcional a la cantidad de núcleos en la intercara y en el área sin humectar. Durante el análisis consideraron que los valores de la constante de velocidad de reacción (k_0) y el tiempo de incubación (τ) -tiempo en que el sistema alcanza la humectabilidad-, tienen una relación periódica con el número atómico del elemento e incluso con los coeficientes de interacción e'_i en Al, lo cual puede apreciarse en las GRÁFICAS B.1.1, B.1.2 y B.1.3, así como la TABLA B.1.1.



GRÁFICA B.1.1: Relación entre la constante de la velocidad de reacción (k_p) y el número atómico de los elementos aleantes en Al a 1273K. (Choh y Oki, 1987)



GRÁFICA B.1.2: Relación entre el tiempo de incubación (τ) y el número atómico de los elementos aleantes en Al a 1273K. (Choh y Oki, 1987)



GRÁFICA B.1.3: Relación entre el coeficiente de interacción ϵ_C^I en Al y el número atómico de los elementos aleantes en el mismo a 1273K. (Choh y Oki, 1987)

TABLA B.1.1 ESTIMACIÓN DE ϵ_C^I , k_0 Y τ PARA Al Y Si SEGÚN EL TRABAJO DE CHOH Y OKI A 1273K.

ESPECIE (j)	ϵ_C^I	k_0 (s ⁻²)	τ (s)
Al	0	5×10^{-5}	200
Si	0.9	5×10^{-5}	26

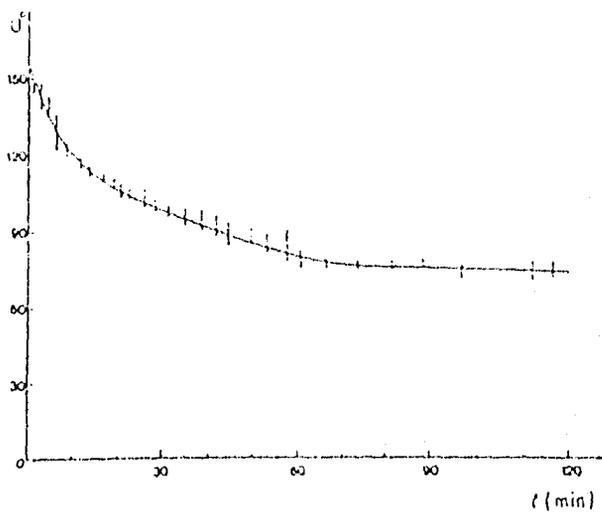
Delannay et al. (1987) plantearon el hecho de que la humectabilidad del grafito en metales líquidos era ligeramente dependiente de su forma cristalográfica. La reactividad de los metales con el grafito variaría notablemente a través de la tabla periódica: los metales correspondientes a los grupos Ib a VIb así como de los periodos 4 a 6 serían prácticamente inertes en grafito, teniendo un trabajo de adhesión bajo (70-300 mJ/m²). Los metales alcalinos y alcalino-térreos reaccionarían con el grafito formando compuestos donde los

iones positivos del metal se insertarían entre las capas basales produciendo valores de trabajo de adhesión de 100 a 400 mJ/m^2 podrían inducir la humectabilidad. En el caso del Al y el Si, estos formarían carburos con enlaces metal-carbono con un trabajo de adhesión de 1000 a 1200 mJ/m^2 que logran humectar al grafito, lo que indicaría una contribución por interacción química. En función a otros trabajos previos encontraron que el fenómeno de humectabilidad del grafito por Al a partir de los 900°C, se debía a la presencia de una capa de óxido que prevenía el contacto directo del Al con el grafito. La penetración del Al a través de una barrera de difusión se facilita por el incremento de la temperatura o por la adición de elementos aleantes. Así, si estos elementos son más electropositivos que el Al, probablemente lo sustituirían en la capa de óxido, debilitando más los enlaces con el grafito, propiciando así la humectación. Establecieron además que la humectabilidad del SiC seguiría la misma dependencia de la naturaleza del metal al igual que en el caso del grafito. También reportaron al Mg como uno de los elementos aleantes que promueve mejor la humectabilidad debido al mecanismo explicado anteriormente. Encontraron que termodinámicamente el SiC sería propenso a la oxidación debido a la alta temperatura de trabajo, por lo que la superficie del mismo se cubriría por una película estable de SiO_2 , la cual proporcionaría una barrera contra la reacción y a altas temperaturas el sistema tendría buena humectabilidad.

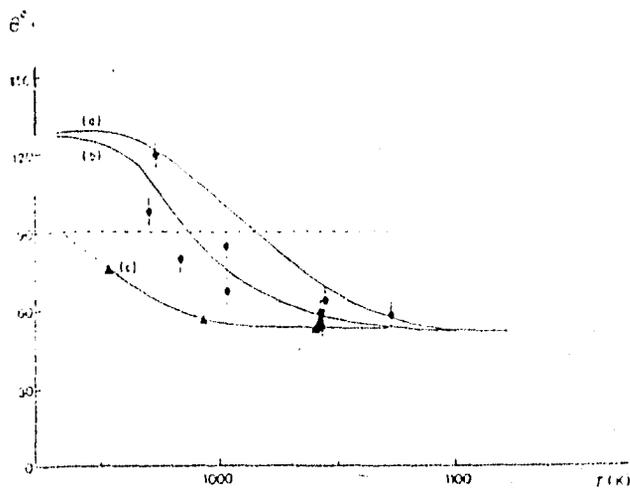
Eustathopoulos et al. (1991) encontraron que en el sistema Al/ SiO_2 , los átomos de Al eran transportados por difusión superficial o evaporación-condensación, reaccionando con la sílice, por lo que sus ángulos de contacto son mayores pese a su muy alta reactividad.

Laurent et al. (1987) investigaron la humectabilidad del SiC en Al y aleaciones base Al en un intervalo de temperaturas de 973 a 1173 K encontrando que la reacción común que ocurría en la intercara era la disolución de SiC en Al y la misma contribuía al cambio del ángulo de contacto, dependiendo también del tiempo de contacto y la temperatura. En el caso del sistema Al/SiC se observó la formación de Al_4C_3 y la reacción de disolución. Sin embargo, la presencia del carburo en la intercara inicial no tenía un efecto medible en el

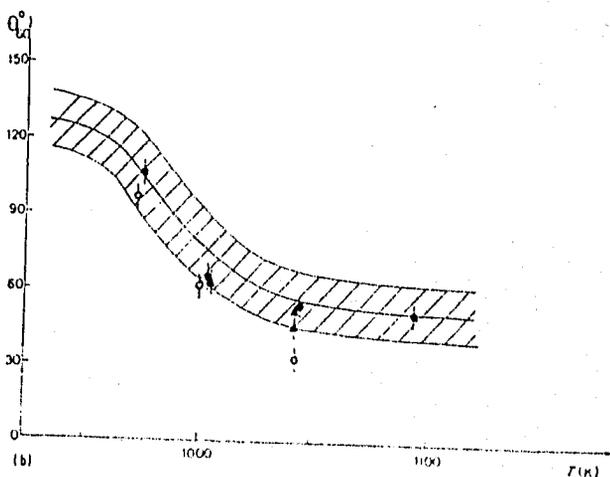
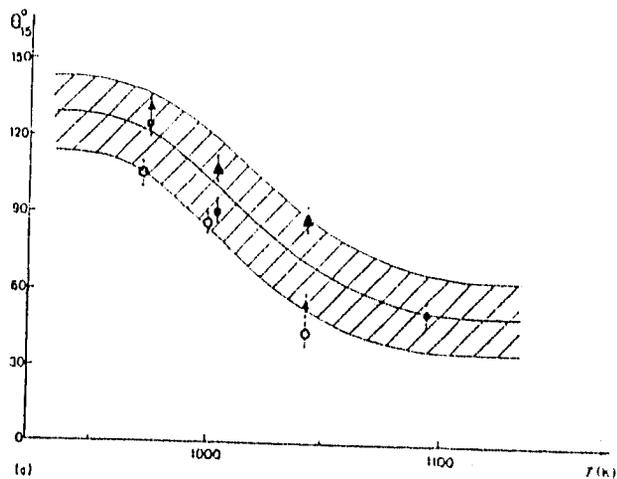
comportamiento humectante del sistema. Las adiciones de Si al Al evitaban la formación de Al_4C_3 sin afectar tampoco la humectabilidad. Por otro lado, encontraron que la oxidación del SiC parecía afectar negativamente la humectabilidad en Al fundido. Algunos datos de lo comentado anteriormente se pueden apreciar en las GRÁFICAS B.1.4, B.1.5 Y B.1.6



GRÁFICA B.1.4: Variación del ángulo de contacto en función del tiempo para el sistema Al/SiC a 700°C (973 K) (Laurent et al., 1987).

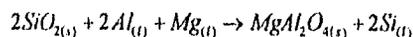
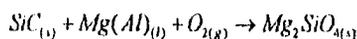
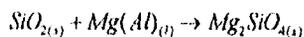


GRÁFICA B.I.5: Variación del ángulo de contacto en función de la temperatura, medida a diferentes tiempos para el sistema Al/SiC: (a) después de 15 minutos; (b) después de 60 minutos; (c) Después de 2 horas (aprox.) (Laurent et al., 1987).



GRÁFICA B.I.6 Variación del ángulo de contacto en función de la temperatura, medida a diferentes tiempos para los sistemas (●)Al-5wt/oSi/SiC, (Δ)Al-12wt/oSi/SiC y (○)Al-18wt/oSi/SiC. (a) después de 15 minutos, (b) después de 60 minutos (Laurent et al, 1987)

Oh et al. (1987) estudiaron el sistema aleación base Al/SiC encontrando que se podía esperar la disolución de una fracción de SiC que reaccionaría con el Al para formar Al_4C_3 a una temperatura relativamente alta y con un tiempo largo de contacto. También establecieron que una pérdida de la película de SiO_2 en el SiC podía ocasionar un incremento en la tensión superficial y un consecuente incremento del ángulo de contacto, ya que el SiO_2 tiene una tensión superficial mucho más pequeña que el SiC. De manera similar, la reacción química entre el metal líquido y el SiO_2 o el SiC bajo vacío disminuiría el ángulo de contacto. En el caso de la humectabilidad del sistema Al-Mg/SiC, ésta se podría deber a la reacción química de formación de Mg_2SiO_4 , $MgAl_2O_4$ ó $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ de acuerdo a los siguientes mecanismos:

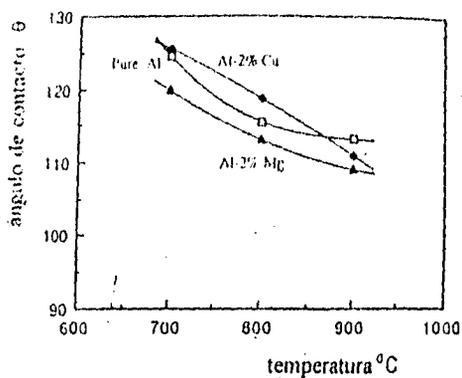


Establecieron también que la humectabilidad varía con la temperatura, el tiempo y la presencia de elementos aleantes. En este último aspecto encontraron que el Mg promueve la humectabilidad de manera significativa y que las reacciones interfaciales parecían ser los mecanismos más activos de la misma. Así mismo se reportó que Bruce calculó tensiones superficiales para óxidos y carburos sólidos considerando su estructura cristalina, la energía de enlace atómica y el calor de sublimación. Con este método, la tensión superficial de sólido del SiC fue estimada como:

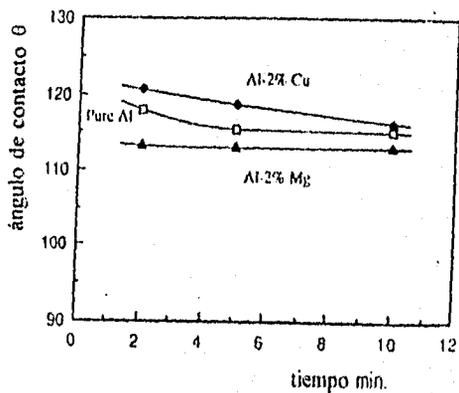
$$\sigma_s = 3000 - 0.546T$$

donde σ_n está en erg/cm^2 y T en K. Cabe mencionar que en este método se despreció la adsorción para la obtención de resultados

De este mismo trabajo se muestran algunos resultados experimentales en las GRÁFICAS B 17 y B 18



GRÁFICA B 1.7: Variación del ángulo de contacto en función de la temperatura para sistemas aleación base Al/SiC con dos diferentes aleantes: Cu y Mg (Oh et al., 1987).



GRAFICA B.1.8: Variación del ángulo de contacto en función del tiempo para sistemas aleación base Al/SiC con dos diferentes aleantes: Cu y Mg a 800°C . (Oh et al., 1987)

En un trabajo posterior, Oh et al. (1989) confirmaron que algunas de las variables involucradas en el fenómeno de humectación eran el tiempo, la temperatura, la concentración de solutos, el gas atmosférico y los tipos de partícula de cerámico. En el caso de los elementos aleantes encontraron que los fuertes formadores de óxidos eran los más efectivos para promover la humectabilidad, como en el caso del Mg, mientras que el Si tenía un efecto despreciable sobre la misma. Además consideraron a la disolución de SiC como la reacción interfacial que afecta significativamente a la humectabilidad.

Por otro lado, Salvo et al. (1994) encontraron que el efecto de una capa delgada de SiO₂ resultaría benéfica para el compuesto, ya que parecía mejorar las características humectante de las partículas de SiC en Al, facilitando la incorporación de las mismas y contribuyendo a una distribución uniforme del cerámico en el compuesto.

Métodos de cálculo de las tensiones superficiales.

En cuanto a los métodos para calcular las tensiones superficiales de diferentes sistemas se encontró que en el trabajo realizado por Fernández del Castillo (1970) se reportaban los siguientes métodos para estimaciones rápidas sobre tensiones superficiales líquido-vapor:

Método Bowdinsky-Schins para metales, cuya ecuación es la siguiente:

$$\sigma = A - BT$$

donde σ es la tensión superficial del metal líquido dada en ergs/cm², T es la temperatura de trabajo en K, A y B son constantes del metal. Bajo este método se pueden obtener las σ de algunos de los metales de interés para el presente trabajo, lo cual se presenta en la TABLA B.1.1:

TABLA B.1.1. VALORES DE A Y B SEGÚN EL MÉTODO DE BOWDANSKY-SCHINS

metal	A	B
Mg	721	0.149
Sr	392	0.085

Otro método fue el reportado por Naidich-Eremenco para metales cuya ecuación es la siguiente

$$\sigma = A - B(T - T_f)$$

donde σ es la tensión superficial del metal líquido en ergs/cm², T es la temperatura de trabajo en K, T_f es la temperatura de fusión del metal en K, A y B son constantes del metal.

Bajo este método se puede obtener la σ del Al con los datos de la TABLA B.1.2.

TABLA B.1.2. VALORES DE A Y B SEGÚN EL MÉTODO DE NAIDICH-EREMENCO

metal	A	B	T_f (°C)
Al	865	0.14	660

Para el caso del Si no se encontró un método que se le ajustara, pero se puede hacer una aproximación a partir de un dato incluido en la literatura (Eustathopoulos et al., 1991) donde se reporta que el σ_h del Si a 1450°C es de 745 ergs/cm², por lo que suponiendo que se tenga un comportamiento lineal se podrían estimar los valores a temperatura de interés. Así:

$$\sigma_{A_1} T_1 = \sigma_{A_2} T_2$$

de donde se obtiene el σ_{A_2} a otra temperatura. Si la temperatura de interés es 1073K se obtendrá $\sigma_{A_2} = 1196 \text{ ergs/cm}^2$. Por lo que se puede generar una ecuación lineal:

$$\sigma = 1940 - 0.693T$$

donde σ es la energía superficial del líquido en ergs/cm^2 , T es la temperatura de trabajo en K y 1940 y 0.693 son las constantes para el Si.

Para el caso de la energía superficial líquido-vapor de mezclas se puede emplear el método de Morgan y Griggs cuya ecuación es la siguiente:

$$\sigma_m = \sigma_1 X_1 + \sigma_2 X_2 + \dots + \sigma_i X_i$$

donde σ_m es la tensión superficial líquido-vapor de la mezcla, y $\sigma_{1,2, \dots, i}$ son las tensiones superficiales de los componentes correspondientes 1,2,...,i. La ecuación no es exacta, sin embargo es satisfactoria cuando se desean estimaciones rápidas que no requieren gran exactitud. Su precisión depende de la del método empleado para obtener la tensión superficial de los componentes individuales.

B.II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

La configuración al equilibrio de una gota de líquido descansando en una superficie sólida plana está determinada por la tensión interfacial líquido-vapor, σ_{lv} , la tensión interfacial sólido-vapor, σ_{sv} , y la tensión interfacial sólido-líquido, σ_{sl} . La relación entre las tensiones superficiales del sistema y el ángulo de contacto resultante, θ , está expresada por la ecuación de Young:

$$\sigma_{sv} = \sigma_{sl} + \sigma_{lv} \cos\theta$$

Esto se puede observar en la FIGURA B.II.1

Considerando que la *humectabilidad*, en general, es definida como "la habilidad de un líquido para mojar una superficie sólida, esto es, conferir una película continua sobre la superficie del sólido. En general, se dice que un sistema está humectado cuando su ángulo de contacto es menor de 180° y uno no humectado cuando su ángulo es mayor de 180° ", observar la FIGURA B.II.2.

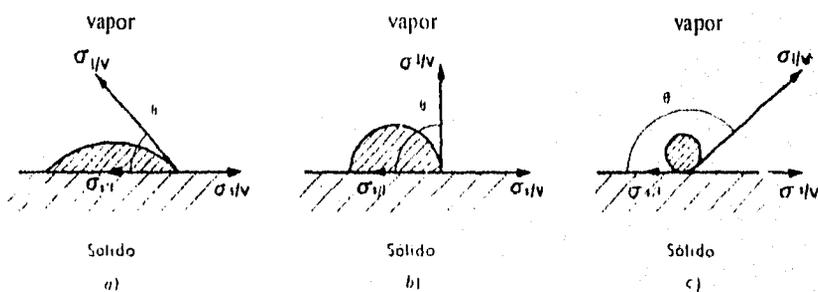


FIGURA B.II.1: Diagrama esquemático de una gota de líquido sobre tres sólidos, mostrando las tensiones superficiales y el ángulo de contacto para sistemas en los cuales (a) y (c) tienen una mayor y menor atracción para el líquido respectivamente (Toral, 1973).

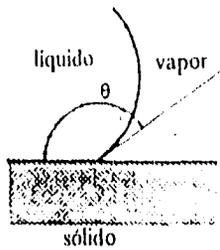


FIGURA B.II.2: Diagrama esquemático de una gota líquida en la superficie de un sólido mostrando las tensiones superficiales y el ángulo de contacto para un sistema no humectable.

(Delannay et al., 1987)

Otro concepto importante y referente a este tema es el *trabajo de adhesión* de un líquido a sólido que puede ser calculado como la suma del trabajo realizado en generar una unidad de área de superficie líquida y una unidad de área de superficie sólida menos la tensión interfacial sólido-líquido original. El resultado está expresado por la ecuación de Dupré:

$$W_{ad} = \sigma_{sv} + \sigma_{lv} - \sigma_{sl}$$

Combinando las ecuaciones anteriores tenemos:

$$W_{ad} = \sigma_{lv} (1 + \cos\theta)$$

La magnitud del trabajo de adhesión varía de manera inversamente proporcional al ángulo de contacto, es decir que a menor ángulo de contacto y mayor trabajo de adhesión hay mayor humectabilidad.

Por otro lado, en el caso particular de la *humectabilidad de inmersión* (W_i), un sólido es sumergido en un líquido, y la intercara sólido-gas desaparece, mientras que la correspondiente intercara sólido-líquido es formada. Como no hay cambio en la intercara líquido-gas, el trabajo que ha sido realizado, W_i , está dado por

$$W_i = \sigma_w - \sigma_d$$

Esto se esquematiza en la FIGURA B.II.3

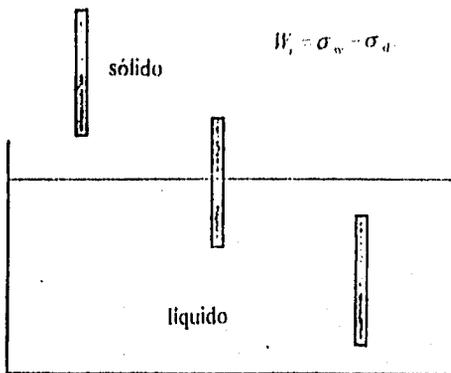


FIGURA B.II.3: Pasos de la inmersión de una fase sólida en una líquida (Oh, et al., 1987)

Generalmente los valores de W_i son negativos; a mayores ángulos de contacto se obtienen valores más negativos, por lo que la humectabilidad es directamente proporcional al valor de W_i .

Adicionalmente, las propiedades humectantes de los cerámicos por los metales líquidos están gobernadas por variables como el calor de formación, reacciones interfaciales, características de la superficie, temperatura y tiempo.

Las tensiones de las intercaras que involucran sólo fases fluidas son medidas con un alto grado de eficiencia, mientras que la medición de las tensiones de las intercaras que involucran fases sólidas es difícil e ineficiente.

Por lo anterior se tiene otro concepto importante, la *tensión superficial*, que se puede definir como el trabajo requerido para expandir el área superficial y ello está muy relacionado con las fuerzas interatómicas. Este concepto también afecta las magnitudes referidas al trabajo de adhesión, al W , y por lo tanto a la humectabilidad, ya que dependiendo de la concentración de cada uno de los constituyentes involucrados en el sistema, su tensión superficial correspondiente variará en la misma proporción. Algunos parámetros del material como el calor de fusión o evaporación, la dureza, el módulo elástico y la temperatura de fusión dan una idea sobre la tensión superficial.

Pese a esto no hay un modelo exacto, muchas aproximaciones teóricas han sido empleadas para el cálculo de tensiones interfaciales sólido-vacío, líquido-vacío y sólido-líquido (Oh et al., 1987).

En algunos casos, los valores teóricos de las tensiones superficiales muestran buenas aproximaciones con respecto a los valores experimentales. Sin embargo, casi todos los modelos se refieren a sistemas de líquidos puros-cerámicos, pero sólo son pocos los presentados para sistemas de aleación líquida-cerámico.

Como la mayoría de los sistemas cerámico sólido-metal líquido son químicamente inertes, la reacción interfacial por sí misma no debe ser considerada como uno de los mecanismos mayores de la humectación, sino como un paso secundario de la misma. En este caso, el primer paso deben ser la interacción electrónica y/o el simple contacto físico.

El descenso en la tensión superficial es considerado como el resultado de un cambio en la energía libre por unidad de área debida a las reacciones. Pese a los resultados experimentales

cualitativos, es difícil de medir que tanta contribución hay por parte de las reacciones a la humectabilidad debido a la falta de información de la estructura y química en la región interfacial. La reacción química se detendrá conforme la concentración de productos se incremente y la concentración de reactivos disminuya para producir actividades que desplacen la constante de equilibrio.

La marcada estabilidad de las fases cerámicas en los sistemas cerámico-metal líquido permiten sólo muy bajas solubilidades mutuas entre las dos fases. Sin embargo, pequeñas cantidades disueltas pueden disminuir de manera significativa la tensión interfacial sólido-líquido. La disolución también puede promover la reacción química desplazando la reacción hacia los reactivos. La disolución se detendrá cuando la concentración del soluto alcance el límite de solubilidad o cuando los productos de la reacción sean estables y formados en la totalidad de la intercara sólido-líquido, de manera tal que disminuya o inhiba la fracción de formación del compuesto interfacial.

Métodos para medir el ángulo de contacto (Toral, 1973).

Cuando la superficie sólida puede obtenerse en forma de una placa suficientemente plana y de unos centímetros de ancho, el método más fácil para medir el ángulo de contacto es el de la *placa inclinada*. En este método, el sólido se sostiene con una mordaza que puede inclinarse para formar el ángulo de inclinación deseado, a la vez que puede subirse o bajarse sobre la superficie del líquido, para poder medir el ángulo en las condiciones de avance y retroceso. Para medir se inclina la placa hasta una posición en la cual la superficie del líquido quede perfectamente horizontal hasta la misma línea de contacto con el sólido.

Un método más elaborado es el del *cilindro*, que se basa en el mismo principio y fue usado por Ablett (1923). Un cilindro del sólido, torneado con precisión y montado de forma que pueda girar alrededor de su eje horizontal, se sumerge parcialmente en el líquido. Se ajusta el nivel del líquido hasta que su superficie queda horizontal hasta la línea de contacto

con el sólido en determinadas condiciones de rotación del cilindro. El ángulo de contacto se calcula por las alturas relativas del eje del cilindro y el nivel del líquido. Este método puede usarse también con alambres delgados o con fibras textiles, si se dispone de un microscopio para examinar la superficie del líquido.

Con superficies pequeñas, pero lo suficientemente grandes para que su superficie sea todavía plana, el *método de la burbuja* de Taggart (1929), da resultados bastante exactos. Una burbuja de aire en la punta de un tubo vertical se pone en contacto con el sólido y se sube el tubo lentamente. Si el ángulo de contacto no es demasiado pequeño, la burbuja queda adherida al sólido algún tiempo y se puede medir el ángulo entre el borde de la burbuja y el sólido.

También puede medirse el ángulo de contacto midiendo la altura a que asciende el líquido, cuya tensión superficial ha de ser conocida, en un tubo capilar. Para tubos capilares el ascenso viene dado por:

$$\frac{2\sigma \cos\theta}{g\rho r}$$

en donde g es la gravedad, r es el radio del tubo y ρ es la densidad del líquido.

Otro método es medir *el espesor de una gota de líquido* sobre una placa horizontal o de una burbuja por debajo de la placa. Si la gota o la burbuja son grandes, de modo que pueda desprejarse la curvatura del ápice, y tratarse esta parte de la superficie como plana, el ángulo de contacto viene dado por la ecuación:

$$1 \pm \cos\theta = \frac{g\rho h^2}{2\sigma}$$

en donde g es la gravedad, ρ es la densidad del líquido, o de la burbuja, y h es el espesor total de la gota o burbuja

B III DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para complementar esta parte del estudio se evaluó el ángulo de contacto para los sistemas Al puro/SiC, Al-Si/SiC, Al-Si-Mg/SiC y Al-Si-Sr/SiC, utilizando como base al *método de la burbuja* para realizar las mediciones

Las pruebas de humectabilidad realizadas se basaron en la medición del ángulo de contacto (θ) establecido entre la aleación líquida y el SiC sólido

Para realizar estas pruebas se prepararon aleaciones líquidas con las siguientes composiciones: Al puro, Al-7Si, Al-7Si-1Mg, Al-7Si-3Mg, Al-6Si-0.05Sr y Al-6Si-0.25Sr. Las aleaciones fueron fundidas en pequeños crisoles colocados, a su vez, en un horno de piso. Se usó Ar para evitar la oxidación de las muestras. La temperatura de trabajo fue 800°C para realizar la fusión.

Mientras tanto, en una mufla se colocó un bloque de SiC, calentándolo ligeramente arriba de los 800°C de tal manera que se compensaran los descensos en la temperatura cuando se abriera la puerta de la mufla y se mantuviera estable la temperatura de trabajo de la fabricación del compuesto.

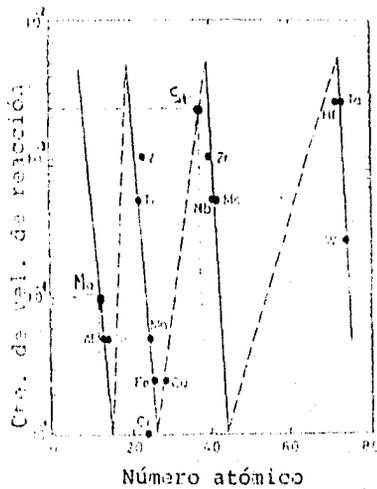
Cada muestra líquida era extraída del horno y se colocaba una gota de la misma sobre el bloque de SiC. A esto se le tomaba una fotografía, con la cual se podía determinar el ángulo de contacto entre la aleación y el SiC. Los resultados obtenidos, así como su análisis, se presentan en los siguientes capítulos de este trabajo.

B IV RESULTADOS

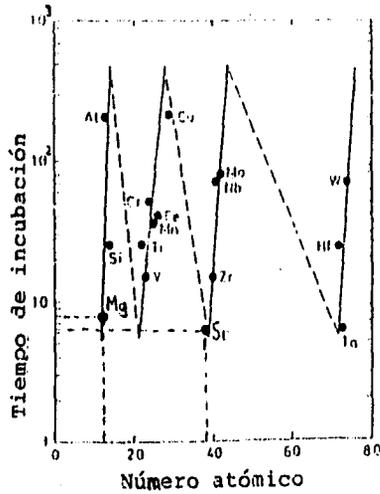
En este capítulo se presentan en forma comparativa los resultados teóricos obtenidos de acuerdo al trabajo de Choh y Oki (1987), contra los obtenidos experimentalmente

Evaluación teórica de k_v , τ y α' según el trabajo de Choh y Oki.

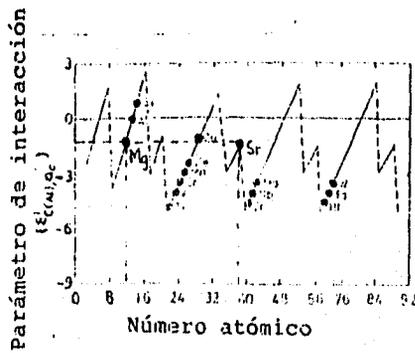
Mediante las gráficas propuestas por Choh y Oki (1987) a partir de los números atómicos se obtuvieron las constantes de la velocidad de reacción (k_v) (GRÁFICA B.IV.1), los tiempos de incubación (τ) (GRAFICA B.IV.2) y los coeficientes de interacción α' (GRÁFICA B.IV.3) para Al, Si, Mg y Sr, interpolándolos en las gráficas antes mencionadas y los cuales se presentan en la TABLA B.IV.1.



GRÁFICA B.IV.1: Relación entre la constante de la velocidad de reacción (k_v) y el número atómico de los elementos aleantes en Al a 1273K. (Choh y Oki, 1987)



GRÁFICA B.IV.2: Relación entre el tiempo de incubación (τ) y el número atómico de los elementos aleantes en Al a 1273K. (Choh y Oki, 1987)



GRÁFICA B.IV.3: Relación entre el coeficiente de interacción $\epsilon_{C(Al)A}^I$ en Al y el número atómico de los elementos aleantes en el mismo a 1273K. (Choh y Oki, 1987)

TABLA B.IV 1 ESTIMACIÓN DE ε'_r , k_0 Y τ SEGÚN EL TRABAJO DE CHOI Y OKI A 1273K.

ESPECIE (j)	ε'_r	k_0 (s ⁻²)	τ (s)
Al	0	5×10^{-5}	200
Si	0.9	5×10^{-5}	26
Mg	-1.2	1×10^{-4}	8
Sr	-1.2	2.25×10^{-3}	6.5

Resultados experimentales de la medición del ángulo de contacto.

A continuación se muestran las fotografías (FIGURAS B.IV.1 a B.IV.6) y los resultados de los ángulos de contacto experimentales (TABLA B.IV.2) bajo el criterio de medición ya citado en la sección B.III así como la estimación de algunos otros parámetros interfaciales calculados a partir de los mismos. Adicionalmente éstos son comparados con algunos resultados reportados en la literatura, presentados en la TABLA B.IV.3.

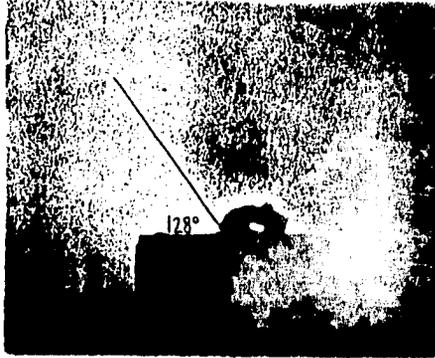


FIGURA B.IV.1: Muestra de Al puro.

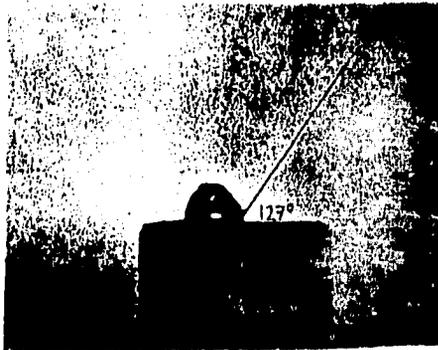


FIGURA B.IV.2: Muestra de Al-7Si.

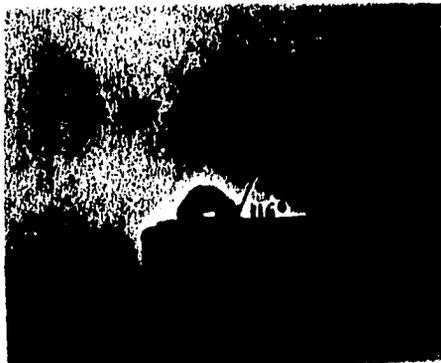


FIGURA B IV 3: Muestra de Al-7Si-1Mg

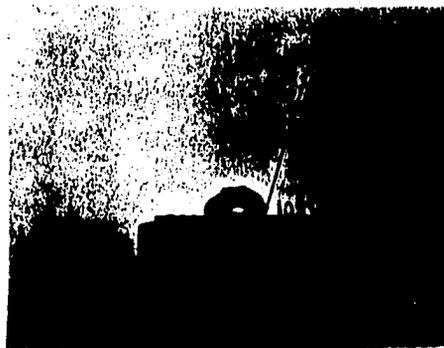


FIGURA B IV 4: Muestra de Al-7Si-3Mg

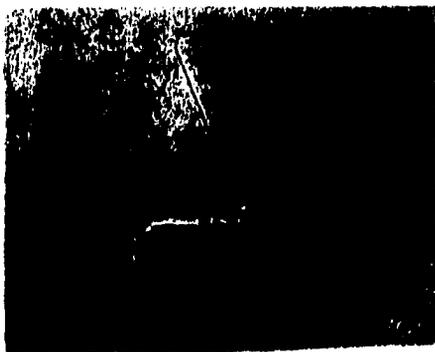


FIGURA B.IV.5 Muestra de Al-6Si-0.05Sr



FIGURA B.IV.6 Muestra de Al-6Si-0.25Sr

TABLA B IV 2 RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LOS ÁNGULOS DE CONTACTO Y ESTIMACIONES DE PARAMETROS DE SUPERFICIE CALCULADAS A 1073K

muestra	θ_{exp}	σ_h (erg/cm ²)	σ_w (erg/cm ²)	σ_{st} (erg/cm ²)	W'_{st} (erg/cm ²)	W'_t (erg/cm ²)
Al	128	845	2414	2934	324	-520
Al-7Si	127	869	2414	2937	346	-523
Al-7Si-1Mg	116	865	2414	2793	486	-379
Al-7Si-3Mg	108	859	2414	2679	593	-265
Al-6Si-0.05Sr	112	865	2414	2738	541	-324
Al-6Si-0.25Sr	104	865	2414	2623	655	-204

En la literatura se obtuvieron los siguientes valores reportados de aleaciones similares a las empleadas en el trabajo:

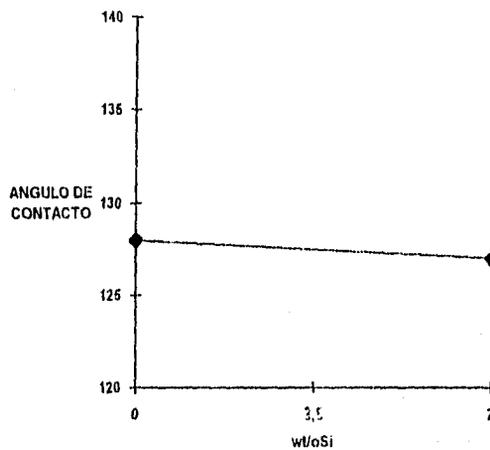
TABLA B IV 3: RESULTADOS REPORTADOS EN LA LITERATURA

muestra	θ_{exp}	σ_h (erg/cm ²)	σ_w (erg/cm ²)	σ_{st} (erg/cm ²)	W'_t (erg/cm ²)
Al	115.3	840	2414	2773	-359
Al-2Mg	113	757	2414	2710	-296
Al-4.5Mg	114.8	652	2414	2687	-275
Al-5Si	58*	-	2414	-	-

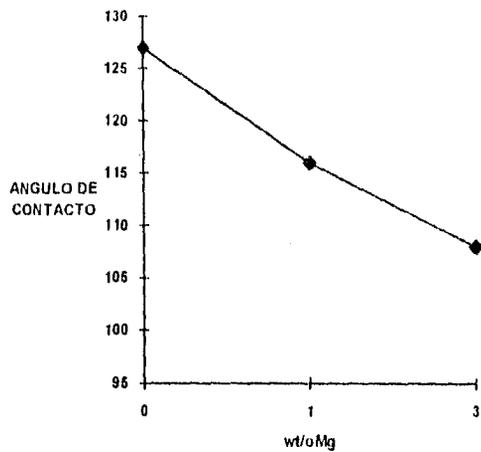
Para la TABLA B IV 3, en el caso del Al y de las aleaciones de Al-2Mg y Al-4.5Mg, los valores reportados corresponden a 5 minutos de contacto (Oh et al., 1989)

*En el caso de la aleación de Al-5Si, el valor reportado corresponde a 15 minutos de contacto, (Eustathopoulos et al., 1991)

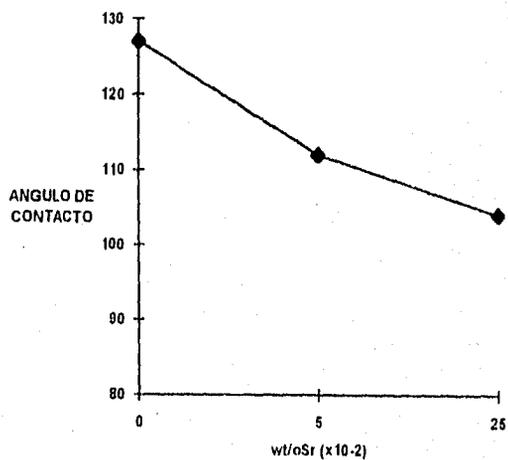
Los resultados experimentales obtenidos del efecto del contenido de Si, Mg y Sr sobre el ángulo de contacto se presentan en las GRÁFICAS B IV 4 a B IV 6



GRÁFICA B IV 4 Efecto de la presencia de Si en el ángulo de contacto a 1073K.



GRÁFICA B.IV.5. Efecto de la presencia de Mg en el ángulo de contacto a 1073K.



GRÁFICA B.IV.6. Efecto de la presencia de Sr en el ángulo de contacto a 1073K.

B V. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En cuanto a las pruebas experimentales de humectabilidad, medidas en función del ángulo de contacto, los mejores resultados se obtuvieron en el sistema Al-Si-Sr con los ángulos más bajos; le sigue el sistema Al-Si-Mg y finalmente los de Al-Si y Al puro, en los dos últimos sistemas no se mostraron cambios significativos. Estos resultados están de acuerdo a lo reportado en la bibliografía. Aunque en ninguno de los casos se alcanzaron condiciones elevadas de humectación (ningún ángulo alcanzó los 90°) es evidente que ésta es afectada por (1) la presencia de elementos aleantes, (2) la temperatura y (3) el tiempo de contacto.

(1) En cuanto a la *presencia de los elementos aleantes*: Si, Mg y Sr, se puede apreciar el efecto de los mismos sobre la humectabilidad, teniendo mayor efecto en el caso del Sr, luego con el Mg -del que ya se tenían referencias como promotor de la humectabilidad-, y finalmente el Si. La explicación a esto no es clara todavía, pero se supone que se debe a la interacción de los aleantes contenidos en los diferentes sistemas que pueden ocasionar algún producto de reacción. La presencia de elementos aleantes que se presenten en las aleaciones puede reducir la tensión superficial entre el cerámico sólido y el metal líquido, tal como ocurre con el Mg y en mayor grado con el Sr, lo que se puede deber a la diferencia en el carácter electropositivo de los mismos.

(2) En cuanto a la *temperatura*, la humectabilidad varía de manera directamente proporcional a ella, lo que se reporta en la literatura (Laurent et al., 1987) y lo que implica que a mayor temperatura, será mayor la humectación de los sistemas bajo estudio. De acuerdo a los autores, el efecto de temperatura es similar en los sistemas Al/SiC y Al-Si/SiC, mientras que en Al-Mg/SiC es mayor en comparación a los anteriores, lo que se puede deber a la diferencia en los productos de reacción de cada sistema; el efecto de la temperatura sobre el ángulo de contacto, sin embargo, no se evaluó experimentalmente en función de la temperatura.

(3) En lo referente al *tiempo de contacto*, éste es un parámetro determinante según la bibliografía (en este trabajo no se evaluó experimentalmente su efecto), ya que la humectabilidad cambia con el mismo, lo que es común en sistemas metal líquido/cerámico sólido debido a los procesos cinéticos que frecuentemente involucra (Oh et al., 1989). En lo referente a este aspecto, se tiene que a mayor tiempo de contacto, es mayor la humectación. De acuerdo a lo reportado en la bibliografía anterior, este efecto es similar en los sistemas Al/SiC y Al-Si/SiC, mientras que en el Al-Mg/SiC es menos significativo comparado con los anteriores, lo que se puede deber a la diferencia en las velocidades de humectación de cada sistema, ya que en el caso del Mg se requiere de un menor tiempo para alcanzarla (observar r en la TABLA B.IV.1), disminuyendo después su efecto con respecto a los otros casos. Un aspecto cinético que se considera que influye en los sistemas bajo estudio es la presencia de oxígeno debido a la afinidad que se tiene por el mismo provocando con ello la oxidación superficial del SiC, la cual podría ocasionar un aumento en la humectabilidad de los sistemas bajo estudio, lo cual se debe a una menor tensión superficial del SiO₂ con respecto al SiC.

La estimación e interpretación de otros parámetros de superficie como el W_{ad} y el W_i , así como las tensiones superficiales sirven para evaluar y confirmar el efecto de los aleantes, ya que estos valores guardan una proporcionalidad con la humectabilidad y el ángulo de contacto. Bajo esta consideración las aleaciones Al-Si-Sr muestran los mayores valores de W_{ad} y W_i , lo que implica una mayor humectabilidad y por lo tanto los menores ángulos de contacto. Bajo estas mismas consideraciones le siguen las aleaciones de Al-Si-Mg, luego las de Al-Si y finalmente el Al puro. En relación a las tensiones superficiales, éstas muestran que a mayores contenidos de elementos aleantes sus magnitudes disminuyen, ya que a cada uno de ellos se le atribuye una contribución de tensión superficial individual en el sistema y esto se refleja al estimar la tensión superficial la cual varía, como se puede ver en los resultados, en función del elemento aleante y la composición del sistema.

B VI CONCLUSIONES

(1) El ángulo de contacto es inversamente proporcional al trabajo de inmersión, al trabajo de adhesión, y a la humectabilidad, lo que implica que a menor ángulo de contacto, mayor es la adhesión, la inmersión y/o la humectabilidad.

(2) El ángulo de contacto depende también de las tensiones superficiales del sistema, las cuales varían en función de la composición de la matriz y la naturaleza de los elementos aleantes que la componen.

(3) El Mg es buen promotor de la humectabilidad a nivel termodinámico y experimental, lo cual queda demostrado por sus bajos ángulos de contacto en los sistemas Al-Si-Mg/SiC y Al-Mg/SiC.

(4) El Sr es buen promotor de la humectabilidad, por lo menos a nivel experimental, tal como lo demuestran sus bajos ángulos de contacto; mientras que el Si aparentemente tiene un efecto despreciable en los sistemas Al-Si/SiC.

ANEXO I

Empleando las siguientes relaciones básicas de la termodinámica de soluciones se pueden generar las ecuaciones que describen a γ_{ii} y γ_{ji} en función de X_{Si} y T

$$Y_i = Y + (1 - X_i) \frac{dY}{dX_i} \quad (1)$$

$$G_i^m = H_i^m + TS_i^m \quad (2)$$

$$G_i^m = RT \ln \gamma_i \quad (3)$$

Considérese la relación (1) donde Y es una propiedad de mezcla integral y Y_i es la propiedad de mezcla parcial. Esta relación permite obtener propiedades parciales a partir de propiedades integrales, las cuales ya son conocidas (H^m y S^m):

$$H^m = (-18833 + 7465(1 - 2X_{Si}))X_{Si}(1 - X_{Si}) \quad (\text{J/mol})$$

$$S^m = (-4.599 + 6.87(1 - 2X_{Si}))X_{Si}(1 - X_{Si}) \quad (\text{J/mol K})$$

Así empleando la ecuación (1) se calculan H_{ii}^m , H_{ji}^m , S_{ii}^m y S_{ji}^m :

$$H_{ii}^m = X_{Si}^2(-18833 + 7465(1 - 2X_{Si}) + 14930(1 - X_{Si})) \quad (4)$$

$$H_{ji}^m = (1 - X_{Si})^2(-18833 + 7465(1 - 2X_{Si}) - 14930X_{Si}) \quad (5)$$

$$S_{Al}^u = X_{Si}^2(-4.599 + 6.87(1 - 2X_{Si}) + 13.74(1 - X_{Si})) \quad (6)$$

$$S_{Si}^u = (1 - X_{Si})^2(-4.599 + 6.87(1 - 2X_{Si}) - 13.74X_{Si}) \quad (7)$$

Ahora, mediante la relación (2) se pueden calcular las energías libres de Gibbs de exceso correspondientes al Al y al Si (G_{Al}^u y G_{Si}^u):

$$G_{Al}^u = X_{Si}^2(-18833 + 7465(1 - 2X_{Si}) + 14930(1 - X_{Si})) - T(X_{Si}^2(-4.599 + 6.87(1 - 2X_{Si}) + 13.74(1 - X_{Si}))) \quad (8)$$

$$G_{Si}^u = (1 - X_{Si})^2(-18833 + 7465(1 - 2X_{Si}) - 14930X_{Si}) - T((1 - X_{Si})^2(-4.599 + 6.87(1 - 2X_{Si}) - 13.74X_{Si})) \quad (9)$$

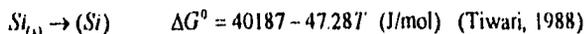
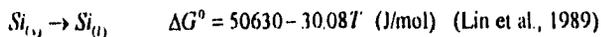
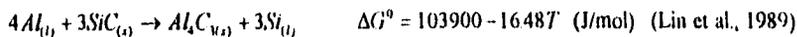
Finalmente empleando la relación (3), de donde se despeja $\ln \gamma_i$, y las ecuaciones (8) y (9) se pueden calcular los $\ln \gamma_i$ correspondientes al Al y al Si ($\ln \gamma_{Al}$ y $\ln \gamma_{Si}$):

$$\ln \gamma_{Al} = X_{Si}^2 \left(\frac{-18833 + 7465(1 - 2X_{Si}) + 14930(1 - X_{Si})}{8.317} \right) - X_{Si}^2 \left(\frac{-4.599 + 6.87(1 - 2X_{Si}) + 13.74(1 - X_{Si})}{8.31} \right) \quad (10)$$

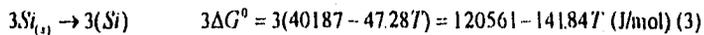
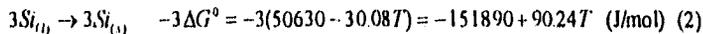
$$\ln \gamma_{Si} = (1 - X_{Si})^2 \left(\frac{-18833 + 7465(1 - 2X_{Si}) - 14930X_{Si}}{8.317} \right) - (1 - X_{Si})^2 \left(\frac{-4.599 + 6.87(1 - 2X_{Si}) - 13.74X_{Si}}{8.31} \right) \quad (11)$$

ANEXO II.

A partir de las siguientes reacciones:



y aplicando la ley de Hess:



Se obtiene la energía libre de Gibbs para la reacción de interés de disolución de SiC como la suma de las ecuaciones (1) a (3):



Dentro de los métodos para localizar raíces de ecuaciones, el método de Newton-Raphson es el más ampliamente usado debido a que, en general, es muy eficiente. Si el valor inicial de la raíz es x_1 , entonces se puede extender una tangente desde el punto $(x_1, f(x_1))$. El punto donde esta tangente cruza al eje x representa una aproximación mejorada a la raíz.

El método de Newton-Raphson se puede derivar geoméricamente (una forma de hacerlo es mediante el uso de la serie de Taylor). Así, la primera derivada en x es equivalente a la pendiente:

$$f'(x_1) = \frac{f(x_1) - 0}{x_1 - x_{1-1}}$$

que se puede reordenar para obtener:

$$x_{1+1} = x_1 - \frac{f(x_1)}{f'(x_1)}$$

a la que se conoce como fórmula de Newton-Raphson.

Al elaborar un programa para el método de Newton-Raphson se debe incluir una función definida por el usuario para calcular la derivada. Por otro lado también, se le deben incorporar los siguientes rasgos adicionales:

Si es posible, se debe incluir una rutina de graficación al programa.

Al final de los cálculos, la aproximación de la raíz siempre se debe sustituir en la función original para calcular en qué casos el resultado se acerca a cero. Esta prueba protege contra aquéllos casos donde se observa convergencia lenta u oscilatoria, la cual puede llevar a valores pequeños de error, mientras que la solución puede estar aún muy lejos de una raíz.

El programa debe incluir un límite máximo sobre el número permitido de iteraciones para estar prevenidos contra las oscilaciones y la convergencia lenta, o las soluciones divergentes persistirán interminablemente.

Dentro de los métodos para localizar raíces de ecuaciones, el método de Newton-Raphson es el más ampliamente usado debido a que, en general, es muy eficiente. Si el valor inicial de la raíz es x_i , entonces se puede extender una tangente desde el punto $(x_i, f(x_i))$. El punto donde esta tangente cruza al eje x representa una aproximación mejorada a la raíz.

El método de Newton-Raphson se puede derivar geométicamente (una forma de hacerlo es mediante el uso de la serie de Taylor). Así, la primera derivada en x es equivalente a la pendiente:

$$f'(x_i) = \frac{f(x_i) - 0}{x_i - x_{i-1}}$$

que se puede reordenar para obtener:

$$x_{i+1} = x_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_i)}$$

a la que se conoce como fórmula de Newton-Raphson.

Al elaborar un programa para el método de Newton-Raphson se debe incluir una función definida por el usuario para calcular la derivada. Por otro lado también, se le deben incorporar los siguientes rasgos adicionales:

Si es posible, se debe incluir una rutina de graficación al programa.

Al final de los cálculos, la aproximación de la raíz siempre se debe sustituir en la función original para calcular en qué casos el resultado se acerca a cero. Esta prueba protege contra aquéllos casos donde se observa convergencia lenta u oscilatoria, la cual puede llevar a valores pequeños de error, mientras que la solución puede estar aún muy lejos de una raíz.

El programa debe incluir un límite máximo sobre el número permitido de iteraciones para estar prevenidos contra las oscilaciones y la convergencia lenta, o las soluciones divergentes persistirán interminablemente.

A continuación se presenta el programa empleado para el método de Newton-Raphson aplicado a la solución de las ecuaciones III 17 y III 18 en GWBASIC:

```

10 REM NEWRAP
20 CLS
30 T1 = 870
40 INPUT "VALOR INICIAL DE LA FRACCION MOL DE SI (XS1) ";X
50 INPUT "VALOR DE EXACTITUD ACEPTADO";E
60 CLS
70 SCREEN 2
80 KEY OFF
90 FOR I=1 TO 33
100 LINE (98,(30+3.97*I))-(100,(30+3.97*I))
110 NEXT I
120 LOCATE 3,23 :PRINT "GRAFICA : TEMPERATURA vs X SI (equilibrio) "
130 LINE (100,30)-(100,169)
140 LINE(90,30)-(180,30)
150 LINE(90,169)-(100,169)
160 LOCATE 5,7 :PRINT 1200
170 LOCATE 9,3 :PRINT 1118
180 LOCATE 13,7 :PRINT 1036
190 LOCATE 17,8 :PRINT 954
200 LOCATE 21,8 :PRINT 870
210 LINE (100,169)-(579,169)
220 LINE (100,172)-(100,169)
230 LINE (209,172)-(209,169)
240 LINE (318,172)-(318,169)
250 LINE (427,172)-(427,169)
260 LINE (536,172)-(536,169)
270 LOCATE 12,2
280 PRINT "T(V)"
290 FOR I=1 TO 40
300 LINE ((100+10.9*I),172)-((100+10.9*I),169)
310 NEXT I
320 LOCATE 24,40
330 PRINT "451"
348 LOCATE 22,12
350 PRINT 0
360 LOCATE 22,39
370 PRINT 20
380 LOCATE 22,66
390 PRINT 40
400 LOCATE 22,53 :PRINT 30
410 LOCATE 22,25 :PRINT 18
420 REM CALCULO DE CONSTANTE DE EQUILIBRIO
430 F1=((1-X)^2)/(8.314*T1)*(-18833+7465*(1-2*X)-14930*X)
440 F2=((1-X)^2/8.314)*(-4.99+6.87*(1-2*X)-13.74*X)
470 F3=((1-X)^2/8.314)*(-4.99+6.87*(1-2*X)-13.74*X)
480 F4=((X)^2/8.314)*(-4.99+6.87*(1-2*X)+13.74*(1-X))
490 DF1=(-3.305*((1-X)^2))-(.24*(1-X))*(-4.99+6.87*(1-2*X)-13.74*X)
500 F5=((((X)^2)/(8.314*T1))*(-18833+7465*(1-2*X)+14930*(1-X))
510 DF5=(-3591.53*((1-X)^2)/T1)-(.24*(1-X)/T1)*(-18833+7465*(1-2*X)+14930*(1-X))
520 DF3=(-3591.53*((X)^2)/T1)+(.24*(X)/T1)*(-18833+7465*(1-2*X)+14930*(1-X))
530 DF4=(-3.305*((X)^2))+((.24*X))*(-4.99+6.87*(1-2*X)+13.74*(1-X))
540 D51=DF3-DF2
550 D41=DF3-DF4
560 S1=F1-F2
570 A1=F1-F3
580 S2=(-3.3059.763^2/T1)+(1.4506*LOG(T1))-((1.003973)*T1)-((9.165E-05)/(T1^2))
590 FA = 1+LOG(X)+S1-S2-A1-4*LOG(1-X)-LEF
600 SA=1/X-4*DA1*(4/(1-X)+3)*DS1
610 IF ABS(FA)=E THEN 650
620 B = X-FA/EA
630 X=B
640 GOTO 430
650 REM PRINT
660 Y1=(28.086/((1-X)+28.9815*X+28.086))*100
670 REM PRINT "X SI en equilibrio a": T1;" K es de": Y1
680 REM P1=((10-Y1)/30)*439+100
690 P1=((439/40)*Y1)+100
700 P2=((1200-T1)/350)*139+30
710 PSET (P1,P2),7
720 T1-T1+3
730 IF TIC1200 THEN 750
740 GOTO 430
750 IF TRKYS="" THEN 730
760 END

```

Dicho programa se aplica para la resolución del caso (1) Para resolver el caso (2) sólo basta modificar la línea 580, cambiando la expresión de $\ln k$ a C' del caso (1) por su correspondiente del caso (2)

BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS.

- Chapra, S. G., Canale, R. P. *Métodos numéricos para ingenieros*. McGraw-Hill. México (1991).
- Choh, T., Oki, T. *Materials Science and Technology*. Vol. 3, 378-385. May 1987.
- Delannay, F., Froyen, L., Deruytere, A. *Journal of Materials Science*. 22, 1-16 (1987).
- Eustathopoulos, N. et al. *Journal of Materials Science*. 24, 1109-1116 (1989).
- Eustathopoulos, N., Chatain, D., Coudurier, L. *Material Science and Engineering*. A135, 83-88 (1991).
- Fernández del Castillo, J. *Tesis: Recopilación de métodos para la estimación de la tensión superficial*. UNAM. México (1970).
- García-Cordovilla, A., Louis, E., Pamies, A. *Journal of Materials Science*. 21, 2787-2792 (1986).
- Iseki, T., Kameda, T., Maruyama, T. *Journal of Materials Science*. 19, 1692-1698 (1984).
- Jin, I., Lloyd, D. J. *Control of Interfacial Chemical Reaction in Alumina Reinforced Aluminum Matrix Composites*. Second International Conference on Cast Metal Matrix Composites. University of Alabama. AFS. USA (1993).
- Kubaschewski, O., Alcock, C. B. *Metallurgical Thermochemistry*. Pergamon Press. Oxford-UK (1979).
- Laurent, V., Chatain, D., Eustathopoulos, N. *Journal of Materials Science*. 22, 244-250 (1987).
- Lin, R. Y., Kannikeswaran, K. *Interfacial Reaction Kinetics of Al/SiC Composite During Casting* en Interfaces in Metal-Ceramics Composites. The Minerals, Metals & Materials Soc. USA (1989).

- Liu, Y. L., Kindl, B. *Scripta Metallurgica et Materialia*. Vol. 27, 1367-1372, USA (1992)
- Lupis, C. H. P. *Chemical Thermodynamics of Materials*. North Holland, New York, 1983
- Murray, J. I. *Thermodynamic Factors in the Extension of Solid Solubility in Al-Based Alloys Alloy Phase Diagrams*. Ed. L. H. Bennet et al. Elsevier, N. Holland, New York, 1983
- Oden, L. L., McCune, R. A. *Metallurgical Transactions A*. Vol. 18A, 2005-2014, December 1987.
- Oh, S. Y., Cornie, J. A., Russell, K. C. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 8 (7-8), 912-936, USA (1987).
- Oh, S. Y., Cornie, J. A., Russell, K. C. *Metallurgical Transactions A*. Vol. 20A, 533-541, March 1989
- Ramírez, M. A., González, C. et al. *Análisis termodinámico de la disolución de SiC durante la manufactura de compósitos por métodos de fundición directa: Efecto de la temperatura y el contenido de Si sobre la estabilidad de SiC en compósitos base Al-Si*. Memorias del VIII Coloquio Anual de Termodinámica. CINVESTAV IPN, México, D.F. (1992).
- Ray, S. *Journal of Materials Science*. 28, 5397-5413 (1993).
- Shimoji, M. *Liquid Metals*. Academic Press, London-UK (1977).
- Salvo, L., Esperance, G. L., Suéry, M., Legoux, J.G. *Materials Science and Engineering* A177, 173-183, USA (1994).
- Simensen, C. J. *Metallurgical Transactions A*. Vol. 20A, 191, January 1989.
- Skibo, M., Morris, P. L., Lloyd, D. J. *Structure and Properties of Liquid Metal Processed SiC Reinforced Aluminum*.
- Suganuma, K. *Mechanical Properties of Metallic Composites*. Marcel Dekker, Inc. 705-738, Japan (1994).

-Tiwari, B. L. *Thermodynamic Properties of Al-base and Cu-base Alloys* ASM Handbook Vol 15 Casting ASM Ohio-USA 55-60 (1988)

-Torralba, M. *Fisicoquímica de superficies y sistemas dispersos* Urmo España (1973)

-Upadhyaya, G. S. y Dube, R. A. *Problems in Metallurgical Thermodynamics and Kinetics* Pergamon Press. London-UK (1977)

-Yuanchang, G., Changzhen, W., Hualong, Y. *Metallurgical Transactions B*. Vol. 21B. 537-541 y 543-547. June 1990.