

4
Lej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

FACULTAD DE QUÍMICA.

SUSTITUCIÓN DE Mg POR Sr COMO AGENTE HUMECTANTE EN
COMPÓSITOS DEL SISTEMA Al-7%Si/10%vol.SiCp.

TESIS MANCOMUNADA.

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTAN

JUAN IGNACIO MACIAS HERNÁNDEZ
MARÍA EVA MARTÍNEZ PERDOMO



EXÁMENES PROFESIONALES
FRC. DE QUÍMICA

270250

MÉXICO, D.F.

1999.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Prof. Atlatenco Tlapanco Eusebio Candido.

Vocal: Prof. García Hinojosa José Alejandro.

Secretario: Prof. Aramburo Pérez Gerardo.

1er. Suplente: Prof. García Galán Sergio.

2do. Suplente: Prof. Amaro Villeda Adrian Manuel.

Sitio donde se desarrollo el tema:

**Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica.
Facultad de Química.
Cd. Universitaria, D. F.**

Asesor del tema: José Alejandro García Hinojosa.



Sustentantes: Juan Ignacio Macias Hernández.



María Eva Martínez Perdomo.



Señor, enséñame a ser generoso,
a dar sin calcular,
a devolver bien por mal,
a servir sin esperar recompensa,
a acercarme al que menos me agrada,
a hacer el bien al que nada puede retribuirme,
a amar siempre gratuitamente,
a trabajar sin preocuparme del reposo.

Y, al no tener otra cosa que dar,
a donarme en todo y cada vez más
a aquel que necesita de mí
esperando sólo de Ti
la recompensa.

O mejor, esperando que Tú Mismo
seas mi recompensa.

Amén.

ÍNDICE

	Pág.
Prólogo.	3
Introducción.	4
Capítulo I. Fundamentos y Antecedentes.	
1.1. Generalidades.	5
1.2. Definición de un material compuesto	6
1.3. Mecanismos de humectabilidad.	8
1.4. Medición de la humectabilidad.	9
1.5. Métodos para mejorar la humectabilidad.	11
1.6. Interacciones metal cerámico.	13
1.7. Efecto del Mg en aleaciones Al-Si.	16
1.8. Efecto del Sr en aleaciones Al-Si.	17
1.9. Efecto del Mg en aleaciones Al-Si/10%SiCp.	24
1.10. Efecto del Sr en aleaciones Al-Si/10%SiCp.	30
Capítulo II. Desarrollo Experimental.	
2.1. Diseño del experimento.	31
2.2. Materiales y Equipo.	31
2.3. Proceso de fabricación para aleaciones monolíticas.	33
2.4. Proceso de fabricación para compósitos.	33
2.5. Técnicas de evaluación.	34
Capítulo III. Resultados.	
3.1. Resultados de las aleaciones monolíticas:	
a) Microestructurales.	36
b) Cuantificación.	43
3.2. Resultados de los compósitos:	
a) Microestructurales.	44
b) Cuantificación.	44
Capítulo IV. Análisis de Resultados.	52
Capítulo V. Conclusiones.	55
Sugerencias.	56
Bibliografía.	57

	Pág.
Anexo I.	59
Anexo II.	60
Anexo III.	61
Anexo IV.	62
Anexo V.	65

PRÓLOGO

En las últimas décadas los investigadores se han enfocado al estudio de materiales con características y/o propiedades superiores, de mejor calidad y a un menor costo que sustituyan a los materiales convencionales empleados actualmente.

Entre los materiales que se han desarrollado se encuentran los materiales compósitos de matriz metálica; que son la combinación de dos o más materiales, uno metálico (matriz) y un cerámico (reforzante) con propiedades diferentes y que al combinarlos se obtienen materiales con propiedades superiores a las de los componentes utilizados (matriz); por ejemplo: alta resistencia al desgaste, bajo coeficiente térmico de expansión, propiedades para condiciones a alta temperatura, alta resistencia tensil, etc. Debido a esto tienen gran potencial de aplicación en la industria automotriz, aeronáutica, militar, de la construcción, espacial y en la fabricación de componentes deportivos.

Dentro de estos materiales se encuentran las aleaciones ligeras base Al, Mg y Ti; las de Al son cada vez más utilizadas en la industria debido a sus propiedades (mecánicas, químicas y físicas).

El desarrollo de los compósitos obtenidos por procesos de fundición (método del Vórtice) involucra los procesos de fusión, colada y solidificación; condiciones que tienen una fuerte influencia sobre la estructura y calidad de estos materiales.

En este trabajo se desea evaluar el efecto que tiene el Mg y el Sr sobre la humectabilidad entre la matriz y el refuerzo.

INTRODUCCIÓN

El objetivo de este trabajo fue:

- **Evaluar el efecto del Mg y el Sr sobre las características microestructurales de la matriz y la incorporación del SiC y decidir la posible sustitución del Mg por Sr como agente humectante.**

En el capítulo I, se presenta la información más relevante del tema, en el cual se muestran los principales problemas que se tienen al fabricar este tipo de compuestos y los métodos que se han estudiado para resolverlos. También se muestra toda la información relacionada con el efecto que tiene el Mg y el Sr en las matrices monolíticas y compósitos, así como los niveles recomendados a utilizar.

En el capítulo II, desarrollo experimental se describen las etapas que conforman este capítulo. Primero se menciona en que consiste el diseño experimental y los materiales que se emplearon; después se explica en que consiste y como se llevó a cabo la fabricación tanto de las aleaciones monolíticas como de los compósitos, y por último se describen las técnicas de evaluación utilizadas.

En el capítulo III, se presentan los resultados obtenidos a partir de las evaluaciones microestructurales efectuadas a las aleaciones sin reforzar y a los compósitos bajo las diferentes condiciones de fabricación.

En el capítulo IV se muestra el análisis y discusión de resultados.

En el capítulo V se presentan las conclusiones obtenidas de dicho trabajo.

Finalmente se hacen algunas sugerencias sobre el trabajo que se pueden llevar a cabo en un futuro para complementar los estudios realizados.

CAPITULO I:

FUNDAMENTOS Y ANTECEDENTES:

1.1 Generalidades.

Una de las más recientes áreas de investigación y desarrollo en materiales es el de compósitos de matriz metálica (MMCs), mismos que son la combinación de dos o más materiales, generalmente uno metálico y un cerámico, los cuáles tienen propiedades atractivas como: alta resistencia al desgaste, bajo coeficiente térmico de expansión, propiedades para condiciones a altas temperaturas, alta resistencia tensil, debido a esto tienen gran potencial de aplicación en la industria automotriz, aeronáutica, militar, de la construcción, espacial y en la fabricación de componentes deportivos. (Jeong, H. et al, 1994)

El desarrollo de los compósitos obtenidos por procesos de fundición involucra los procesos de fusión, colada y solidificación, condiciones que tienen una fuerte influencia sobre la estructura y calidad de estos materiales.

Una de los problemas que se presentan en la fabricación de un material compuesto por medios directos de fundición es la falta de humectabilidad de las partículas cerámicas por el metal líquido, para ello es necesario establecer estudios termodinámicos sobre la tensión interfacial cerámico-matriz metálica, evitar la excesiva reactividad química que puede originar la formación de productos en la interfase, que degradan las propiedades del metal, por ejemplo: (Salvo, L. et al, 1991)



Para contrarrestar estos problemas, existen métodos para mejorar la humectabilidad:

- Aplicar un tratamiento superficial al reforzante (oxidación),
- Aplicar un recubrimiento de la partícula, y/o
- Modificar de las condiciones de humectación matriz-cerámico por la adición de elementos aleantes a la matriz (Mg, Sr, Ce, Bi, Pb, La, Zr, Ti, Zn, Cu, etc.) (Sukumaran, K. et al, 1995).

Otro problema es la diferencia de densidades entre la matriz y el cerámico, lo que puede causar segregación por flotación o asentamiento de éste, dando como consecuencia una mala distribución e incorporación y por lo tanto sus propiedades mecánicas heterogéneas.

La manifestación de una baja humectabilidad de un reforzante por el metal líquido, se explica en base a la fuerza de repulsión ejercida entre el cerámico y el metal líquido, este fenómeno se debe a que hay un incremento en la energía superficial resultante de la combinación de ambas fases.

Debido a que los mejores cerámicos poseen una baja humectabilidad, su incorporación se puede facilitar induciendo mejores condiciones de humectabilidad, o por el uso de vigorosas condiciones de agitación mecánica y la introducción de partículas pequeñas.

Las técnicas que han sido desarrolladas para mejorar la humectabilidad se basan en los siguientes principios: (Pai, B.C. et al, 1995)

- Incrementar la energía superficial de los sólidos dispersos (γ_s).
- Disminuyendo la tensión superficial de la matriz líquida (γ_l).
- Disminuyendo la energía interfacial sólido-líquido de la interfase matriz-reforzante (γ_{ls}).

El fenómeno de capilaridad gobierna en gran medida la incorporación del reforzante dentro de la matriz, esto puede analizarse desde enfoques termodinámicos, mecanísticos y química de superficies.

Otro punto importante son los fenómenos que suceden durante la solidificación del compuesto una vez que el reforzante ha sido integrado en la matriz, entre los cuales se encuentra la nucleación y el crecimiento de la matriz, rechazo o captura de las partículas, los posibles efectos de segregación química y del reforzante, así como los probables cambios en la microestructura provocados por la presencia del reforzante.

1.2. Definición de material compuesto y sus características.

Los materiales compósitos son una de las principales innovaciones desarrolladas en los últimos 30 años, entre las que se encuentran los compósitos de matriz metálica base Al, las cuales pueden ser reforzadas tanto con fibras, hojuelas o partículas y fabricados por fundición por ser la ruta más económica.

En general, un material compuesto de matriz metálica, es la mezcla de un material de matriz ligera, suave y muy dúctil (como el Al), en el cual se embebe un segundo material duro, resistente al desgaste y a la abrasión, con alta estabilidad térmica, pero a su vez frágil como son los cerámicos (SiO_2 , ZrO, Al_2O_3 , etc.) o pueden ser autolubricantes como son el grafito o la mica.

Los principales problemas asociados con la fabricación de MMCs son: (Ibrahim, Y.A. et al, 1991)

- a) Daño al refuerzo (partículas, fibras u hojuelas).
- b) Microestructura no uniforme.
- c) Abundantes reacciones interfaciales que pueden ser evitados con reforzantes discontinuos.
- d) Otras.

Existen criterios para seleccionar el cerámico reforzante, como son:

- a) Módulo elástico.
- b) Resistencia tensil.
- c) Densidad.
- d) Temperatura de fusión.
- e) Estabilidad térmica.
- f) Coeficiente térmico de expansión.
- g) Tamaño.
- h) Forma.
- i) Compatibilidad con la matriz metálica.
- j) Costo.

Debido a lo anterior los cerámicos reforzantes más empleados son: Al_2O_3 , AlN , B_4C , C , SiC , Si_3N_4 , TiB_2 , ZrC , ZrO_2 , etc. (Ibrahim, Y.A. et al, 1991); por lo que la principal función del agente reforzante es distribuir las cargas externas sobre la matriz; las partículas reforzantes modifican la morfología y distribución de las segundas fases, esta modificación depende del % en volumen de las partículas adicionadas.

La eficiencia estructural en los MMCs es función de la densidad y la resistencia tensil de la matriz reforzada, la estabilidad y compatibilidad del reforzante con el metal son importantes sólo para su aplicación y fabricación del compuesto. Esta combinación hace que el nuevo material adquiera propiedades definidas por las características particulares de cada componente; en general son:

- a) Excelente estabilidad térmica.
- b) Buena resistencia al desgaste y a la abrasión.
- c) Buena ductilidad y tenacidad.
- d) Elevada dureza.
- e) Excelente módulo de rigidez.

f) Aceptable resistencia a la tensión y cedencia.

Esto significa que las propiedades del compuesto son superiores a las del metal base; estas propiedades dependen de las características del agente reforzante como son:

a) Forma.

b) Tamaño.

c) Cantidad.

Y adicionalmente la composición química de la matriz.

1.3 Mecanismos de humectación.

Cuando se analiza el fenómeno de introducir partículas a través de un flujo para suspenderlas en un baño metálico, se considera que la partícula es encapsulada dentro de una burbuja cuando se transfiere al metal, sólo si la partícula está en contacto con el metal (por reemplazamiento de la interfase sólido-líquido y gas-líquido, por una interfase equivalente sólido-líquido) y la transferencia es energéticamente favorable.

Durante la transferencia el cambio de energía total en el sistema es:

$$\sum \Delta E_i = \Delta E_i \quad (2)$$

$$E_{sup} = \pi R^2 \lambda_{lg} [2(1 - \cos \omega) \cos \theta + \sin^2 \omega] \quad (3)$$

$$E_p = -\frac{4}{3} R^3 \rho_p (1 - \cos \omega) \quad (4)$$

$$E_{boy} = -\frac{\pi R^2}{48 \rho_l g} (-3 \cos \omega + 8 \cos 3\omega + 12 \cos 2\omega - 72 \cos \omega + 55) \quad (5)$$

donde: E_i son las contribuciones de energía superficial (E_{sup}), energía cinética (E_c), energía potencias (E_p) y energía térmica (E_t), despreciando los efectos cinéticos y térmicos y considerando que el tamaño de partícula es grande y la interfase gas-líquido es planar, las contribuciones de energía durante la transferencia de una esfera de radio R al líquido, con un ángulo de contacto ω , está dada por: (García, H.A. et al, 1994)

donde: λ es la tensión superficial, θ es la densidad, ω es el ángulo de contacto, E_{boy} es la energía boyante y g es la aceleración de la gravedad.

1.4 Medición de la humectabilidad.

Generalmente se utilizan métodos experimentales convencionales, como es la técnica de la gota, la cuál consiste en medir el ángulo de contacto cuando una gota de metal líquido se coloca en una superficie plana hecha de material cerámico reforzante (Figura 1.4.1.)

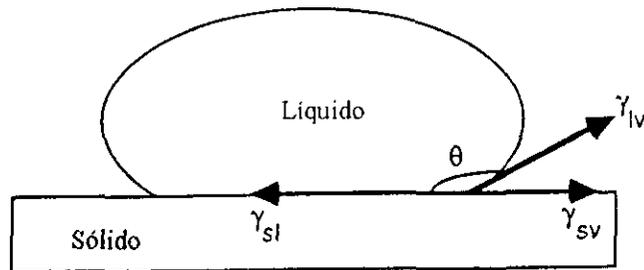


Figura 1.4.1. Diagrama esquemático de una gota de metal líquido en una superficie sólida, mostrando las fuerzas interfaciales y el ángulo de humectabilidad. (Oh, S. Y. et al, 1987)

El ángulo θ es característico de la humectabilidad del sólido por el líquido. La relación entre el ángulo de humectabilidad y la energía superficial en equilibrio es:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{lv} \cos \theta + \gamma_{sl} \quad (6)$$

donde: γ_{sv} es la energía superficial del sólido
 γ_{sl} es la energía interfacial sólido líquido
 γ_{lv} es la energía superficial del líquido
 θ es el ángulo de humectación

Entonces, la humectabilidad se alcanza cuando $\theta < 90^\circ$ (es decir, cuando $\gamma_{sv} > \gamma_{sl}$) o bien cuando la fuerza que induce la humectabilidad, D_f , excede la energía interfacial del líquido (es decir, $D_f > \gamma_{lv}$). El valor de D_f depende de la tensión superficial del líquido y de la tensión en la interfase líquido-sólido, el cuál a su vez es influido por las características superficiales, las reacciones interfaciales, el calor de formación, la concentración del electrón de valencia, la temperatura y el tiempo.

La humectabilidad medida por esta técnica depende de:

1. La presencia de partículas de óxido en la gota, las cuales afectan el contacto líquido-sólido disminuyendo la humectabilidad, además tiene la influencia de elementos aleantes y la temperatura que afectan directamente el grado de oxidación y por lo tanto el ángulo de contacto.

2. El ángulo de contacto depende del tiempo, esto se atribuye a las probables reacciones químicas que ocurren en la interfase sustrato-metal, la cual además necesita de cierto tiempo para romper la capa superficial de óxido, antes de alcanzar el contacto real con el sustrato.

Algunos factores adicionales que deben considerarse son: la rugosidad superficial del sustrato, así como la naturaleza química.

La humectabilidad es óptima entre el metal y el refuerzo cuando el esfuerzo de unión interfacial excede la tensión superficial del líquido.

La humectabilidad es difícilmente alcanzada en los sistemas metal-cerámico como resultado de la alta tensión superficial asociada al metal líquido. Por ejemplo, en la literatura se encontró reportado (Sennosuke, T., Osamu, K., 1996) que la humectabilidad para C, SiC, B₄C y Al₂O₃ en Al y sus aleaciones es pobre por debajo de 950°C, no obstante la humectabilidad puede ser apropiada en estos sistemas promoviendo un decremento en el ángulo de contacto mediante:

- a) Incremento en la energía superficial del sólido.
- b) Disminuyendo la energía interfacial sólido-líquido.
- c) Disminuyendo la tensión superficial del metal líquido.

En la práctica (Ibrahim, I.A., et al, 1991) esto puede ser alcanzado:

- a) Aplicando una capa metálica a las partículas cerámicas.
- b) Aleaciones de matriz metálica con materiales reactivos.*
- c) Tratamiento térmico a las partículas cerámicas.

*De este tema se hablará con más detalle posteriormente.

1.5 Métodos para mejorar la humectabilidad líquido-cerámico.

Basándose en los datos de ángulo de contacto, se ha determinado que ocurre humectación espontánea del cerámico por el metal líquido, promovido en cierto grado por la reactividad con el sustrato o por la reducción en la estabilidad de la capa de óxido del metal líquido. De acuerdo con esto se han realizado trabajos para mejorar la compatibilidad física y química en relación con la humectabilidad refuerzo-matriz. Estos trabajos se clasifican en tres categorías: (Ibrahim, I.A. et al, 1991)

- a) Aplicando una capa metálica a las partículas cerámicas.
- b) Modificación de la matriz con elementos aleantes.
- c) Tratamiento térmico a las partículas cerámicas.

La energía superficial del reforzante dada por σ_s , puede ser incrementada cambiando la naturaleza química de la atmósfera antes de la infiltración. También se han publicado resultados positivos de la técnica de tratamiento térmico superficial a los refuerzos de Al_2O_3 , SiC y grafito en partículas, con lo cual se promueve su incorporación dentro del aluminio líquido. Este fenómeno se atribuye a la desorción de las especies gaseosas de la superficie del reforzante durante el tratamiento térmico; es decir, en presencia de oxígeno, los metales con alta energía libre de formación de óxidos forman óxidos estables (SiO_2 , MgO), los cuales actúan como barreras para la libre difusión, disminuyendo el nivel de interacción en la interfase. La humectabilidad proporcionada por los óxidos es pobre, a menos que a cierta temperatura el óxido pueda ser penetrado por el metal líquido mejorando la humectabilidad.

La alta afinidad del Al por el oxígeno hace que el control de la atmósfera sea muy importante en los experimentos para medir la humectabilidad. La energía libre de formación del Al_2O_3 es tan alta que la formación del óxido de aluminio en la aleación no puede ser alcanzada sin un tratamiento especial.

La aplicación de capas de Ni y Cu a las partículas cerámicas reducen la energía superficial total de las partículas debido a que altera la naturaleza de la interfase metal-cerámico pasando a metal-metal. Por lo que la humectabilidad es alcanzada por efecto de una fuerte interacción entre la interfase de la matriz y el refuerzo.

La adición de elementos aleantes tienen un sensible efecto sobre el ángulo de humectación, lo que favorece la fácil incorporación de muchos reforzantes. La adición efectiva de los elementos aleantes cae dentro de dos grupos:

Adiciones que promueven la reacción entre el refuerzo y la matriz, tal es el caso de Li en Al para fibras Al_2O_3 , Li y Mg para SiC en Al para partículas y fibras, Si en Al para humectar partículas de grafito. Su efecto se refiere a que promueven la reactividad entre el metal y el sustrato disminuyendo indirectamente el ángulo de contacto.

Adiciones que no promueven la reacción con el reforzante, pero modifican las características de la capa superficial de óxido en la superficie del metal, tal es el caso de Mg en Al para la mayoría de los reforzantes o Li en Al. En este caso el efecto está correlacionado con el ángulo de contacto en el sentido de la transición de la temperatura en las regiones de humectabilidad a regiones de no humectabilidad son disminuidas por la adición de estos elementos aleantes, por ejemplo: Li, Mg y Ca en aluminio.

Cualquiera que sea el elemento aleante adicionado se induce la reacción interfacial matriz-cerámico o se modifica la capa de óxido, las reacciones entre el refuerzo y la matriz son generalmente indeseables ya que pueden disminuir la resistencia del refuerzo.

Por ejemplo, las adiciones de elementos reactivos como el Li, Mg, Ca, Ti, Sr y P a la matriz proporciona las siguientes características: (Pai, B. C., et al, 1995)

- a) Reducción de la tensión superficial del metal.
- b) Reducción de la energía interfacial sólido-líquido en el metal.
- c) Inducir la reacción química en la interfase.

En las aleaciones de Al, por ejemplo la humectabilidad de ciertos cerámicos se incrementa con las adiciones de los elementos que tienen alta afinidad con el oxígeno, como son los elementos del grupo I y II (i.e. Li y Mg). De este tema se hablará más a fondo posteriormente.

Un método diferente basado en los mismos principios es el de recubrir las fibras o las partículas; estos recubrimientos son ampliamente usados y se clasifican en dos categorías: (García, H.A., 1994)

Recubrimientos que son diseñados para reaccionar con la capa de óxido que forma el Al líquido, esto incluye recubrimientos con K_2TiF_6 . También se ha estudiado que el óxido de aluminio presente en la interfase tratado con TiB reacciona para formar una espinela en la interfase. En forma similar el MgO se ha utilizado como recubrimiento en el Al, el MgO activo en la superficie del refuerzo elimina la capa superficial del óxido de aluminio.

Estas dos categorías promueven la humectabilidad del refuerzo particularmente cuando la matriz es aluminio, en el cual los dos mecanismos participantes son:

- Reactividad con el metal.

- Eliminación de la capa superficial del óxido de aluminio.

Una buena humectabilidad es una condición esencial para la generación de una buena unión entre la fase sólida (cerámica) y la matriz metálica durante la fabricación del compuesto.

1.6. Interfaces metal-cerámico.

Puesto que la unión metal-cerámico son sistemas fuera del equilibrio, puede existir un gradiente de potencial químico en su interfase, la cuál provee de una fuerza de empuje para las reacciones interfaciales durante la fabricación o su uso a altas temperaturas. Muchos investigadores han sugerido que las reacciones interfaciales pueden promover la humectabilidad del metal-refuerzo.

Aunque la marcada estabilidad de las fases cerámicas en los sistemas metal-cerámico normalmente permite una modesta solubilidad mutua al igual que para pequeñas cantidades de disolución puede decrecer significativamente la energía interfacial sólido-líquido. La relación entre la adsorción y la temperatura, la energía superficial y la concentración de las soluciones diluidas está dada por la ecuación de Gibbs:

$$\Gamma_B = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln X_B} \quad (7)$$

donde Γ_B = concentración en exceso del soluto en la interfase.

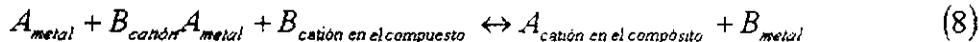
R = constante de los gases.

T = temperatura.

γ = energía superficial.

X_B = fracción mol del soluto.

Por lo que a mayor adsorción de soluto tiende a disminuir la energía superficial. Entre las reacciones químicas metal-cerámico que ocurren en la interfase, se tienen las de óxido-reducción (redox), que son las más comunes. La reacción redox puede expresarse como:



La reacción es reversible y esta gobernada por el cambio de energía total de reacción. La formación de cada compuesto como las espinelas sólo ocurre en la interfase metal-cerámico.

Dos tipos de interacciones ocurren en la interfase entre la fase líquida y sólida:

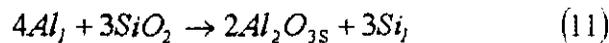
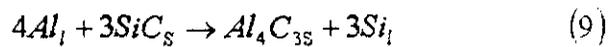
- 1) Físico.
- 2) Químico.

Las interacciones físicas determinan la humectabilidad en líquidos no reactivos como el agua y los compuestos orgánicos. Las interacciones químicas son dominantes en sistemas reactivos donde las fases líquidas tienen altas energías de superficie y proporcionan mayor energía de enlace.

El SiC es inestable en el metal líquido cuando la temperatura excede a los 1000K, por lo que los sistemas cerámico-metal son mucho más estables químicamente que los sistemas metal-metal.

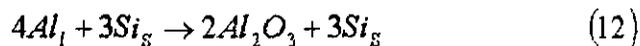
El análisis de las interfases SiC-Al_m y SiC-Si indica que no hay reacciones químicas apreciables (Ribes, H. et al, 1990), por lo que hay controversia sobre si hay reacciones químicas en la interfase SiC-Al_m.

La naturaleza de las reacciones químicas y los mecanismos involucrados son los siguientes: (Han, N., et al, 1992)



Viala, et al, reporta la existencia de una zona de reacción entre el SiC y la matriz, encontraron Al₄C₃ y Al₂O₃ en la interfase, así como un exceso de silicio en la aleación producto de la reacción, la cual es termodinámicamente imposible (reacción 9). La argumentación dada sobre el carburo formado es atribuida a la presencia de C libre en las fibras de SiC, resultando la formación transitoria del Al₄C₃.

Aunque otros autores atribuyen la formación del Al₄C₃ a la disociación del SiC rechazando Si a la matriz de acuerdo a la siguiente reacción: (Pai, B. C. et al, 1995)



Sin embargo, esta reacción tiende a reducirse por el alto contenido de Si en la matriz. La figura 1.6.1 muestra la cantidad mínima de Si requerida en la matriz para suprimir la reacción (12) en la interfase como función de la temperatura. (Pai, B.C., et al, 1995)

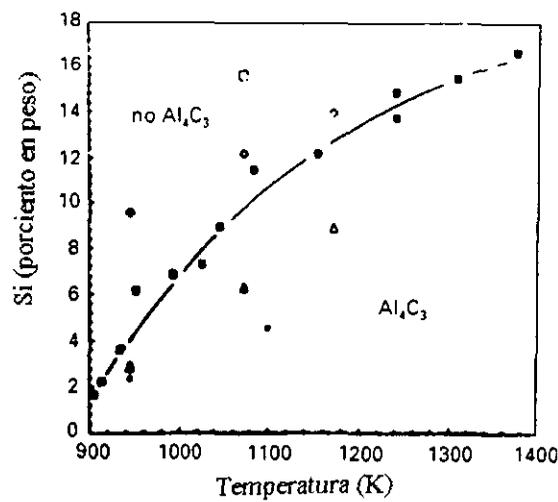
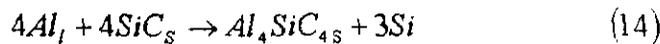
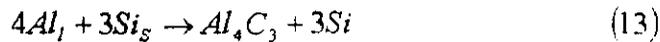


Figura 1.6.1. Niveles de Si requeridos en la matriz para prevenir la formación de Al_4C_3 en función de la temperatura. (Pai, B. C., et al 1995).

Se encontró que para los sistemas Al-SiC, las fases intermedias como son el Al_4C_3 y Al_4SiC_4 pueden formar tanto capas continuas como precipitados aislados.

El SiC reacciona con el Al líquido ($T > T_m$) de acuerdo con las siguientes reacciones:



El desarrollo adicional, ocurre en el caso de la reacción (13) por difusión en el estado sólido a través de la capa de Al_4C_3 ; en el caso de la reacción (14) ocurre por disolución del SiC en el Al líquido. Aunque el enlace entre el SiC y el Al_4C_3 aparentemente es bueno, la interfase Al_4C_3 -SiC es generalmente rugosa y puede propiciar regiones de esfuerzo localizado.

Al igual que otros autores Liu, et al, 1993 estudio las reacciones interfaciales de las fibras de SiC y la matriz de Al, sus resultados demostraron que hay una zona de reacción (Figura 1.6.2.), la cuál influye en el esfuerzo de fractura de las fibras de SiC y que la adición de Si retarda la velocidad de crecimiento de la zona de reacción.

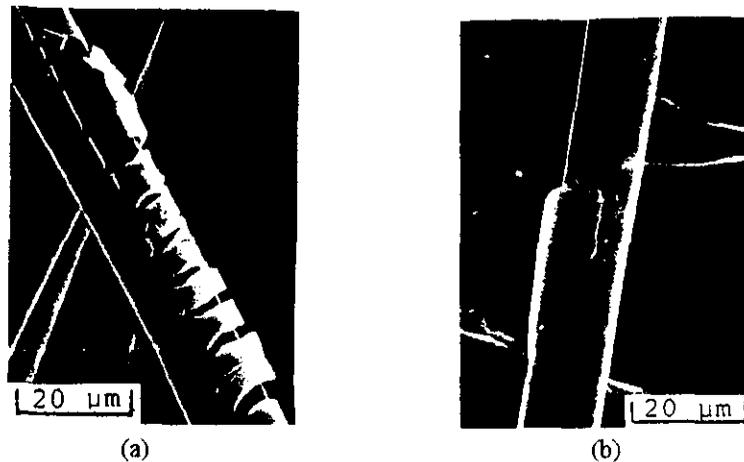


Figura 1.6.2. (a) Muestra la fractura sobre las fibras de SiC causado por el esfuerzo térmico en la interfase. (b) Muestra la fractura de la fibra de SiC enbebida en la matriz de Aluminio, ocasionada por la débil cohesión. (Liu, H., et al 1990).

Nutt y Carpenter, 1985 también han reportado la presencia de Al_2O_3 y MgO en la interfase SiC-Al, sin embargo, la reducción de Al_2O_3 en la interfase ha sido observada, con lo cual se considera que el Mg presente en solución sólida en la matriz reacciona con el Al_2O_3 para formar MgO , esto para un compuesto A 356-10%vol SiC.

Aparentemente hay un conflicto entre las conclusiones obtenidas sobre los productos de reacción en la interfase como es el caso del Al_4C_3 (Ribes, et al, 1990), debido a que no es identificable una zona de reacción en la interfase SiC-matriz por lo tanto el Al_4C_3 no puede formarse si la temperatura de fabricación no excede a los 750°C ; esta deducción no parece razonable ya que para la formación del Al_4C_3 se requiere una temperatura mayor a los 650°C y un exceso de Si en la matriz que incremente la temperatura de reacción cerca de los 800°C , así el Al_4C_3 no podría formarse en el compuesto. En una aleación que contiene más del 7% Si, la temperatura de reacción para la fabricación del compuesto es alrededor de 800°C , por lo tanto el Al_4C_3 si podría formarse por encima de esta temperatura. (Ver fig. 1.6.1).

Por lo tanto la humectabilidad del SiC en las aleaciones de Al se ve afectada por las reacciones en el Si del SiC y el metal, por lo que varias reacciones redox son termodinámicamente favorables y pueden formar Al_2O_3 , Al_2SiO_5 , $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ o MgAl_2O_4 con la reducción del SiO_2 . No sólo la termodinámica sino también la cinética de las reacciones interfaciales toma parte importante en la humectación.

1.7. Efecto del Mg en una aleación Al-Si.

Las aleaciones no modificadas presentan una fase eutéctica gruesa localizada entre las dendritas de Al, la adición de Mg en 0.008% cambia la estructura del eutéctico acicular a un eutéctico de placas finas cortas. Cuando los niveles de Mg se incrementan se produce la aleación A 356 (0.55% Mg) el eutéctico no modificado es laminar y fino más que el encontrado en una aleación A 356 convencional.

Cuando el contenido de Mg es aumentado hasta 0.65% se forma el compuesto intermetálico $\text{Al}_3\text{FeMg}_3\text{Si}_6$ el cual es muy difícil de disolver durante el tratamiento de solubilidad a 540°C . Los altos niveles de Fe (0.4%) producen la formación de Al_5FeSi y $\text{Al}_3\text{FeMg}_3\text{Si}_6$ intermetálicos los cuales no pueden ser cambiados por un tratamiento térmico.

Además el Mg es la base para mejorar la dureza y la resistencia por medio del tratamiento térmico en las aleaciones Al-Si y más comúnmente usado en aleaciones complejas que contienen Cu y Ni y otros elementos para el mismo propósito. La fase dura Mg_2Si muestra un

límite de solubilidad aproximadamente en 0.70% Mg además de que la composición común en las aleaciones Al-Si tiene un rango de Mg de 0.40-0.70%.

En las aleaciones Al-Mg, ampliamente usadas que requieren una superficie brillante y resistencia a la corrosión, con atractivas combinaciones de resistencia y ductilidad. La composición de Mg va de 4 a 10%; con 7% Mg la aleación es tratable térmicamente.

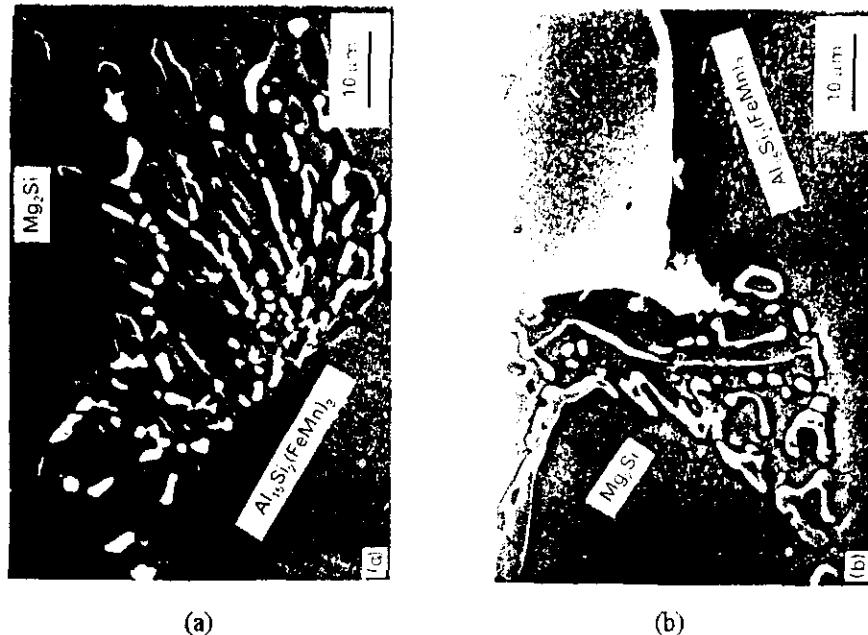


Fig. 1.7.1. Muestra las fases de una aleación Al-Si-Mg donde se observan los compuestos eutécticos Mg_2Si y $Al_{15}Si_2(FeMn)_3$.

1.8. Efecto del Sr en la matriz de una aleación Al-Si.

El Si eutéctico normalmente solidifica en forma acicular, por lo que se han encontrado varios elementos que modifican la estructura acicular del Si eutéctico, entre los cuales están el Na, K, Rb, Ce, La, Ca, Sr, Ba, Sb; pero pocos de ellos actúan para producir una estructura fina a partir de una acicular gruesa. El Si fibroso se puede producir mediante la adición de los elementos antes mencionados pero por el momento los más empleados son el Na, Sr y Sb a nivel industrial.

La proporción de Si acicular presente depende del gradiente de temperatura, de la velocidad de crecimiento y de la cantidad de Si en la aleación.

Las cantidades requeridas de cada elemento dependen un poco de la composición química de la aleación (a mayor cantidad de Si se requiere mayor cantidad de modificador), por ejemplo para una aleación con 7%Si (A356) con 0.002%Sr es suficiente para lograr una buena modificación, con 0.005 a 0.01%Na y con 0.1%Sb se obtienen buenos resultados.

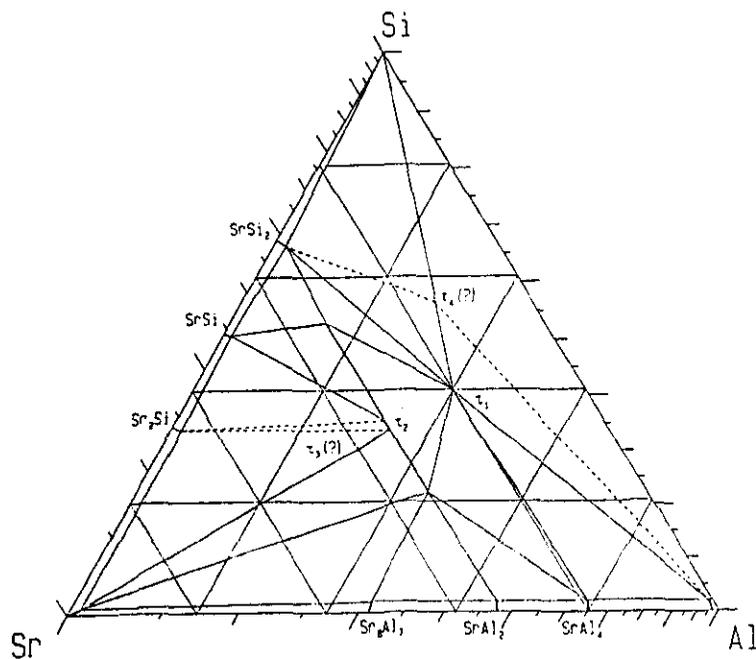


Fig. 1.8.1. Diagrama de fases Al-Si-Sr.

Debido a que el Sr es un elemento muy reactivo no se usa como elemento puro ya que reacciona rápidamente con el aire y con el vapor de agua formando SrO , SrO_2 , $\text{Sr}(\text{OH})_2$ y $(\text{CaSr})\text{NO}_3$, los cuales son insolubles en la aleación, por esta razón el Sr se adiciona en forma de aleación maestra; por ejemplo:

- Al-3.5%Sr
- Al-10%Sr
- Al-10%Sr-14%Si
- 90%Sr-10%Al

La manufactura de las aleaciones maestras se realiza con base al diagrama de fases (Fig. 1.8.2.) ya que se forman varios compuestos intermetálicos. Las aleaciones maestras que contienen menos del 45% Sr no reaccionan con el aire y no es necesario tomar precauciones para su empaquetamiento y almacenaje. Las aleaciones de 20 a 60% Sr tienen su punto de fusión por arriba de los 900°C (1173K) aunque son estables en presencia del aire no son muy prácticos. La aleación con 90%Sr-10%Al contiene algo de Sr elemental en su manufactura,

por consiguiente, algo reacciona con el aire, pero es menor la cantidad de lo que reaccionaría si se adicionará puro.

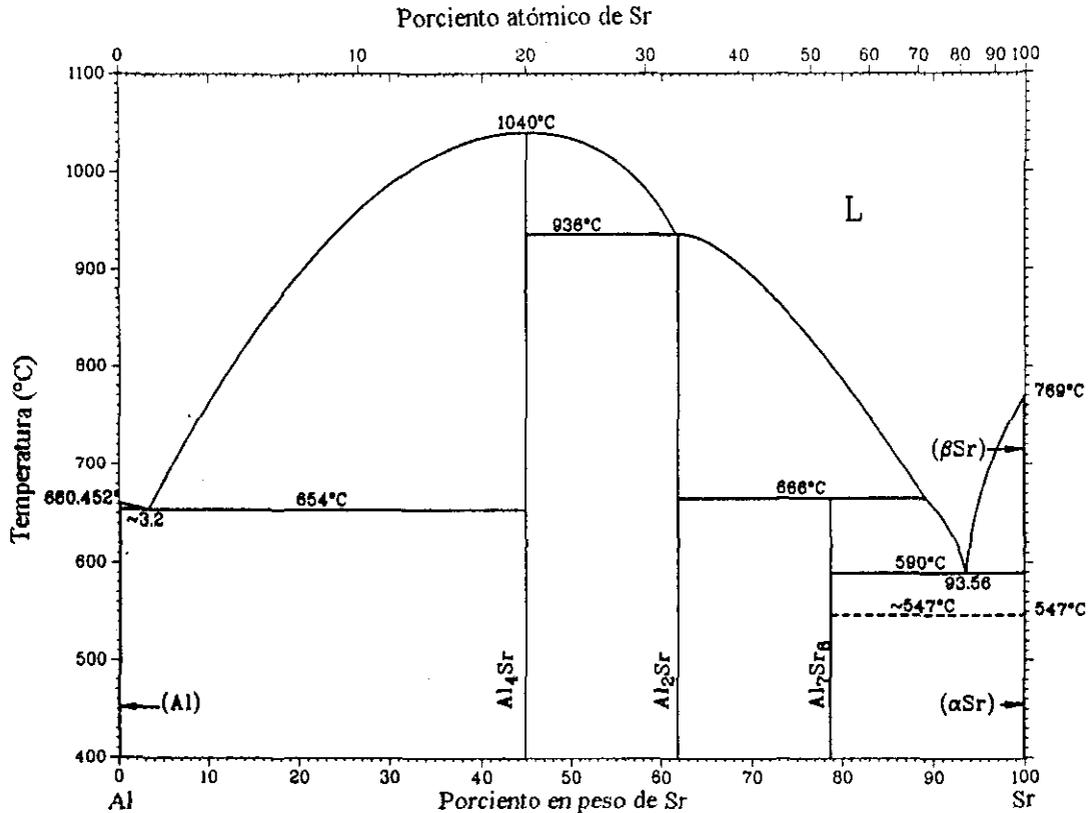


Figura 1.8.2. Diagrama de fases Al-Sr. (Alcock, C. B. and Itkin, V. P. 1989)

La disolución del Sr depende del contenido en la aleación maestra, para altos contenidos de Sr (90%Sr-10%Al), el Sr elemental reacciona con la aleación Al-Si produciendo compuestos intermetálicos, los cuáles no han sido completamente identificados, pero se cree que se forma el SrAl₂Si.

Para bajos niveles de Sr en la aleación maestra su disolución mejora al incrementarse la temperatura. Para la aleación Al-10%Sr se observa la formación de placas largas del intermetálico Al₄Sr y con la aleación Al-10%Sr-14%Si se observa la formación de partículas largas de Al₂Sr₂Si en la interfase Al-Si_{ext} por lo que el proceso de disolución involucra la formación de compuestos intermetálicos, los cuáles se van disolviendo gradualmente en el metal, y por consiguiente se tienen altas recuperaciones de Sr a altas temperaturas y es pobre la recuperación a bajas temperaturas. (Fig. 1.8.3.)

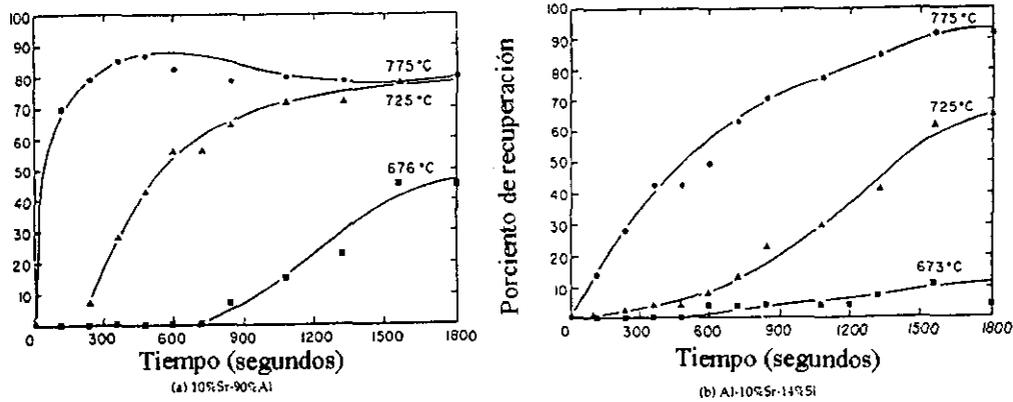


Figura 1.8.3. muestran la gráfica experimental de la recuperación de la aleación Al-10%Sr y Al-10%Sr-14%Si en una aleación A356. (Pekguleryuz, M. O. and Gruzlesky, J. E. 1989)

- Efecto en la microestructura:

El cambio de la microestructura del Si acicular a fibrosa depende de la cantidad de Na o Sr adicionado, ya que si no es el nivel requerido se puede obtener una estructura intermedia de Si (fibroso, laminar y acicular). La modificación con Sr es menos uniforme que con el Na.

El tipo de microestructura que se observa en una aleación hipoeutéctica depende del grado de modificación (ver Anexo I).

Las variables que determinan una buena modificación son:

- Tipo de modificador usado.
- Impurezas presentes en el metal.
- Cantidad de modificador adicionado.
- Velocidad de enfriamiento.
- Contenido de Si en la aleación.

Esta cinco variables interactúan de manera compleja por lo que es difícil predecir de manera exacta el tipo de microestructura que se obtiene.

El tipo de modificador (tanto Na como Sr) es capaz de modificar completamente la microestructura, sin embargo, el Na tiene un mayor poder modificador en menores concentraciones en comparación con el Sr.

La presencia de impurezas en el metal como el P dificulta la modificación, por lo que es necesario que la cantidad de este elemento en la aleación a modificar sea muy baja. El Sb reacciona con el Na y Sr en forma negativa, para modificar con Sb es necesario emplear cantidades para obtener una microestructura de clase 2 (laminar).

La velocidad de enfriamiento ayuda al proceso de modificación por lo que se recomiendan altas velocidades de enfriamiento, por esto en moldes permanentes se utilizan menores niveles de modificador.

El contenido de Si influye en la cantidad de modificador ha utilizar, por lo que a mayor cantidad de Si mayor cantidad de modificador.

- Sobremodificación:

Dos distintos fenómenos son asociados con una sobremodificación con Sr, tal es el caso de la estructura gruesa de Si y su transformación a un Si fibroso fino relacionados con las placas. Otra evidencia de la sobremodificación con Sr es la aparición de Sr en los compuestos intermetálicos como son Al_4SrSi (Fig. 1.8.4.). Es claro que ambos efectos reducen las propiedades de la aleación además de que los dos fenómenos pueden o no ocurrir *simultáneamente* para que ocurra la sobremodificación.

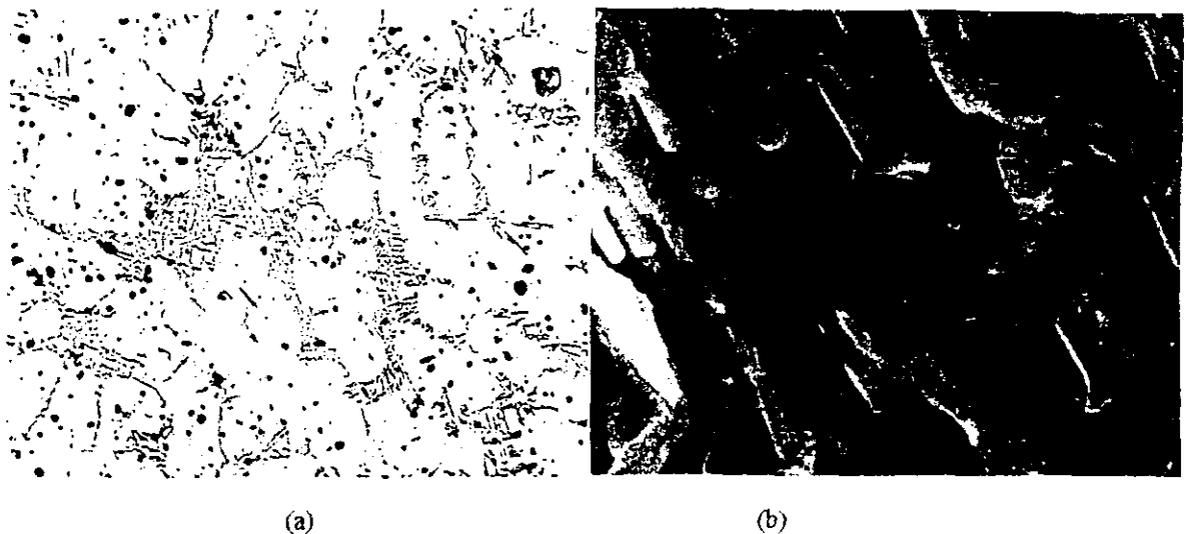


Figura 1.8.4. Aleación Al-7Si, (a) Micrografía óptica a 400x, (b) Micrografía por SEM a 2000x las cuales muestran microestructuras sobremodificadas. (Friendnksson, H., Millert, M., Lange, N. 1973)

De todos los modificadores comercialmente empleados el Na y el Sr están sujetos a disminuir su poder modificador con el tiempo, la disminución en el metal puede ocurrir por dos causas: que el modificador se evapore por alta presión o alta temperatura o que forme óxidos por su alta afinidad con el oxígeno. El mecanismo de disminución de Sr no puede ser por evaporación ya que su presión de vapor es de 10^{-3} atm a 730°C (903K), por lo que la pérdida de Sr se debe principalmente a oxidación ya que su óxido es más estable que el del Al ó Si.

- Modificación y porosidad:

Muchos fundidores asocian el proceso de modificación con el incremento de la porosidad. El tratamiento de modificación ya sea con Na o con Sr podría incrementar el contenido de hidrógeno en la aleación debido a uno o varios de los siguientes mecanismos:

- Adición directa de hidrógeno al metal junto con el modificador.
- Un incremento en la solubilidad del hidrógeno por la modificación.

En términos prácticos el tratamiento de modificación podría adicionar poco hidrógeno por lo que los mecanismos anteriormente mencionados no son la causa principal de la porosidad en las aleaciones.

En la fig. 1.8.6 se muestra la concentración de hidrógeno para una aleación A356 no desgasificada antes y después de la adición de 90%Sr-10%Al (aleación maestra); es evidente que no se incrementa la cantidad de hidrógeno.

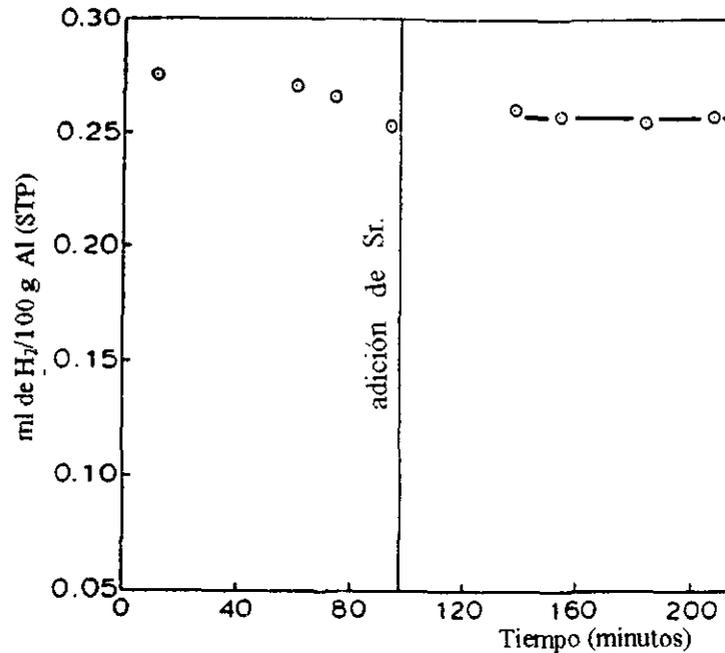


Figura 1.8.6. Gráfica de la cantidad de Hidrógeno antes y después de la adición de Estroncio en una aleación A356 no desgasificada a 710°C. (Gruzleski, S. E., Handiak, H. 1986).

En la tabla 1.8.1. se presentan resultados de varias mediciones realizadas antes y después de las adiciones de diversas aleaciones maestras. Las aleaciones a las cuales se les hicieron las adiciones fueron previamente desgasificadas; en ningún caso ocurre un incremento considerable de hidrógeno debido al regasificado durante la disolución del modificador. El metal desgasificado usualmente sigue el tratamiento con Sr, de aquí, que la cuestión sobre la

velocidad de regasificado sea importante. Muchos estudios realizados bajo condiciones sumamente controladas han demostrado que la regasificación no es afectada por la modificación con Sr.

Tabla 1.8.1.
Cambio en la concentración de Hidrógeno durante la adición de diferentes aleaciones maestras para una aleación A 356.

T _f (°C)	Modificador	% Sr		Nivel H ₂ (ml H ₂ /100 g Al)			Incremento de H ₂ después de la adición de Sr*.
		Antes	Después	Antes Desgasificado	Después Desgasificado	Después Adición	
700	A	0	0.021	0.28	0.17	0.20	0.03
750	A	0	0.019	0.29	0.21	0.26	0.03
700	B	0	0.012	0.25	0.18	0.20	0.02
750	B	0	0.017	0.32	0.20	0.22	0.02
700	C	0	0.021	0.26	0.16	0.21	0.05
750	C	0	0	0.30	0.21	0.22	0.01

*Medición con telegas después de 30 minutos de adicionado el Sr.

A: Al 3% Sr.

B: Al 10% Sr.

C: 90% Sr-10% Al.

Las fundiciones modificadas frecuentemente contienen porosidad interna, hay tres aspectos que deben cuidarse durante el tratamiento del metal:

- Control de hidrógeno gaseoso en el metal líquido.
- Enfriamiento y solidificación direccional.
- Diseño.

Cuando la desgasificación y la modificación son combinados, el nivel de porosidad disminuye y estos se encuentran dispersos. Así, después del tratamiento de modificación con Sr podría desgasificarse para reducir los niveles de hidrógeno y minimizar la regasificación.

- Propiedades de las aleaciones modificadas:

Las propiedades de las aleaciones Al-Si se ven afectadas por la microestructura; i.e. por los *microconstituyentes interdendríticos* como son segundas fases, intermetálicos, inclusiones y porosidad. El Si eutéctico sin modificar ya sea químicamente o térmicamente, presenta estructuras gruesas y poliédricas que consecuentemente exhiben unas pobres propiedades mecánicas. En consecuencia, las aplicaciones comerciales de las aleaciones Al-Si dependen principalmente de la morfología del Si eutéctico obtenido por una modificación en el metal antes de la producción de la fundición y por modificación térmica en el estado sólido.

Pero las propiedades tensiles se ven afectadas o dependen de varios factores, como son:

- Velocidad de solidificación.
- Tratamiento térmico.
- Modificación del eutéctico.
- Contenido de Mg.

El efecto que tiene el proceso de modificación sobre la microestructura influye directamente en las propiedades mecánicas. Las placas gruesas de Si de una estructura acicular no modificada actúa como un concentrador de esfuerzos internos, los cuales facilitan la fractura. Con la modificación de la estructura esta llega a ser fina y el Si es más redondeado lo cual contribuye a que el esfuerzo tensil se incremente al igual que su ductilidad.

Tabla 1.8.2.
Efectos del tratamiento de modificación en las propiedades tensiles de una aleación A 356.
(Bereovier, S. 1979)

Microestructura Si	UTS (MPa)	Elongación (%)
Acicular	180	7
Laminar	200	12-16
Fibroso	200	16

1.9. Efecto del Mg en un compuesto Al-7Si/SiCp.

Como ya se mencionó, las adiciones de elementos aleantes o reactivos mejoran la humectabilidad. Por ejemplo: Hf, Zr, Ti en matrices de Ni con AlN como reforzante; el P en aleaciones de Al con grafito como reforzante y Ti, Cr, Zr y Mg en aleaciones base Cu reforzadas con grafito (Pai, B.C., et al, 1995)

Sin embargo, en aleaciones de Al el principal agente humectante utilizado es el Mg, debido a que disminuye la energía interfacial y promueve las reacciones químicas sólido-líquido en la interfase. (Sukumaran, K., et al, 1995)

En la figura 1.9.1 se muestra el efecto del Mg como uno de los elementos más efectivos en promover la humectabilidad evaluada desde el punto de vista de ángulo de contacto.

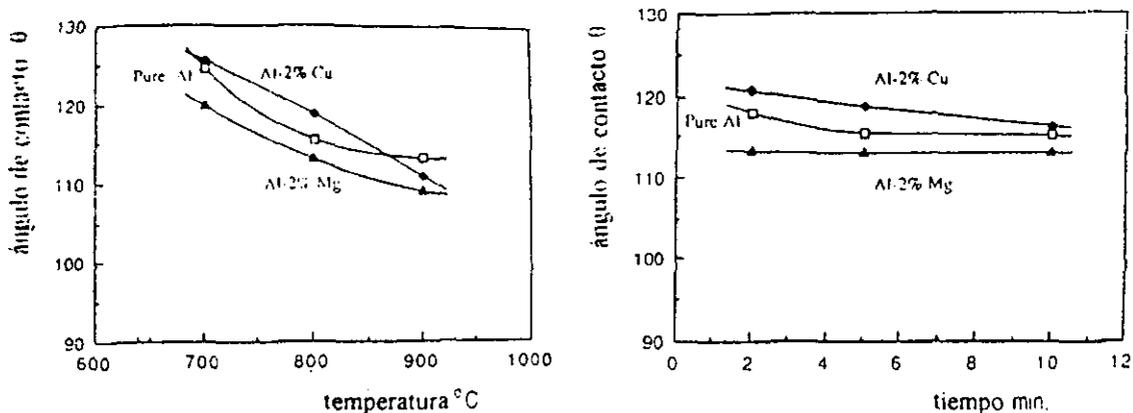


Fig. 1.9.1. (a) Variación del ángulo de contacto en función del tiempo para la aleación base Al/SiC con dos diferentes aleantes Cu y Mg a 800°C. (b) Variación del ángulo de contacto en función de la temperatura para una aleación base Al/SiC con dos diferentes aleantes Cu y Mg (Oh, S.Y., Cornie, J.A., Russell, K.C. 1987)

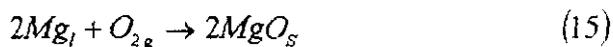
Se tienen argumentos basados en la ecuación de adsorción de Gibbs, que pequeñas adiciones de soluto pueden cambiar la energía superficial formando una capa monoatómica en la superficie libre del líquido o en la interfase sólido-líquido. Por lo tanto, la velocidad de reacción en la interfase metal-cerámico es alta; generando pequeñas cantidades de productos de reacción. Cuando el SiC se disuelve en el Al líquido la concentración de C cambia en el sentido opuesto a la del Al, sin embargo, la concentración de Si no cambia.

Por lo que la alta reactividad entre el Al y el Si no puede usarse para mejorar la humectabilidad del SiC por el metal, la razón es que la reducción del Si ocurre tan rápido y anterior a la humectación. (Asgeir, B. 1992)

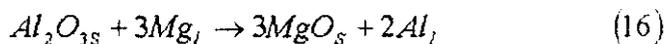
Además de las interfaces entre el SiC y matriz de Al, Mg-Al se han encontrado otro tipo de interfaces como son: la del SiC y el Si eutéctico, aquí los productos de reacción interfacial son óxidos amorfos que contienen Al y Si pero existe una marcada diferencia entre los productos de reacción en ambos casos, a parte de estas fases se forman precipitados largos de Mg_2Si que pueden encontrarse ocasionalmente. (Asgeir, B. 1992)

La marcada diferencia entre la intercara matriz-SiC y Si-SiC pueden proporcionar información sobre las condiciones de humectabilidad y solidificación del material. Como el Si eutéctico se forma en los últimos restos de líquido, las observaciones sugieren una posible solidificación sucesiva. Algo de Mg difunde para la superficie de SiC y reacciona con el Al y Si para formar cristales de espinelas. Estas espinelas llegan a humectarse con el metal y propiciar la solidificación (nucleación). La otra superficie de Si es reducida por el Al y el Al_2O_3 amorfo y aluminosilicatos se forman. Estas nuevas áreas no son fácilmente humectadas por el metal y acaban formándose interfases con lo último que solidifica del metal. (Asgeir, B. 1992)

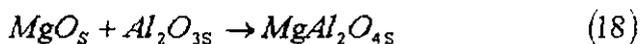
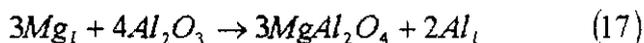
En algunos casos el Mg puede actuar como un poderoso agente humectante, esto implica la formación de MgO dependiendo de la concentración de oxígeno.



El Al tiene la tendencia a formar Al₂O₃ en presencia de oxígeno, en las aleaciones Al-Mg, el Mg tiene la tendencia a reducir al Al₂O₃ y formar MgO.



La estabilidad de los óxidos de Al y Mg dependen de la temperatura y de la concentración de Mg. De acuerdo con esto a concentraciones bajas de Mg (0.02%) el Al₂O₃ es inestable formándose MgAl₂O₄ y a concentraciones altas de Mg (>0.6%) se forma MgO.

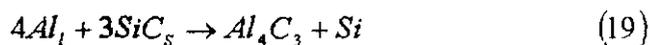


EL Mg también puede formar compuestos intermetálicos, dependiendo de la termodinámica y cinética del sistema bajo estudio.

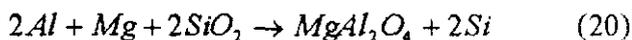
La presencia de Mg en la matriz de Al durante la fabricación del compósito no sólo fortalece a la matriz, sino que también disminuye el contenido de oxígeno en la superficie.

Debido a la presencia del SiO₂, el cuál reacciona con el Mg presente en la matriz formando MgAl₂O₄, (cristales discontinuos); la formación del SiO₂ es muy rápida en comparación con la del MgAl₂O₄. Con el incremento en el contenido de Mg, el MgO se forma en ciertas regiones, con los altos contenidos de SiO₂ y la presencia de los cristales de MgAl₂O₄ se forma la fase Mg₂Si en la interfase de la matriz Al-1%Mg, si el contenido de Mg llega a incrementarse estos cristales tienden a ser más gruesos. También se ha observado que el MgAl₂O₄ no es continuo sobre la superficie del SiC y que en las regiones el Al líquido puede llegar directamente a estar en contacto con la superficie del SiC y formar Si y Al₄C₃; sin embargo, en estas regiones cuando la concentración de Si excede a la concentración de equilibrio, la reacción cesa.

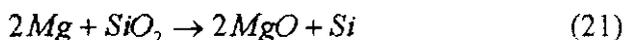
Reacción de disolución del cerámico (Sukumaran, K., et, al, 1995):



La reacción del SiO₂ con Mg para formar MgAl₂O₄ es:



pero también puede ocurrir la siguiente:



En la figura 1.9.2 se muestra un diagrama ternario del Al-Mg-Si en el cual se muestran los límites de solubilidad del Mg y Si en Al a 520°C y 200°C.

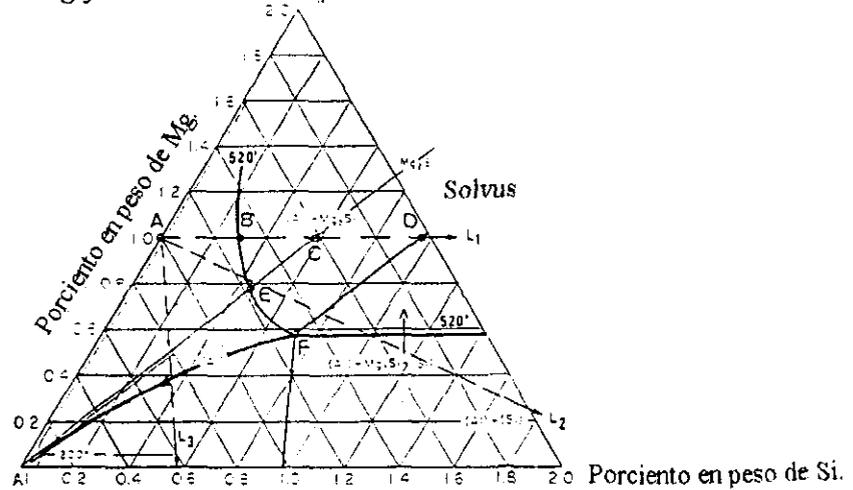


Figura 1.9.2. Parte del diagrama ternario Al-Mg-Si en el cual se muestran los límites de solubilidad del Mg y el Si en Al a 520°C y 200°C. (Salvo, L., et al, 1991)

En base a la figura 1.9.2, la reacción (19) ocurre durante la fabricación del compuesto indicando que hay un rechazo de Si, la cual está representada por el punto donde la matriz cambia a la línea de la derecha sobre la línea L₁. Tomando las posiciones B, C y D, para todos los puntos es posible calcular la cantidad de Mg₂Si y Si que no es soluble a 520°C.

En la figura 1.9.3 se muestran las variaciones de estas cantidades en función de la concentración de Si en el compuesto. Estas curvas se usan para la interpretación de su respuesta al tratamiento de endurecimiento por envejecimiento.

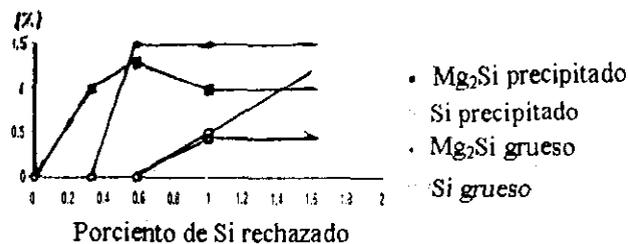


Figura 1.9.3. Variaciones del Mg₂Si y Si con el % de Si rechazado durante la fabricación de un compuesto Al-1%Mg reforzado con SiCp. (Salvo, L., et al, 1991)

Estudios recientes sugieren que la reacción (20) ocurre únicamente a bajos niveles de oxidación de las partículas y en casos donde la composición de la aleación siga la línea L₂ de la figura 1.9.2. La línea L₃ representa la reacción (21). Mientras que al parecer las reacciones

(20) y (21) ocurren simultáneamente siempre y cuando la aleación este situada entre esas dos líneas. Además las reacciones no se llevan a cabo completamente ya que es muy difícil precisar cuál es el punto representativo de la matriz después de fabricar el compuesto.

Los compósitos fabricados en fase líquida muestran la presencia de una película de gas en la superficie del SiCp, la adición del Mg ayuda a adelgazar esta película.

Cuando se usa SiCp pre-oxidado como reforzante se observa la presencia de $MgAl_2O_4$ en la interfase matriz-cerámico, mientras que el MgO se presenta en trazas. La pre-oxidación del SiCp y altas concentraciones de Si, se deben al rechazo de Si de acuerdo a la reacción (20).

Termodinámicamente, el MgO es un óxido estable a 1000 K (827°C) comparado con los otros óxidos. Por consiguiente, un íntimo contacto del Mg con los óxidos puede reducirlos a metal y formar MgO. La cinética de la reacción depende las condiciones de contacto, el tiempo y la temperatura.

El SiO_2 formado por el pre-tratamiento de oxidación, del SiC permite una superficie fresca en contacto con el $MgAl_2O_4$ (espínela). Las espínelas protegen al SiC de ataques posteriores y también al agente humectante. En la mayoría de los casos la presencia de Mg en la aleación base (aluminio) ayuda a la reacción para mejorar la humectabilidad. Los otros elementos aleantes presentes en la matriz no tienen efecto significativo. Adiciones de desoxidantes como el Ti y el Ce durante la síntesis sólo mejoran la calidad del humectante, pero no pueden reemplazar parcial o totalmente al Mg.

Dependiendo de la cinética tanto el Al como el SiC pueden reaccionar con el agente humectante en la superficie, formando la espínela ($MgAl_2O_4$). Cuando las concentraciones exceden el 4% de Mg la reacción que domina es la formación del MgO.

El papel del Mg en las aleaciones de Al es reducir la tensión superficial. Sin embargo, este papel parece ser menos importante durante la fabricación del compuesto. Por ejemplo, elementos aleantes como el Pb, Bi, Li se encontró que también reducen la tensión superficial más rápidamente que el Mg, pero el Pb, y el Li humectan a las aleaciones Al-Si siempre y cuando la tensión superficial sea menor y las partículas de SiC no se hayan adicionado.

La presencia de Mg en las matrices de los compósitos no sólo tiene efectos benéficos de aleación y reducción de la tensión superficial, sino también mejora la dispersión y la humectabilidad del cerámico reforzante. Las mejores contribuciones de la adición de Mg son:

- Adición de un poderoso desoxidante, el Mg reacciona con el oxígeno presente en la superficie del reforzante, adelgazando la película de gas y así mejorar la humectabilidad y reducir la tendencia a la aglomeración.
- Debido a que el Mg es un elemento altamente reactivo, éste puede formar termodinámicamente óxidos estables, por la reducción del óxido-reforzante en la síntesis del compósito a altas temperaturas. La extensión de la reacción depende de la cinética de la reacción. La reacción y los productos de reacción en la interfase ayudan a la humectabilidad.
- El Mg reduce la capa de óxido de Al presente en el metal, también forma una interfase cerámico-matriz, como resultado de la reacción entre el oxígeno absorbido y el Al. Esta aleación fresca en el metal fundido permite el contacto con la superficie del reforzante mejorando la humectabilidad. La formación de la espínela $MgAl_2O_4$ en la interfase promueve la humectabilidad.
- El Mg también puede interactuar con los elementos aleantes como el Si y cambia la respuesta del compósito al tratamiento térmico.

Un estudio de la microestructura reveló lo siguiente: (Han, N., Pollard, G., Stevens, R. 1992)

1. La interfase Si-SiC esta usualmente libre de los productos de reacción.
2. Las interfaces Si-Al y Si-SiCp, muestran que el Si se encuentra frecuentemente adyacente a las partículas de SiC. Contiene precipitados finos asociados a las partículas. Sin, embargo, la naturaleza de estos precipitados aún no ha sido deducida. Los defectos microestructurales han sugerido que tienen efecto en las propiedades mecánicas del compósito.
3. La segregación de los elementos aleantes en el material fue detectado por el enriquecimiento de Mg en la interfase Al-SiC. La concentración de Si en la región cerca de las partículas se encontró elevado al igual que en el interior de la matriz. Sin embargo, la segregación del Mg existe ya sea en su forma pura o en forma de óxido. Con respecto a la segregación, el trabajo de Nutt y Carpenter, (1990) muestra que la segregación del Mg no está limitada a los MMCs sino también a las aleaciones monolíticas Al-Mg. Esto generalmente se atribuye a la difusión de un par de vacancias-soluto a los límites de grano, presentándose una super saturación de vacancias reprimidas. El agotamiento del Mg y Cu al igual que otros elementos aleantes, sería perjudicial para el comportamiento de los MMCs; debido a la formación de potenciales electroquímicos locales, los cuales tienden a

aceleran el proceso de corrosión. Además de que altas concentraciones de estos elementos en la interfase matriz-refuerzo disminuye la cantidad de elementos disponibles para las reacciones de envejecimiento por endurecimiento.

4. La distribución y arreglo de las dislocaciones es de alta densidad, por lo que pueden observarse cerca de las interfaces Al-SiC, en forma de marañas. Estas marañas de dislocaciones también asociadas a segundas fases precipitadas y partículas. Muchos precipitados finos son observados en la fase del Si del compuesto, esta observación podría indicar una concentración de esfuerzos en la fase del Si inducidos por la presencia de SiCp adyacentes.
5. También microgrietas fueron encontradas frecuentemente en la interfase SiC-Si, lo cuál indica fragilidad en la unión entre las dos fase.
6. Hay tendencia a la aglomeración de la SiCp; es decir, que hay una distribución no uniforme (esto se presenta cuando no se ha adicionado el Mg)
7. Con la adición de Mg en niveles de 1 y 3.2% se tiene un rompimiento de los aglomerados (reforzante), resultando una distribución más uniforme del SiCp.
8. Un incremento en la tendencia del tamaño y cantidad de precipitados en la matriz al incrementarse el contenido de Mg.
9. La cantidad óptima de Mg para obtener una mejor distribución y máximas propiedades mecánicas en un compuesto A 356-10% en vol. SiCp es alrededor de 1% Mg.
10. Adiciones de Mg por debajo del valor óptimo tienden a formar conglomerados en el metal.
11. Adiciones de altos niveles de Mg tienden a formar precipitados gruesos y constituyentes de bajo punto de fusión, deteriorando las propiedades de los compósitos.

1.10. Efecto del Sr en un compuesto A 356/10% vol. SiCp.

La adición de Sr a la matriz se emplea para inhibir la reacción de formación de espínelas; esto por efecto de la segregación en la interfase. También pequeñas adiciones de Sr modifican las placas gruesas del silicio eutéctico además de que se tiene una distribución más homogénea del SiC y el Si eutéctico. (Young-Hwan, K. et al 1994)

Samuel, F. H. and Samuel, A. M. reportaron que adiciones de 0.07% en peso de Sr para materiales compósitos reforzados con 10% Al_2O_3 , esta cantidad de Sr mejora la fluidez y la respuesta al tratamiento térmico, además de una disminución considerable de porosidad.

CAPÍTULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

La experimentación realizada constó de una serie de pruebas que fueran reproducibles para determinar el efecto del Sr sobre las características microestructurales de los compósitos, como son porosidad, nivel de modificación, distribución del cerámico, espaciamiento interdendrítico secundario, etc.

2.1. Diseño del experimento.

Se fabricaron las siguientes aleaciones sin reforzar, con el fin de observar el efecto del Mg y el Sr sobre la matriz.

A356 (Al-7% Si)	A356-0.01%Sr
A356-1%Mg	A356-0.03%Sr
A356-2%Mg	A356-0.10%Sr
A356-3%Mg	

Posteriormente se fabricaron los siguientes materiales compósitos.

A356/10%SiCp	A356-0.01%Sr/10%SiCp
A356-1%Mg/10%SiCp	A356-0.02%Sr/10%SiCp
A356-3%Mg/10%SiCp	A356-0.05%Sr/10%SiCp
	A356-0.10%Sr/10%SiCp
	A356-0.20%Sr/10%SiCp

2.2. Materiales y Equipo.

Los materiales utilizados para la fabricación de las aleaciones sin reforzar y con refuerzo:

Aleación A356, cuya composición química se muestra en la tabla 2.2.1.

TABLA 2.2.1.
Composición química de la aleación matriz.

Elemento	Fe	Mg	Cu	Na	Sr	Ti	Si	Al
% en peso	0.45	0.13	0.50	0.008	0.00	0.04	7.0	91.87

Se utilizaron partículas de SiC como agente reforzante con un tamaño de partícula promedio de 38 μm con forma angular. El porcentaje en volumen de SiC adicionado fue constante del proceso (10% volumen).

El Mg se utilizó como elemento puro, mientras que el Sr se adiciona bajo la forma de aleación maestra Al-10%Sr, debido a su alta reactividad.

El equipo empleado en la fabricación de las matrices monolíticas como en los compósitos se muestra en la fig. 2.2.1, el cuál consta de los siguientes partes:

1.-Dispositivo dosificador de partículas de SiC y agitación del baño metálico.

- Vibrador.
- Horno eléctrico de resistencia con temperatura de trabajo de 25-600°C. (para el precalentamiento del SiC).
- Llave de paso.
- Sistema de agitación.
- Taladro de velocidad variable.
- Flecha de acero 1018, recubierta con pintura refractaria de circonio.
- Taladro manual para agitación adicional.

2.-Sistema de calentamiento.

- Horno eléctrico de resistencia con controlador de temperatura de rango de 200-1200°C (para fusión de la matriz metálica) y tapa de refractario moldeable comercial con una mirilla de vidrio Pyrex.

3.- Registrador de temperaturas de 15 canales para hornos y crisoles.

4.- Controlador de temperaturas para los hornos eléctricos de resistencia

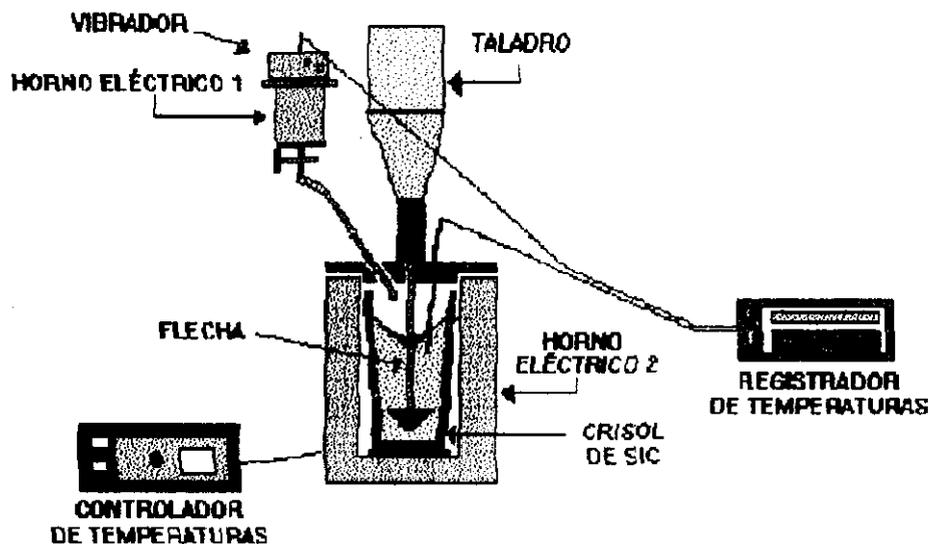


Fig.2.2.1 Equipo para la fabricación del compuesto A 356/10% vol. SiCp por el método de Vórtice.

2.3. Proceso de fabricación para aleaciones monolíticas.

Para la fabricación de las matrices sin reforzar se siguió la siguiente metodología:

La aleación A356 se fundió en un horno eléctrico, el cual se encontraba a una temperatura aproximada de 750°C, antes de introducir el aluminio este fue precalentado para evitar posibles choques térmicos que se tendrían si el material se introdujese frío.

Una vez que el aluminio se fundió se registro la temperatura del baño líquido con un termopar cromel-alumel tipo K, alcanzada la temperatura de 750°C se adicionó el Mg o el Sr en las cantidades correspondientes según sea el material a fabricar. La aleación se desgasifico con Ar por espacio de 1 min. con el fin de reducir la porosidad.

Se obtuvieron muestras con 1.0, 2.0, 3.0% en peso de Mg y con 0.01, 0.03, 0.1% en peso de Sr.

2.4. Proceso de fabricación para compósitos.

Para el caso de los materiales compósitos, estos fueron fabricados por el método del Vórtice; éste método involucra la agitación mecánica del aluminio líquido con un impulsor para permitir la incorporación de las partículas de SiC, lo cual se lleva a cabo agitando vigorosamente y vertiendo continuamente dentro de éste el cerámico-reforzante.

Al igual que para las aleaciones monolíticas, el Al es precalentado antes de introducirlo al horno, el cual debe estar a una temperatura de 780°C aproximadamente. También el SiCp debe calentarse a 450°C antes de adicionarse.

Al fundirse el Al se registró la temperatura con el objeto de verificar que la temperatura del baño sea de 780°C, una vez alcanzada esta temperatura se baja lentamente la flecha de mezclado, de esta manera conforme va descendiendo se va calentando; se baja hasta casi alcanzar el fondo del crisol.

A continuación se agrega el agente humectante, para el caso de la fabricación de compuesto con Mg en los siguientes niveles: 1.0 y 3.0% en peso y en el caso de Sr en los siguientes niveles: 0.01, 0.02, 0.05, 0.1 y 0.2% en peso.

Una vez agregado el agente humectante se procede a adicionar el SiCp de manera continua con el fin de lograr una buena incorporación. Al mismo tiempo se realizo la desgasificación con Ar, cabe mencionar que se tiene una presión positiva en el flujo del Ar con el objeto de eliminar de esta manera los gases atrapados en el baño metálico.

Al término de la adición de las partículas de SiC se procede a vaciar en moldes metálicos para obtener muestras con un diámetro de 2.5 cm y 20 cm de longitud.

El vaciado del compuesto debe hacerse rápidamente para evitar problemas de solubilidad de gas hidrógeno y asentamiento del SiCp en el crisol.

2.5. Técnicas de evaluación.

Esta etapa comprende la preparación de las muestras, y la caracterización metalográfica de los materiales, empleando los siguientes métodos:

1. Microscopía Óptica (M.O.).
2. Microscopía Electrónica de Barrido (S.E.M.)

- Preparación de las muestras:

Tanto para la evaluación por M.O. y por S.E.M. de las muestras obtenidas se cortaron dos secciones (inferior y superior) con la ayuda de un disco de diamante a baja velocidad, el espesor de las piezas fue de aproximadamente de 1cm.

Las piezas fueron sometidas a pulido grueso con lijas abrasivas de SiC de números 240, 320, 400 y 600; a continuación se pulieron con alúmina de 0.3 μm y posteriormente fueron atacadas con reactivo Keller, para M.O. y para S.E.M. pero por tiempos más largos. (ver Anexo I)

En el caso de microscopía Óptica se hizo una análisis cuantitativo y cualitativo; los cuales consistieron en: observar la microestructura y la morfología de la fase eutéctica, evaluar el nivel de porosidad (Anexo I) y el nivel de modificación (Anexo II) con la ayuda del patrón de referencia correspondiente, además de medirse el espaciamiento interdendrítico secundario (DAS) respectivamente.

La forma en que se midió el espaciamiento interdendrítico secundario, fue identificando los brazos del crecimiento dendrítico de la fase α y registrar la distancia que existe entre la mitad de este brazo al brazo más próximo. De esta manera se registraron 10 mediciones para cada zona observada siendo en total 10 zonas, analizadas por cada compuesto o aleación monolítica fabricada.

A los compuestos además de medirles lo anterior se les cuantifico: número de partículas por unidad de área, distancia entre partículas, realizándose 10 mediciones para cada una de las variables en cada campo observado para un total de 10 campos por cada aleación fabricada,

dichas mediciones se llevaron a cabo utilizando el programa Global Lab. para caracterizar la distribución e incorporación del SiCp.

El Microscopio Electrónico de Barrido (S.E.M.) Jeol JSR 35 CF, equipado con WDS Ditec, se utilizó para observar la morfología del eutéctico, verificar la posible presencia de intermetálicos, la distribución y aglomeración del SiC y los agentes humectantes. Además se realizaron los mapeos de Sr, Mg y Si en la matriz monolítica y compósitos en sus diferentes condiciones para observar su distribución.

CAPÍTULO III

RESULTADOS

En esta etapa se presentan los resultados de las muestras, obtenidas en sus diferentes condiciones de matriz monolítica y del compuesto.

3.1. Resultados sobre microestructura para las aleaciones monolíticas.

Para todas las aleaciones monolíticas se observa la presencia de la solución sólida α , así como la fase eutéctica Al-Si, la matriz presenta una estructura dendrítica típica de las aleaciones coladas. La fase eutéctica se encuentra segregada en las regiones interdendríticas.

Para la aleación A 356 sin reforzar el Si del eutéctico presenta una morfología acicular que se puede observar en la fig.3.1.1 además del patrón dendrítico de la fase α (Al).

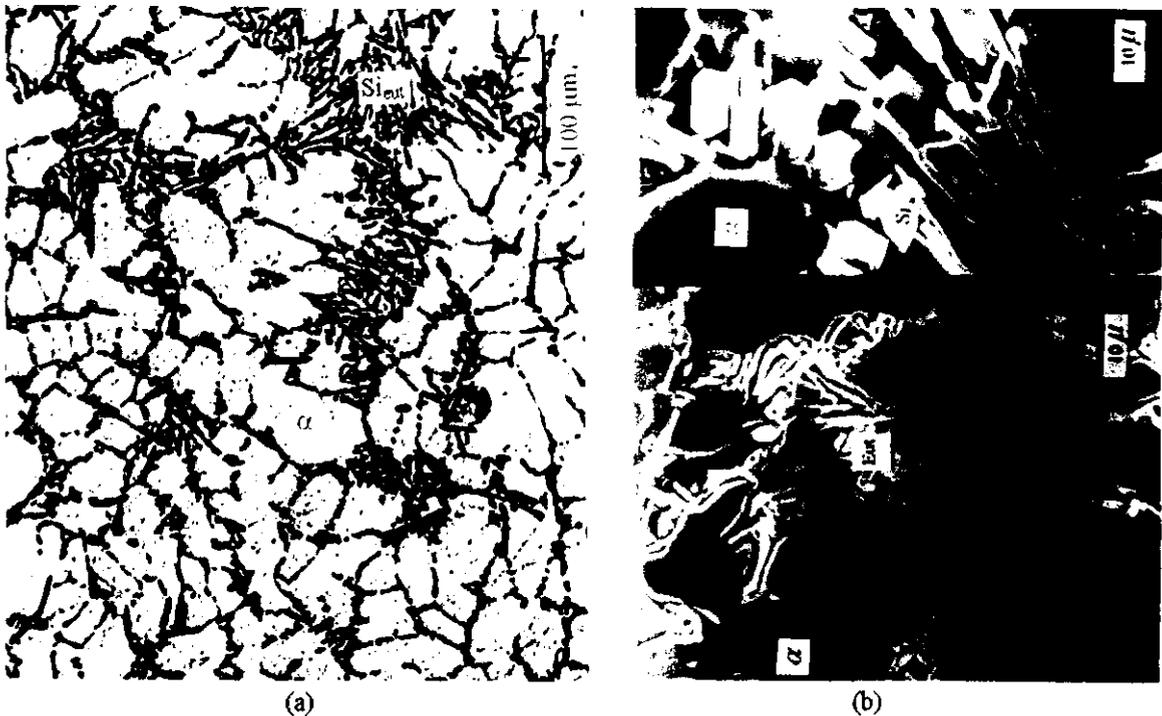


Figura 3.1.1. (a) Microestructura de la aleación A 356 sin reforzar obtenida por microscopía óptica a 75x; se observa la estructura dendrítica de la fase α y se alcanza a definir la morfología del Si siendo esta acicular (sin modificar). (b) Microestructura de la misma aleación obtenida por SEM, en ella se puede resolver mejor la morfología del Si ratificándose lo anterior.

Para la aleación con 1% Mg se observa la presencia de placas de intermetálico $MgAl_2O_4$; así como la estructura dendrítica de la matriz, sin embargo a bajos aumentos la morfología del Si

no es clara. (Ver fig. 3.1.2.). Además se anexa el mapeo elemental para Mg donde se observa que se encuentra distribuido homogéneamente en la aleación. (Ver fig. 3.1.2.a).

En la fig. 3.1.2 se muestran las fotografías de la aleación A356 con 1% Mg, en la fig. 3.1.3 para 2% Mg, finalmente para 3% Mg en la fig. 3.1.4, donde se observan claramente las morfologías de Si eutéctico y el script chino, lo cuál coincide con lo reportado por Liu, Y. L. and Kang, S. B., 1997.

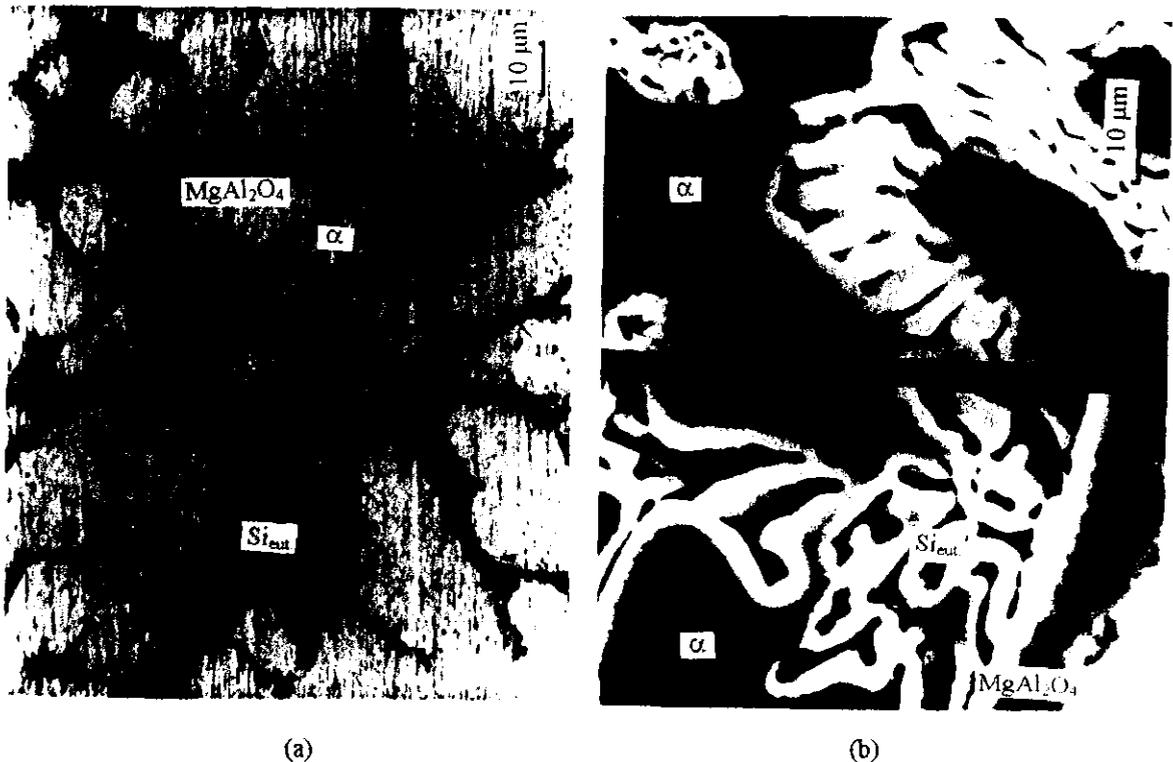


Figura 3.1.2. (a) Microestructura de la aleación A 356-1% Mg obtenida por microscopía óptica a 300x, donde la morfología del Si no se aprecia claramente pero sí las placas del intermetálico MgAl₂O₄.(b) Microestructura de la misma aleación obtenida por S.E.M. a 2400x en la cual se observa una parcial modificación del Si eutéctico.

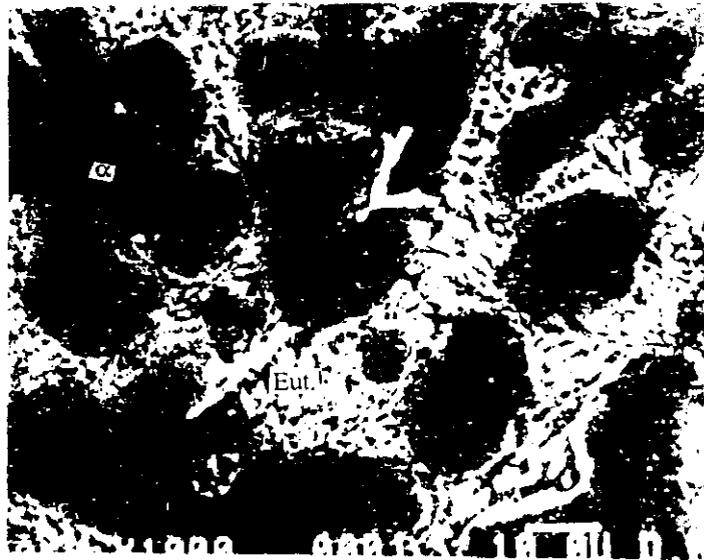


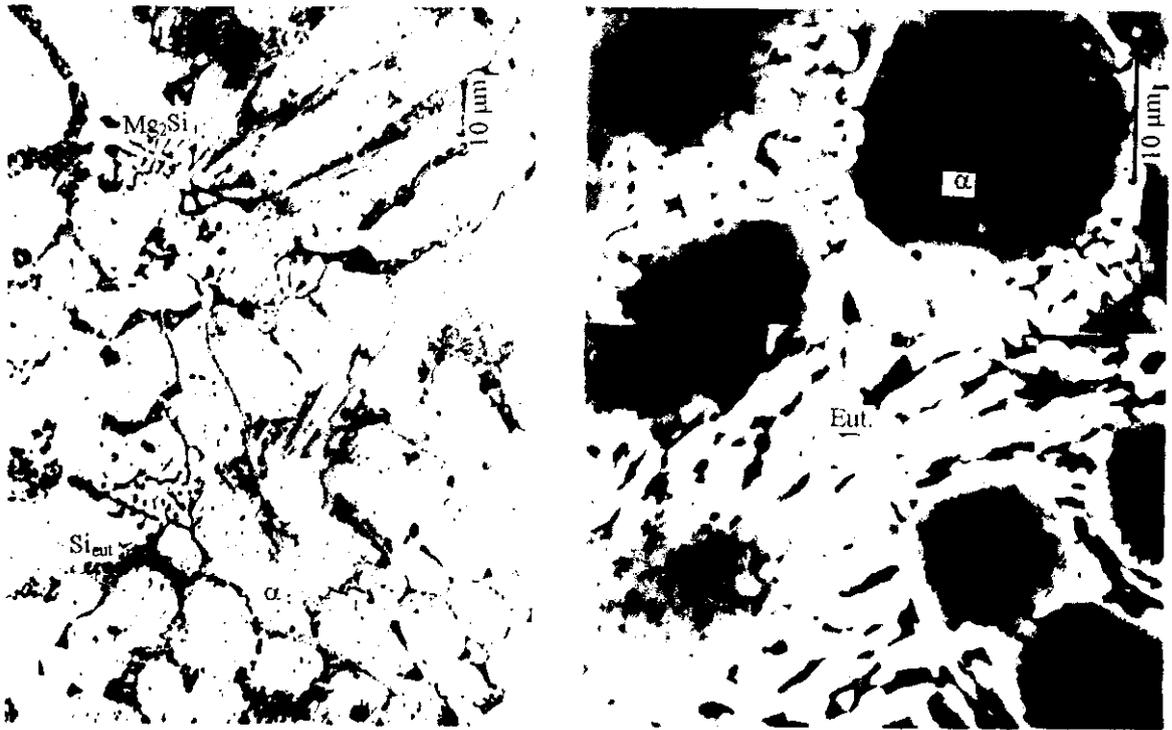
Figura 3.1.2.a. Mapeo elemental para Mg el cual se encuentra distribuido homogéneamente en la matriz.

Para 2% Mg aparece la microestructura llamada script chino que corresponde al compuesto Mg_2Si ; además de las placas del intermetálico $MgAl_2O_4$ (ver fig. 3.1.3)



Figura 3.1.3. (a) Microestructura obtenida por microscopía óptica a 300x para la aleación A 356-2%Mg, en la cual se observa las placas de intermetálico $MgAl_2O_4$, no resolviéndose la morfología del Si eutéctico, ni la presencia del script chino. (b) Microestructura de la misma aleación obtenida por SEM mostrando con mayor claridad las fases formadas por los altos contenidos de Mg, y la parcial modificación del Si eutéctico. Lo cual coincide con lo reportado por Liu, Y. L. and Kang, S. B., 1997.

Para 3% Mg se incrementa la presencia del script chino y además se observa el intermetálico $MgAl_2O_4$. (Ver fig. 3.1.4)



(a) Microestructura para la aleación con 3%Mg obtenida por microscopía óptica a 300x, en la cual se observa la presencia del intermetálico y un incremento del script chino, no alcanzando a resolverse la morfología del Si eutéctico. (b) Microestructura obtenida por S.E.M. a 2400x en la cual se observa la morfología del Si.

Para los diferentes niveles de Sr conforme se va aumentando la cantidad de Sr adicionado los niveles de modificación también van cambiando; para 0.01% Sr la microestructura del Si se observa acicular (i.e. mal modificado). (Ver figura 3.1.5.)

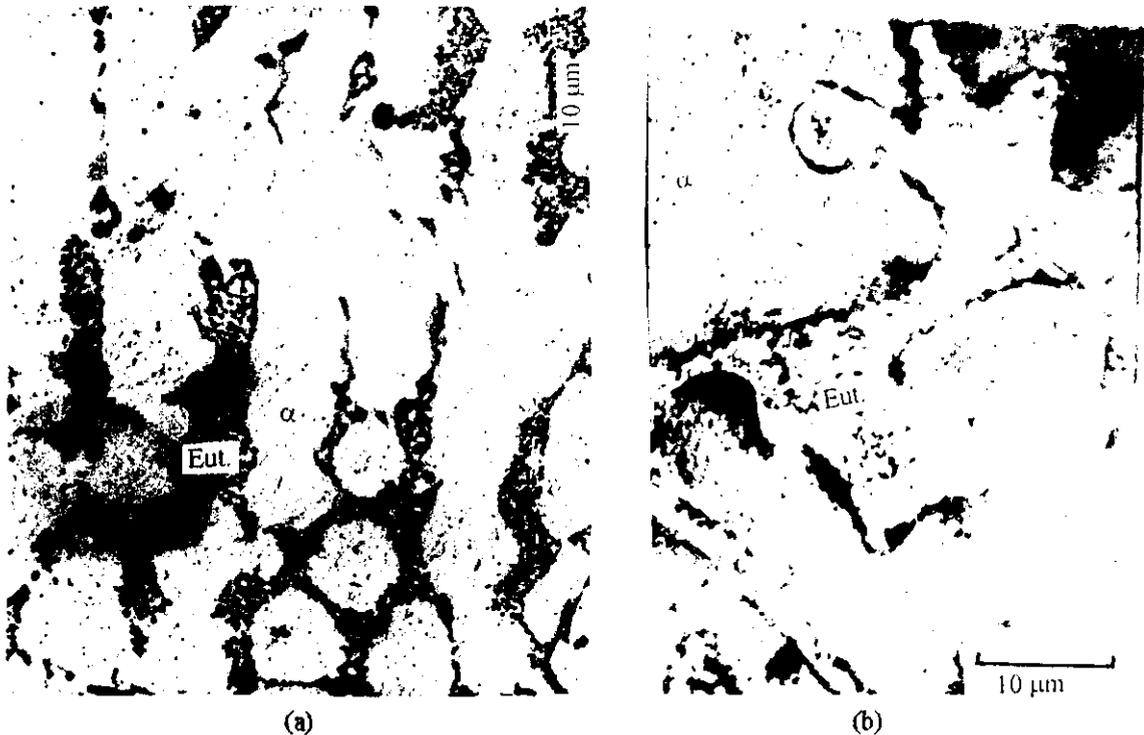


Figura 3.1.5. (a) Microestructura de la aleación A356-0.01% Sr obtenida por microscopía óptica a300x, donde se muestra una matriz dendrítica pero no se alcanza a resolver la morfología del Si eutéctico. (b) Microestructura obtenida por SEM para la misma aleación donde se aprecia que la fase eutéctica se encuentra mal modificada, es decir acicular.

Para 0.03% Sr, el Si de la fase eutéctica se presenta globular fibroso, además de presentar algunas placas aciculares de intermetálico Al_5FeSi (ver fig. 3.1.6).

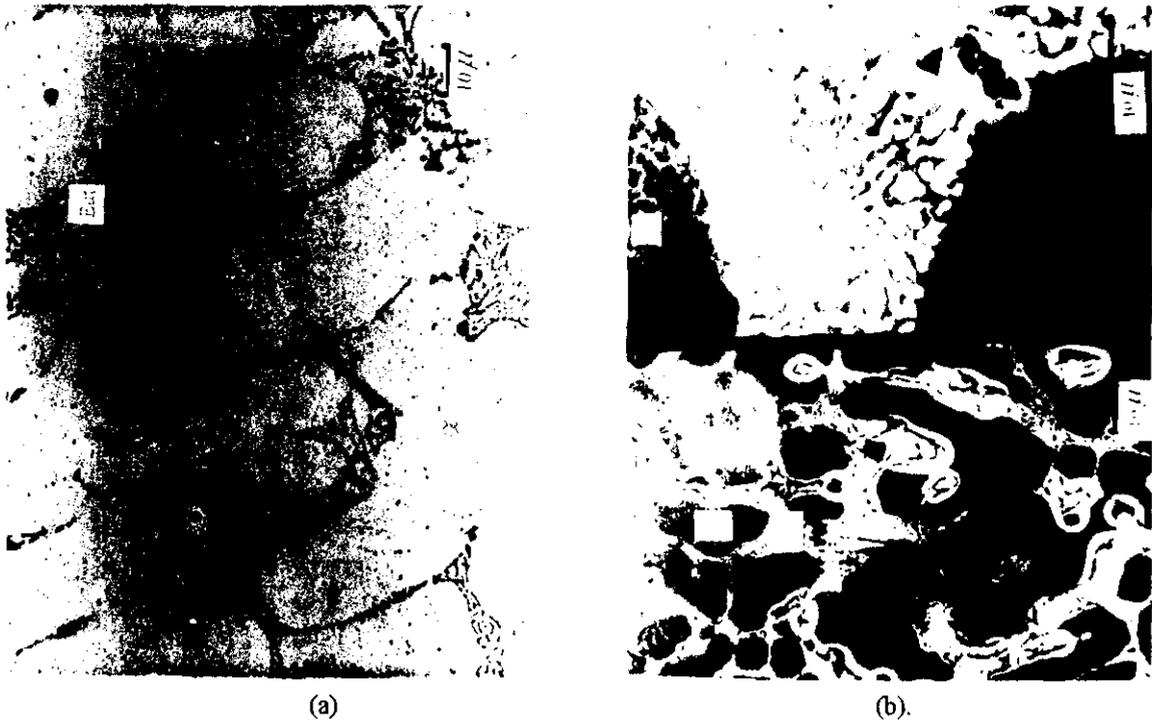
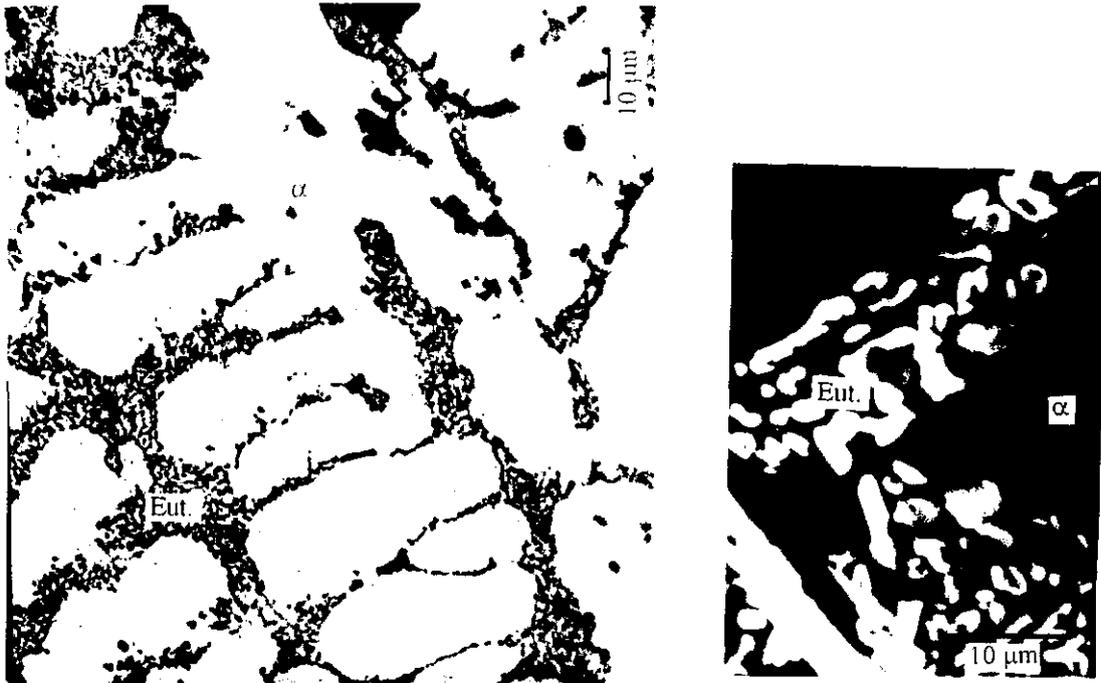


Figura 3.1.6 (a) Microestructura de la aleación A 356-0.03%Sr obtenida por microscopía óptica a 300x, se observa la fase α y el eutéctico ($\alpha + Si$) parcialmente modificado. (b) Microestructura de la misma aleación obtenida por S.E.M. donde se observa la fase α rodeada por el eutéctico así como la morfología del Si de la fase eutéctica.



Figura 3.1.6.a Microestructura de la aleación A 356-0.03% Sr obtenida por S.E.M. a 2700x donde se aprecia claramente el intermetálico Al_5FeSi que cruza al Si eutéctico.

Para 0.1% Sr el Si de la fase eutéctica se encuentra bien modificado por lo cuál este es el nivel óptimo para una buena modificación. (Ver fig. 3.1.7)



(a)

(b)

Figura 3.1.7. (a) Microestructura obtenida por microscopía óptica para la aleación A 356-0.1% Sr, donde se observa que la fase eutéctica se encuentra bien modificada, la solución sólida α presenta un patrón dendrítico. (b) Microestructura obtenida por S.E.M. para la misma aleación donde se presenta en forma clara la morfología la estructura del Si eutéctico confirmandose lo anterior.

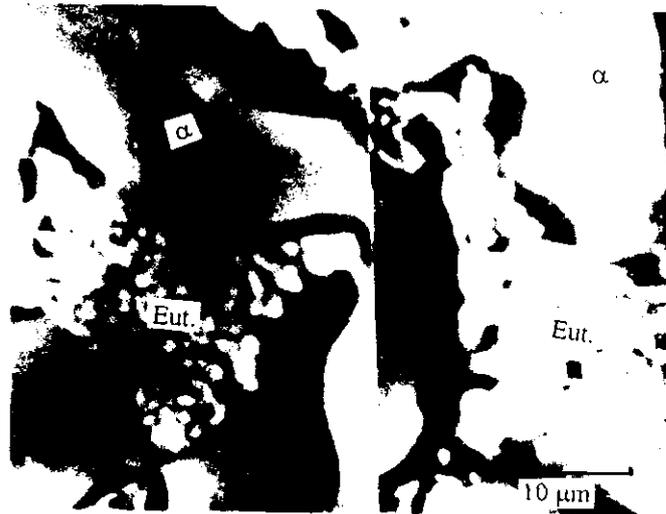


Figura 3.1.7.a.Mapeo elemental para Sr de la aleación Al-Si-0.1% Sr el cual se encuentra distribuido en toda la aleación.

A continuación se presentan en forma comparativa los datos obtenidos de porcentaje de porosidad, nivel de modificación y D.A.S. para las aleaciones sin reforzar, sin adición de Mg o Sr y con la adición de estos, en el Anexo IV se presentan a detalle los datos.

TABLA 3.1.1.

Resultados sobre nivel de modificación, porcentaje de porosidad, D.A.S. para las aleaciones sin reforzar, tratadas con Sr ó Mg.

Muestra	% Porosidad	Nivel de modificación	D.A.S (µm)**
A356	0	1	18.481
A356-1%Mg	0.18	2*	17.160
A356-2%Mg	2.9	2 y 3 predomina. 3*	14.092
A356-3%Mg	1.3	4*	16.690
A356-0.01%Sr	0.18	2 y 3, predomina. 2	12.894
A356-0.03%Sr	0.84	3 y 4, predomina. 3	19.202
A356-0.10%Sr	0.10	5	18.476

*Modificación de la morfología del Si del eutéctico provocada por los compuestos formados por el entre el Si y el Mg que actúan como centros de nucleación.

**D.A.S. = Espaciamiento Interdendrítico Secundario.

% Porosidad de acuerdo al patrón AFS. (Anexo II)

Nivel de modificación de acuerdo al patrón AFS. (Anexo III)

3.2. Resultados de la microestructura para los compósitos.

Para todos los materiales compuestos la microestructura de la matriz presenta la típica solución sólida α (aluminio) en forma dendrítica y la fase eutéctica se encuentra precipitada en las regiones interdendríticas.

A continuación se presenta la tabla 3.2.1 con los resultados promedio obtenidos de porosidad, D.A.S, nivel de modificación, número de partículas, conglomerados y distancia entre partículas. En el Anexo IV se presentan las tablas individuales de los campos evaluados para los materiales analizados.

Tabla 3.2.1.
Tabla comparativa para materiales compuestos.

Compósito	Partículas por mm ²	Conglomerados por mm ²	D.P.** (μ m)	D.A.S.*** (μ m)	%Porosidad	Nivel de Modificación
A356/10%SiC	322	3.36	17.342	15.135	0.84	2
A356/10%SiC-1%Mg	280	2.80	28.297	17.662	2.9	2*
A356/10%SiC-3%Mg	236	2.15	40.459	19.675	1.3	3,4 Pred. 3*
A356/10%SiC-0.01%Sr	230	1.61	35.463	16.797	5.3	2
A356/10%SiC-0.02%Sr	249	2.56	14.034	17.336	0.18	3
A356/10%SiC-0.1%Sr	382	2.58	34.115	18.339	0.84	5
A356/10%SiC-0.2%Sr	278	2.26	13.528	15.492	0.84	6

*Modificación de la morfología del Si del eutéctico diferente a la producida por Sr como modificador.

**D.P: = Distancias entre partículas.

***D.A.S. = Espaciamiento Interdendrítico Secundario.

% Porosidad de acuerdo al patrón AFS. (Anexo II)

Nivel de modificación de acuerdo al patrón AFS. (Anexo III)

Pred. = predomina

Para el compósito A356/10% vol. SiC las partículas de SiC se encuentran principalmente rodeadas por la fase eutéctica, por lo que podría decirse que la nucleación preferencial del Si ocurre en la superficie del SiC; además se observa la presencia de microgrietas entre las partículas de SiC y el eutéctico. La morfología del Si es ligeramente fibrosa debido a la presencia del SiC, esto puede apreciarse en la figura 3.2.1.

A pesar de que se tiene una elevada cantidad de partículas, también la cantidad de conglomerados (se define como conglomerado al conjunto de 10 ó más partículas que tienen una separación de 5 μ m) es muy elevado, considerando que 3.36 conglomerados son 33.6 partículas por mm² lo que indica una deficiente distribución del reforzante en la matriz. El

D.A.S. es del mismo orden de magnitud para todos los compósitos y oscila entre 14 y 40 μm . La morfología del Si eutéctico es predominantemente acicular, denominada en el patrón de nivel de modificación como 2 (mal modificada), esto quiere decir que la presencia de SiC en la matriz en conjunto con la agitación del Al líquido no provoca un cambio significativo en la morfología del Si eutéctico.

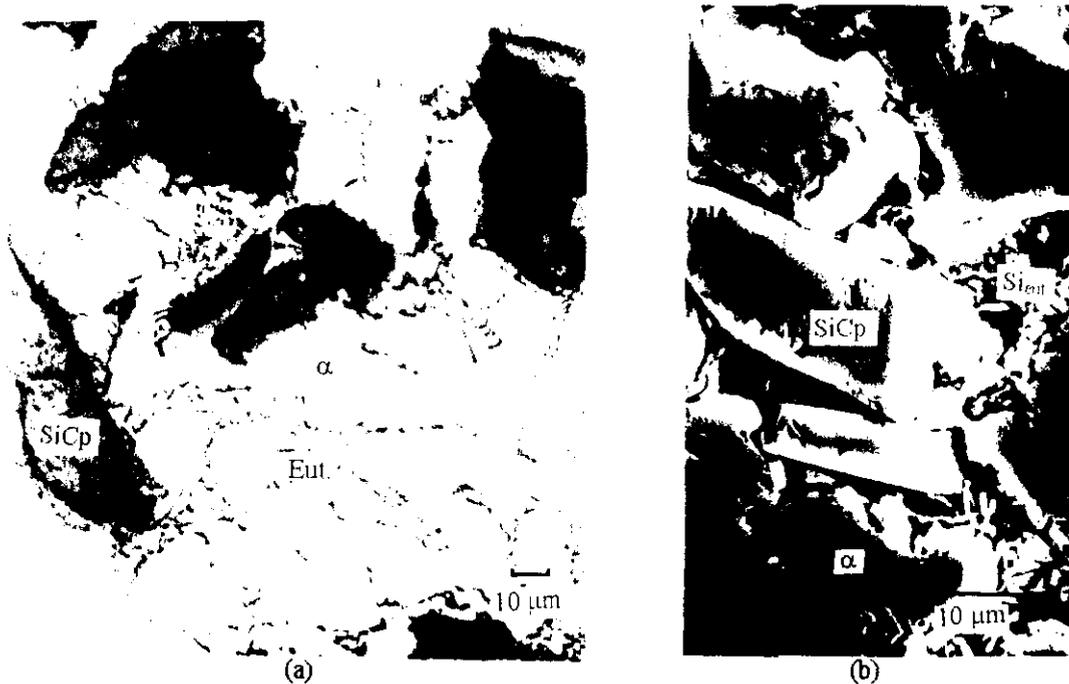
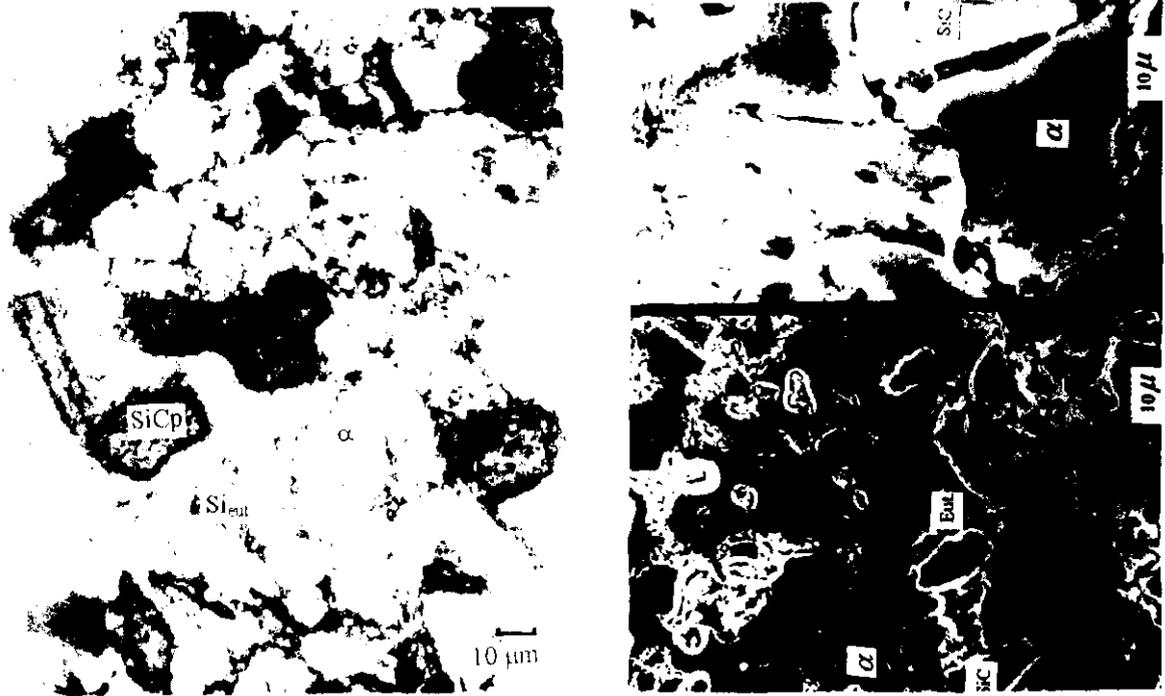


Figura 3.2.1. Muestra de la compósito A 356/10%vol SiCp (a) Obtenida por microscopía óptica a 200x, donde se observa que el SiC se encuentra rodeado por la fase eutéctica y (b) obtenida por SEM a 2700x, donde se tiene una mejor resolución de la morfología del Si eutéctico.

Para el compósito A356-1% Mg/ 10% vol. SiC, las partículas del SiC presentan una distribución heterogénea, formando una elevada cantidad de conglomerados de partículas en algunas zonas. Las partículas de SiC se encuentran rodeadas por fase α y en pequeñas zonas por eutéctico. También se observan microgrietas en la intercara de la matriz y el eutéctico; la morfología del Si es ligeramente globular fibrosa, esto se puede apreciar en la figura 3.2.2. Adicionalmente se presenta el mapeo elemental de Mg obtenido por WDS vía SEM, con el propósito de observar la distribución de este en la matriz. Observar fig. 3.2.2.a.



(a) (b)

Figura 3.2.2. Muestra del compuesto A 356-1%Mg/10%vol SiCp, (a) obtenida por microscopía óptica a 200x, donde se observa que las partículas del SiC se encuentran rodeadas por fase α y en pequeñas zonas por eutéctico, y (b) obtenida por SEM a 2700x, se distingue que el SiC se encuentra rodeado principalmente por fase α y que la morfología del Si es ligeramente globular fibrosa.



Figura 3.2.2.a Mapeo elemental de Mg para el compuesto A 356/10%V SiC-1% Mg, donde este se encuentra distribuido uniformemente.

En el compuesto A356-3% Mg/10%vol SiC, la distribución de las partículas de SiC es más homogénea; las partículas de SiC se encuentran rodeadas en mayor proporción por fase α (Al). La morfología del Si es una mezcla de fibras cortas y globulares muy semejante a la de la aleación Al-7Si con 3%Mg sin reforzar, al igual que en los materiales anteriores se observa la presencia de microgrietas entre el eutéctico y la matriz. (Ver fig. 3.2.3)

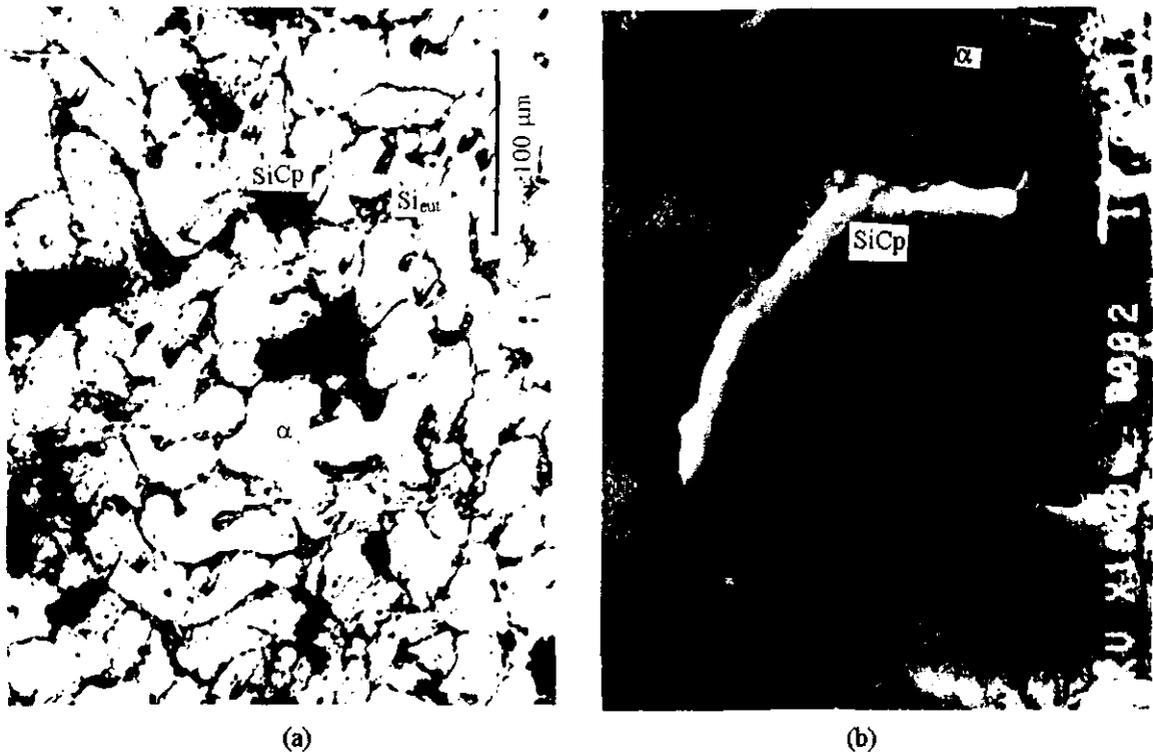


Figura 3.2.3. Compósito Al-Si/10% vol. SiCp-3% Mg, (a) Microestructura obtenida por microscopía óptica a100x, donde la morfología del Si eutéctico no se resuelve, además la matriz presenta un patrón dendrítico. (b) Mapeo elemental de Mg a 1800x para el mismo material donde se observa que se encuentra segregado en la matriz.

En el compuesto A356-0.01% Sr/10%vol SiC, se observa una distribución relativamente homogénea del SiC. (Ver fig. 3.2.4.)

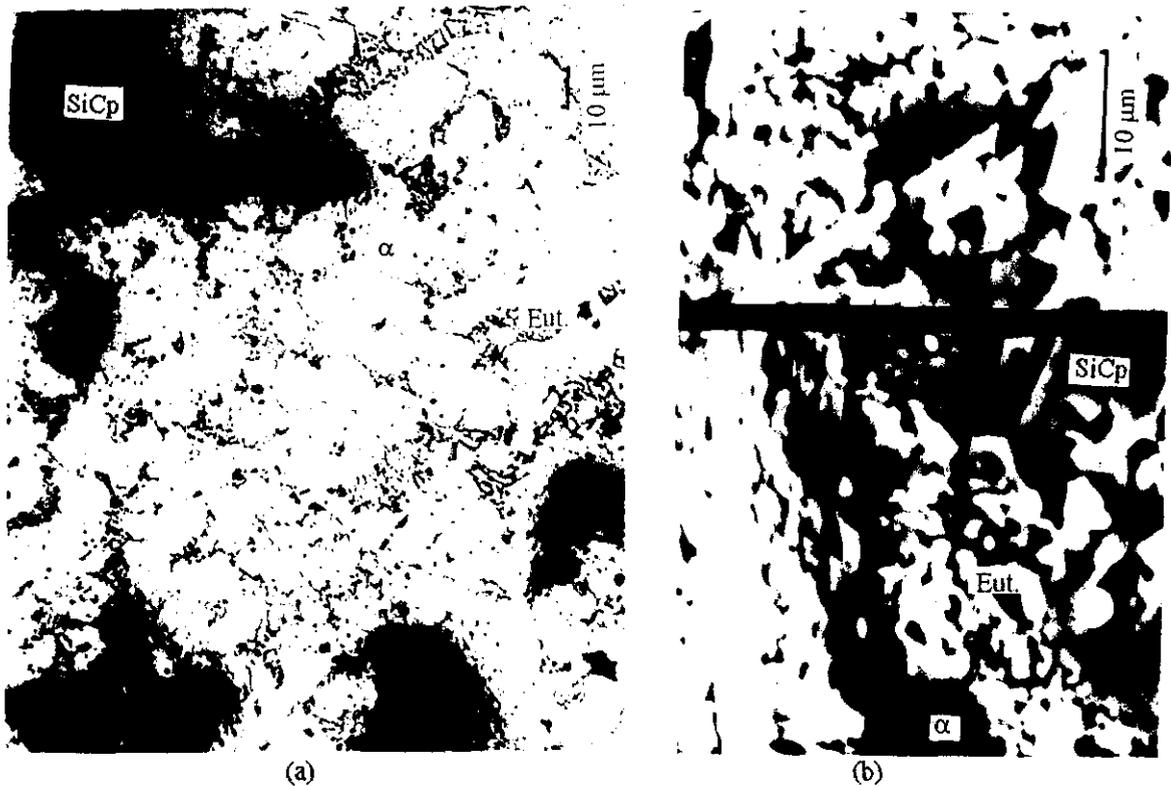


Figura 3.2.4. Compósito A 356/10% vol. SiC-0.01% Sr, (a) Microestructura obtenida por microscopía óptica a 200x, el Si del eutético se observa de forma acicular, además de que la fase eutética y la fase α rodean a las partículas de SiC. (b) Microestructura obtenida por S.E.M. a 2700x, donde se aprecia que el Si eutético rodea a las partículas del cerámico.

Compósito A356-0.02% Sr/10%vol. SiC, se observa una distribución ligeramente más uniforme de SiC que la muestra anterior. El Si de la fase eutéctica se encuentra parcialmente modificado además de que las partículas de SiC se encuentran rodeadas por la fase eutéctica y la matriz en proporción similar, también se observan microporosidades en la fase α y en la interfase matriz-cerámico. Lo anterior se muestra en la figura 3.2.5.



Figura 3.2.5. Microestructura del compuesto A356-0.02%Sr/10%vol. SiC. Obtenida por microscopía óptica a 200x, donde el Si de la fase eutéctica se encuentra segregado y parcialmente modificado además de que las partículas de SiC se encuentran rodeadas por la fase eutéctica y la matriz en proporción similar, también se observan microporosidades en la fase α y en la interfase matriz-cerámico.

Para el compuesto A356-0.1% Sr/10% vol. SiC, al igual que en las muestras anteriores las partículas de SiC se encuentran distribuidas más uniformemente, la cantidad de conglomerados disminuye 3.36 a 2.58, lo que equivale a una reducción de un 23%. El Si de la fase eutéctica se encuentra bien modificado es decir que su morfología es globular fibrosa. (Ver fig. 3.2.6)

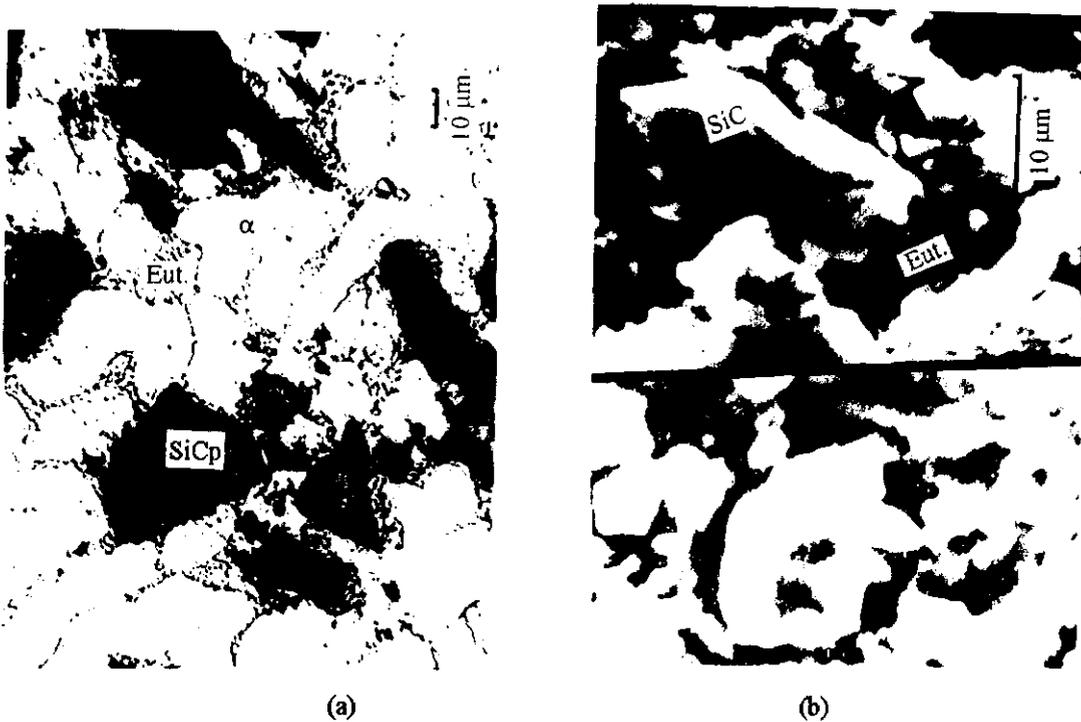


Figura 3.2.6. Compósito con .0.1%Sr (a) Microestructura obtenida por microscopía óptica a 200x donde se observa que la fase eutéctica esta bien modificada, además las partículas de SiC se encuentran rodeadas de eutéctico. (b) Micrografía obtenida por S.E.M. a 2400x donde la resolución de las fases es mejor.

En el compuesto A356-0.2% Sr/ 10%vol SiC, se observa una mayor cantidad de partículas de SiC que se encuentran distribuidas uniformemente en la solución sólida α (Al) rodeadas en algunas zonas por fase eutética Al-Si. El Si eutético presenta una marcada morfología globular. (Ver fig. 3.2.7.)

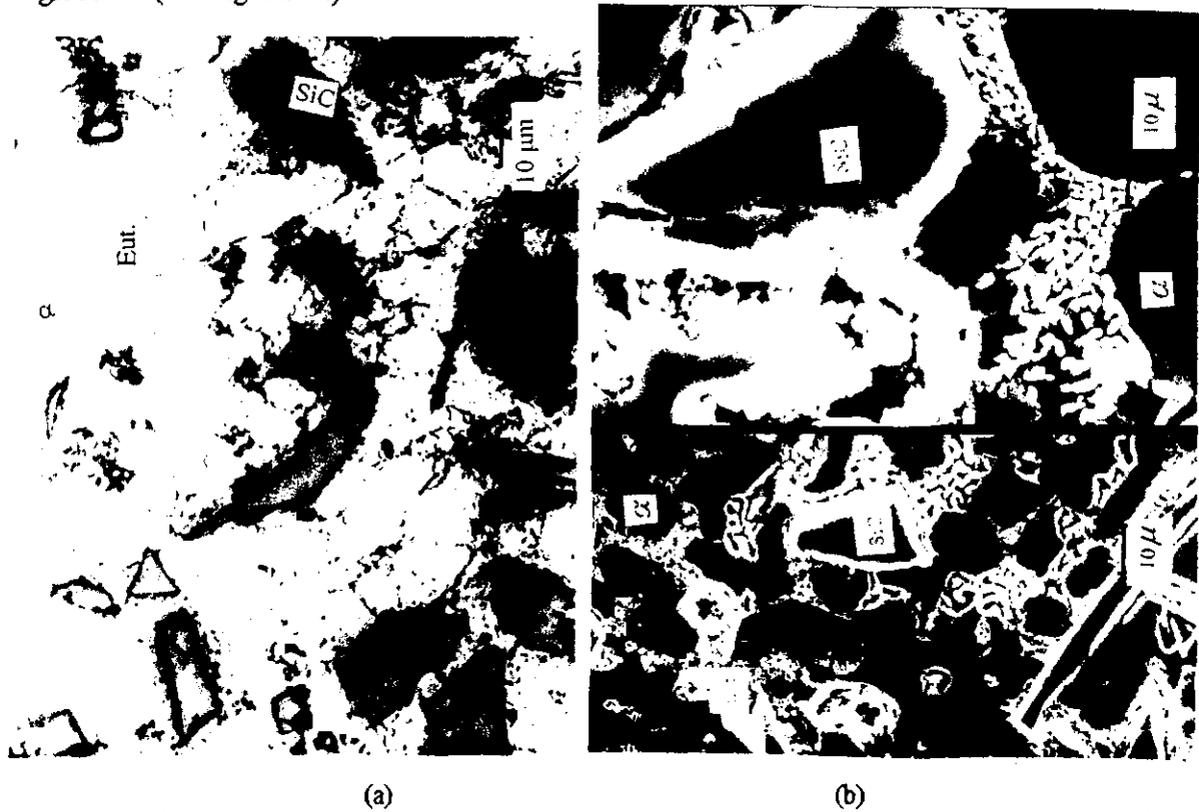


Figura 3.2.7. Compósito con 0.2%Sr, (a) Microestructura obtenida por microscopía óptica a 200x donde se observa al Si eutético de forma globular rodeando a las partículas de SiC, la matriz tiene un patrón dendrítico. (b) Micrografía obtenida por S.E.M. a 2400x donde se resuelve claramente la morfología del Si eutético.

CAPITULO IV.

ANÁLISIS DE RESULTADOS.

El análisis de resultados de las diferentes aleaciones se hizo comparativamente con respecto a la aleación Al-Si sin reforzar para las aleaciones monolíticas y Al-Si/10% SiCp para los materiales compuestos.

Aleaciones sin reforzar:

Analizando la microestructura de la aleación A 356, presenta un patrón dendrítico con un D.A.S. de 18.481 μm y una porosidad de 0%. El Si del eutéctico se encuentra sin modificar, es decir presenta una morfología acicular.

Cuando se adiciona el Mg en las diversas cantidades, el Si del eutéctico se presenta modificado, esta morfología se debe a la formación de compuestos intermetálicos que se presentan al incrementarse el contenido de Mg en la aleación, por ejemplo: Al_5FeSi y $\text{Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6$ que son insolubles a un con el tratamiento térmico. Principalmente se adiciona Mg para mejorar la resistencia y la dureza de la aleación por medio de un tratamiento térmico y para tener mejores propiedades mecánicas.

Con la adición del Sr, la morfología de la fase eutéctica cambia desde acicular (mal modificada) para una cantidad de 0.01%Sr, a una estructura fibrosa (suficiente) para 0.03%Sr, y la formación del compuesto intermetálico MgFeSi , finalmente para contenidos de 0.10%Sr el Si eutéctico se presenta en forma globular (bien modificado).

La porosidad de las aleaciones con 1.0, 2.0 y 3.0%Mg es de 0.18, 2.9 y 1.3% respectivamente, para las aleaciones con 0.01, 0.03 y 0.1%Sr es de 0.18, 0.84 y 0.1%, por lo que se observa que el incremento de porosidad para las aleaciones con Mg y Sr no se debe tanto a la adición de estos elementos aleantes.

El D.A.S. tanto para las aleaciones con Mg o con Sr oscilan en un mismo rango de 12.894 a 19.202 μm , con respecto a la aleación sin Sr o Mg que es de 18.481 μm ; el D.A.S. depende de la velocidad de enfriamiento y esta a su vez depende del tipo de molde (arena o permanente), para este caso se uso un molde permanente.

Materiales compuestos:

Como se mencionó en el capítulo anterior para los compósitos además de realizarse el análisis microestructural se cuantificó el número de partículas por mm^2 , el número de conglomerados por mm^2 y la distancia entre partículas para evaluar el nivel de incorporación del reforzante en la matriz.

A nivel microestructural se observó que el Si presente en la fase eutéctica se encuentra parcialmente modificado; es decir, ligeramente fibroso, tal situación se atribuye al SiCp en la matriz, ya que este ocasiona que el líquido residual eutéctico que solidifica al final restrinja su crecimiento, además de una nucleación heterogénea del Si sobre el SiCp.

Comparando la matriz monolítica con la reforzada se observa que el D.A.S disminuye de 18.841 a 15.135 μm , el efecto del cerámico sobre el D.A.S es mínimo, siendo la principal influencia la velocidad de enfriamiento.

El nivel de porosidad se incrementa de 0 a 0.84%, esto debido al Vórtice que se efectúa para incorporar las partículas de SiC.

Cuando se adiciona el Mg, se observa que la distribución de las partículas sigue siendo heterogénea, con la formación de conglomerados, a diferencia del compósito sin Mg el número de partículas y conglomerados disminuye viéndose incrementada la distancia entre las partículas. El nivel de modificación cambia de parcialmente modificado a suficiente. La porosidad se incrementa de 0.84 a 2.9% para 1%Mg y de 0.84 a 1.3% para 3%Mg, además de que para este nivel se tiene la presencia de micro-grietas entre la fase eutéctica y la matriz; esto se debe a que el grado de humectación disminuye como consecuencia de las reacciones que ocurren en la intercara matriz-cerámico.

Para los niveles de 0.01, 0.02, 0.10, 0.20 % de Sr la distribución del SiCp es ligeramente más homogénea y uniforme, además de que el Si se va modificando gradualmente conforme se incrementa la cantidad de Sr siendo en 0.20%Sr donde se obtiene el mejor grado de modificación (Ver Anexo III).

Comparando el compósito sin Mg o Sr con los compósitos con 1.0 y 3.0%Mg se observa que el número de partículas por mm^2 disminuye de 322 a 280 y 322 a 236 respectivamente siendo aparentemente el material compuesto con 1%Mg es el que presenta mejor distribución de las partículas con una distancia entre partículas de 28.297 μ

Comparando el compósito sin Mg ni Sr con los compósitos de 0.01, 0.02, 0.10, 0.20 % de Sr se distingue que el compósito con 0.10%Sr es el que ofrece la mejor distribución de partículas por mm^2 , distancias entre partículas y conglomerados por mm^2 , en este material compuesto se

observa que hay un ligero incremento en el número de partículas (18%) y en el número de conglomerados disminuye en un 23%.

Comparando entre los materiales compuestos (tanto de Sr como de Mg) que ofrecen las mejores distribuciones del reforzante, es claro que se necesita menor cantidad de Sr para obtener mejoras significativas en el material compuesto fabricado, recomendándose una adición de 0.10%Sr.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

- El espaciamiento interdendrítico no se ve afectado sensiblemente por la presencia de Mg o Sr.
- El nivel de porosidad no es afectado por la presencia de estos elementos aleantes, siendo el principal factor la cantidad de hidrógeno disuelto.
- El SiCp se presenta distribuido heterogéneamente en la matriz Al-Si antes de la adición de los agentes humectantes (Mg o Sr).
- Las adiciones de Mg al compuesto Al-Si/10%SiCp promueven la humectabilidad entre el cerámico y la matriz, siendo el 1% Mg el nivel óptimo pero con una distribución heterogénea de las partículas de SiC.
- El Sr además de actuar como agente modificador promueve la humectabilidad entre el cerámico y la matriz reduciendo el número de conglomerados y dando una distribución homogénea del SiCp.

SUGERENCIAS

Para próximos trabajos se hacen las siguientes recomendaciones:

- Evaluar propiedades mecánicas para los compósitos tanto con adiciones de Mg como Sr.
- Evaluar la adherencia del cerámico dentro de la matriz metálica.
- Comparar el grado de humectabilidad evaluado por el análisis microestructural con los datos que se obtienen de la medición de ángulo de contacto.

BIBLIOGRAFÍA

- Alcock, C. B. Itkin, V. P. Binary Alloy Phase Diagram vol. 1. 1989, p. 217.
- Bardal, A., "Wettability and interfacial reaction product in the AlSiMg surface-oxidized SiC system". Materials Science and Engineering a 159 (1992) 119-125.
- Bercouvici, S., "Controle des structures de solidification et des proprietes del alliages, Al-Si" Revue del Aluminium (Feb. 1979) 85-99.
- Fat-Halla, N. "Recent developments in hypoeutectic Al-Si A-S4G alloy" Journal of Materials Science 25 (1990) 3396-3400.
- Friedriksson, H., Hillert, M., and Lange, N. "The modification of aluminum-silicon alloys by sodium". Journal Institute Metals, 101 (1973) 285-289.
- García, H. A., et al "Compósitos de matriz metálica, ligera, materiales para hoy y el futuro ". ExpoMec Nov. México 1994.
- Han, N., Pollard, G. And Stevens R., "Interfacial structure and fracture of aluminum alloy A 356-SiC particle metal matrix composite." Materials Science and Technology (1992) vol. 8, 184-187.
- Ibrahim, I. A., et al "Particulate reinforced metal matrix composites- a review ". Journal of Materials Science 26 (1991) 1137-1156.
- Jin, I. Lloyd, D. J. "Control of interfacial chemical reaction in alumina reinforced aluminum matrix composites ". Second International Conference on Cast Metal Matrix Composites. Bryant Conference Center and Hotel Tuscalousa, Alabama. October 4-6, 1993.
- Kanicki, D. P., Rasmussen, W. "Processing molten aluminum Part 1. Understanding modification ". Modern Casting, January 1990, p. 55.
- Latkowski, A., "Strontium and modifier for aluminum- silicon alloys". Archiwum Hutnictwan, 28(1983) 187-191.
- Liu, H., et al. Journal of Materials Science 25 (1990) 4247-4254.
- Oh, S. Y., Cornie, J. A., and Russell, K. C. Ceram. Eng. Sci. Proc. 8 (7-8) 912-936, Usa (1987).
- Oh, S. Y., Cornie, J. A., and Russell, K. C. "Wetting of ceramic particulates with liquid aluminum alloys: Part 1. Experimental Techniques". Metallurgical Transactions A 20^a (1989) 527-540.
- Pai, B: C. Et al "Review role of magnesium in cast aluminum alloy matrix composites ". Journal Materials Science. 30 (1995) 1903-1911.

- Pekguleryuz, M. O. and Gruzleski, J. E. "Dissolution of reactive strontium containing master alloys in liquid aluminum and A 356 melts". *Metallurgical Transaction A*, 208 (1989) 815-831.
- Pekguleryuz, M. O. And Gruzleski, J. E. "Dissolution of non'reactive strontium containing master alloys in liquid aluminum and A 356 melts". *Canadian Metallurgical Quarterly* 28 (1989) 55-65.
- Salvo, L. Et al "Influence of particle oxidation on age-hardening behavior of as-fabricated and remelted SiC reinforced Al-1%Mg alloy ". *Materials Science and Engineering A* 135 (1991) 129-133.
- Sennosuke, T., Osamu, K. "Study on contact angles of Au, Ag, Cu, Sn, Al and Al alloy to SiC ". *Journal of Materials Science* 30 (1996) 1797-1802.
- Sukumaran, K. Et al "The effects of magnesium additions on the structure and properties of Al-7Si-10SiCp composites ": *Journal of Materials Science* 30 (1995) 1469-1472.
- Young-Hwan, K. "Effect of microstructure on the tensile and fracture behavior of cast A 356 Al/SiCp composite ". *Scripta Metallurgical et Materialia* vol. 31, no. 12, pp. 1629-1634. (1994).

REFERENCIAS DE CONSULTA:

- Cáceres, C. H: " On the effect of macroporosity on the tensile properties of the Al-7%Si-0.4%Mg casting alloy": *Scripta Metallurgica of Materialia*, vol. 32, n. 11, pp. 1851-1856 (1995).
- Cáceres, C. H., Selling, B. I. " Casting defects and the tensile properties of an Al-Si-Mg alloy" *Materials Science and Engineering A* 228 (1996) 109-116.
- Liu, Y.L., Kang, S. B. " The solidification process of Al-Mg-Si alloys", *Journal of Materials Science* 32 (1997) 1443-1447.
- Narciso, J. et al, " Wettability of binary and ternary alloys of the system Al-Si-Mg with SiC particulates" *Scripta Metallurgica & Materialia* 31, no. 11, p. 1495-1500 (1994)
- Paray, F., Gruzleski, J. E. " Effect of modification on aluminum matrix of Al-Si-Mg alloys" *Materials Science and Technology* 10 (1994) 757-761.
- Rauil, M. et al. " A study of influence of mishmetal additions to Al--7Si-0.3Mg (1m 25/356) alloy". *Metallurgical and Materials Transactions A* 27A (1994) 1283-1292.
- Yilmaz, F. Atasoy, O. A., and Elliott, R. " Growth structures in aluminum-silicon alloy II. The influence of strontium". *Journal of Crystal Growth* 118 (1992). 337-384.

ANEXO I.

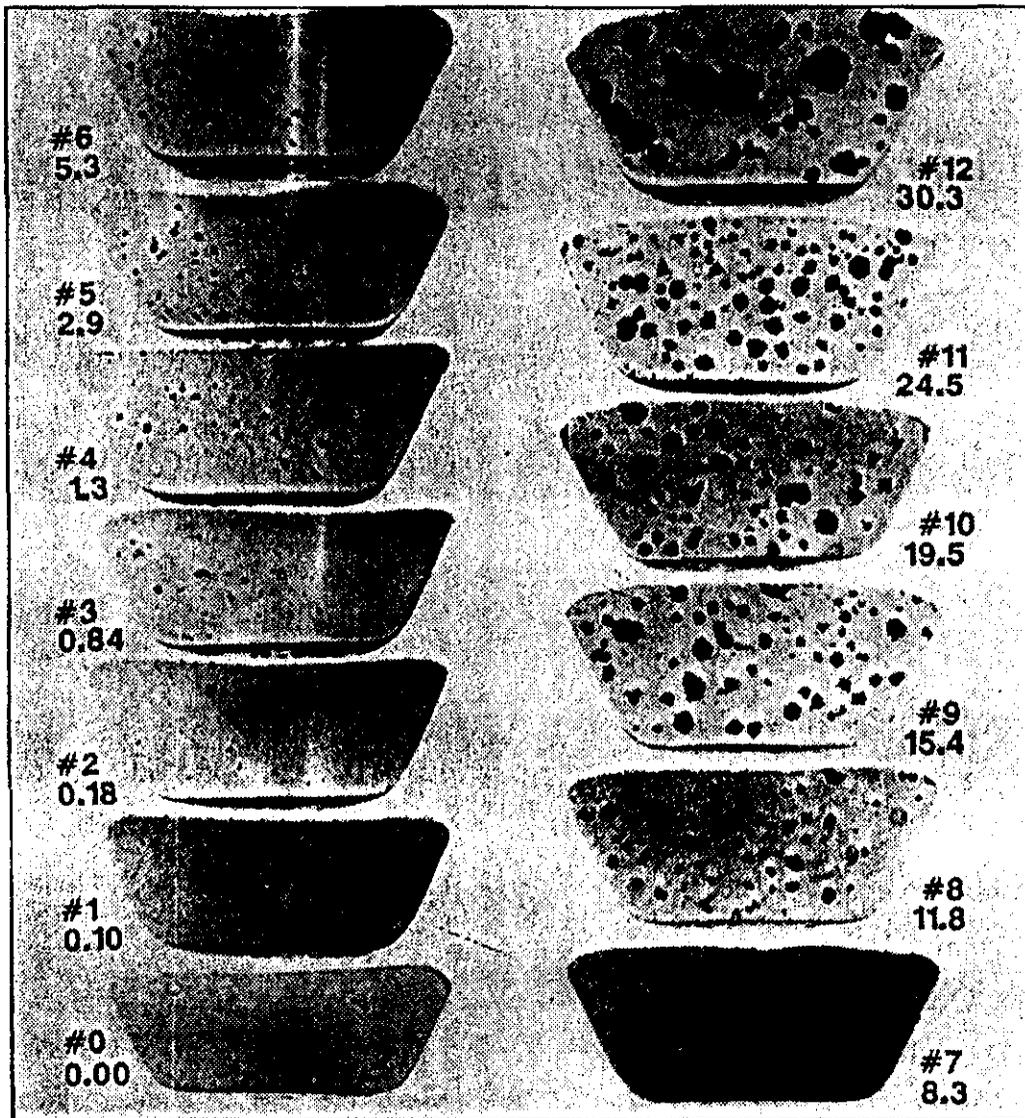
Reactivos usados en la preparación metalográfica de las aleaciones de Al.

Ataque	Composición	Para usarse por
1. HF	1 ml HF (48%), 200 ml H ₂ O	Algodón por 15 s o inmersión de 30-45 s.
2	1 g NaOH, 100 ml H ₂ O	Algodón de 5-10 s
3 ^a (Reactivo de Keller)	2 ml HF (48%), 3 ml HCl (conc), 5 ml HNO ₃ (conc), 190 ml	Inmersión de 8-15 s, lavar en vapor de agua, secar con aire. No remover productos de ataque de la superficie.
3B (Reactivo de Keller diluido)	20 ml ataque 3 ^a , 80 ml H ₂ O	Mezcla fresca antes de usar. Inmersión de la muestra de 5-10 s
4 (Reactivo de Keller modificado)	2 ml HF (48%), 3 ml HCl (conc), 20 ml HNO ₃ (conc), 175 ml H ₂ O	Inmersión de 10-60s, lavar en vapor de agua, secar con aire. No remover productos de ataque de la superficie.

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

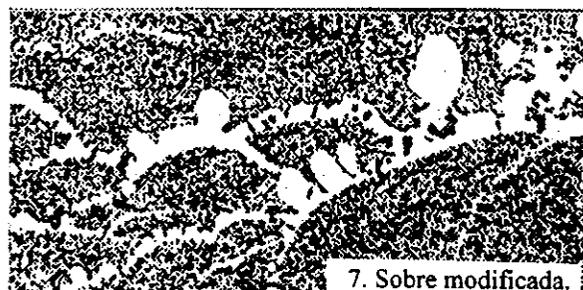
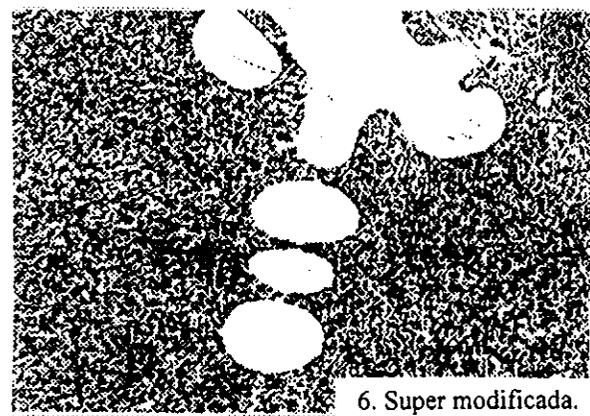
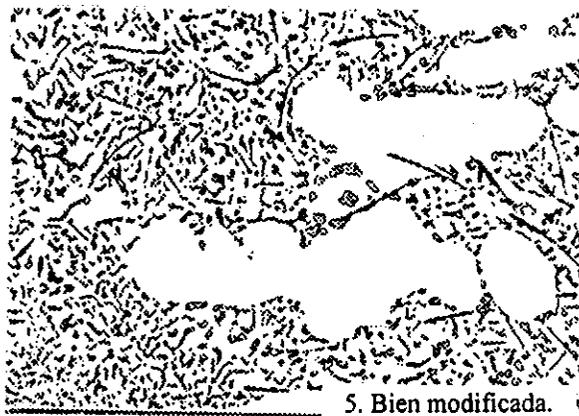
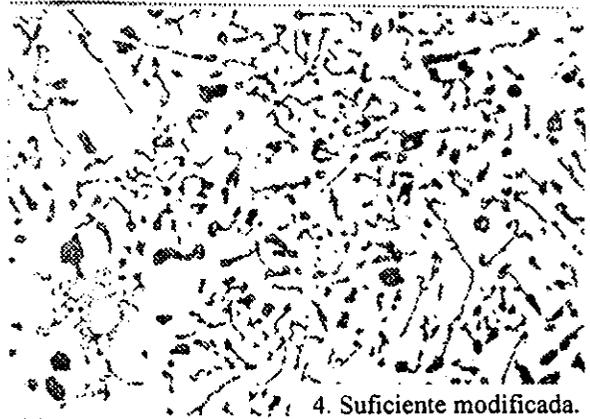
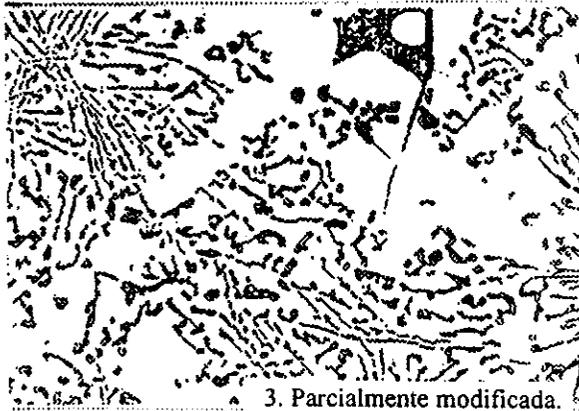
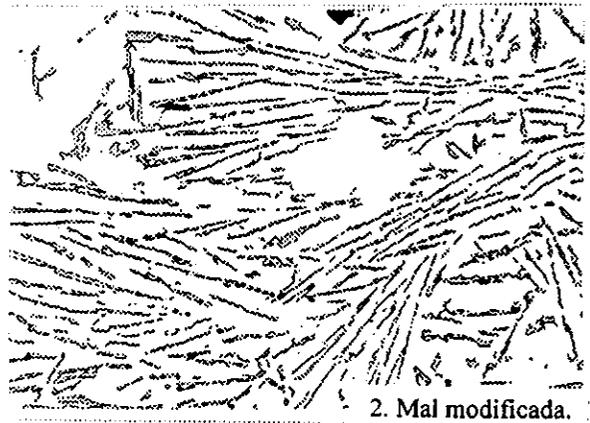
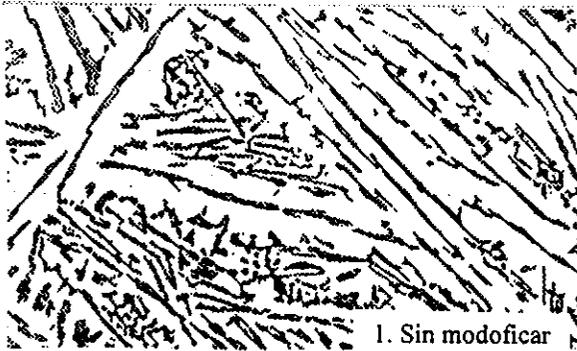
ANEXO II.

Se muestra el patrón de niveles de porosidad.



ANEXO III.

Se muestra el patrón de grado de modificación para sistemas de aleaciones eutéctica e hipoeutécticas de Al-Si, con varios grados de modificación de Si desde estructura sin modificada (1) hasta una estructura sobremodificada (7).



ANEXO IV.

Datos promedio para aleaciones monolíticas.

Aleación A356.

Área	Espaciamiento interdendrítico secundario (D.A.S.) (μm)
1	34.485
2	33.280
3	32.076
4	32.202
5	33.520
Promedio*:	33.112

Aleación A356-1%Mg

Área	Espaciamiento interdendrítico secundario (D.A.S.) (μm)
1	32.006
2	28.502
3	29.489
4	31.138
5	32.593
Promedio*:	30.745

Aleación A356-2%Mg

Área	Espaciamiento interdendrítico secundario (D.A.S.) (μm)
1	25.146
2	22.554
3	24.695
4	27.514
5	26.333
Promedio*:	25.248

Aleación A356-3%Mg

Área	Espaciamiento interdendrítico secundario (D.A.S.) (μm)
1	25.632
2	31.573
3	34.112
4	26.790
5	33.233
Promedio*:	30.268

Aleación A356-0.01%Sr

Área	Espaciamiento interdendrítico secundario (D.A.S.) (μm)
1	26.475
2	23.338
3	22.433
4	20.708
5	22.561
Promedio*:	23.103

Aleación A356-0.03%Sr.

Área	Espaciamiento interdendrítico secundario (D.A.S.) (μm)
1	33.978
2	37.678
3	34.315
4	30.753
5	35.297
Promedio*:	34.404

Aleación A356-0.1%Sr.

Area	Espaciamiento interdendrítico secundario (D.A.S.) (μm)
1	32.827
2	30.605
3	38.007
4	31.471
5	32.596
Promedio*:	33.104

*Por cada área se tomarón 10 valores de D.A.S. y después se calculo su promedio.

ANEXO V

Tabla 5.2.1.
Muestra A356/10%SiCp

Área	Número de partículas/mm ²	Número de conglomerados/mm ²	Distancia entre partículas. (μm)	D.A.S*. (μm)
1	336	3.8	21.238	14.185
2	381	3.8	17.770	14.007
3	368	5.1	16.274	16.631
4	342	1.2	14.225	15.872
5	303	1.2	17.205	14.982
6	323	1.2		
7	277	2.5		
8	297	3.8		
9	316			
10	290	2.5		
Promedio	322	3.36	17.342	15.135

Tabla 5.2.2.
Muestra A356/10%SiCp/1%Mg

Área	Número de partículas/mm ²	Número de conglomerado/mm ²	Distancia entre partículas. (μm)	D.A.S*. (μm)
1	439	3.8	25.455	18.721
2	400	1.2	25.000	17.922
3	284	1.2	32.011	18.990
4	323	2.5	26.659	15.985
5	297	1.2	32.363	11.696
6	129	3.8		
7	284	3.8		
8	297	2.5		
9	181	1.2		
10	194	2.5		
Promedio	280	2.8	28.297	17.662

Tabla 5.2.3.
Muestra A356/10%SiCp/3%Mg

Área	Número de partículas/mm ²	Número de conglomerados/mm ²	Distancia entre partículas. (µm)	D.A.S*. (µm)
1	258		36.946	20.422
2	284	2.5	47.850	19.296
3	258	2.5	33.934	21.155
4	219	1.2	48.915	19.463
5	232	1.2	34.651	18.043
6	207	2.5		
7	155	1.2		
8	194	2.5		
9	168			
10	323	2.5		
Promedio	236	2.5	40.459	19.675

Tabla 5.2.4
Muestra A356/10%SiCp/0.01%Sr

Área	Número de partículas/mm ²	Número de conglomerados/mm ²	Distancia entre partículas. (µm)	D.A.S*. (µm)
1	219	1.2	16.637	17.183
2	491	3.8	23.580	12.988
3	168		44.311	18.309
4	219		64.056	18.356
5	375	2.5	28.731	17.150
6	297	1.2		
7	362	3.8		
8	194			
9	207	1.2		
10	245	1.2		
Promedio	230	1.6	35.463	16.797

Tabla 5.2.5.
Muestra A356/10%SiCp/0.02%Sr

Área	Número de partículas/mm ²	Número de conglomerados/mm ²	Distancia entre partículas. (μm)	D.A.S*. (μm)
1	336	2.6	16.253	17.542
2	314	3.8	12.497	17.916
3				
4	314	3.8	11.948	17.198
5	206	2.6	14.968	15.932
6	232	2.6	14.506	18.092
7	228	1.3		
8	295	3.8		
9	310	1.3		
10	262	1.3		
Promedio	279	2.56	14.034	17.336

Tabla 5.2.7.
Muestra A356/10%SiCp/0.1%Sr

Área	Número de partículas/mm ²	Número de onglomerados/mm ²	Distancia entre Partículas. (μm)	D.A.S*. (μm)
1	362	2.5	46.700	18.169
2	620		20.649	17.471
3	543	2.5	32.810	18.764
4	400		32.631	18.659
5	387	1.2	37.787	18.632
6	362	1.2		
7	478	1.2		
8	310	1.2		
9	297	2.5		
10	375	2.5		
Promedio	382	2.5	34.115	18.339

Tabla 5.2.8.
Muestra A356/10%SiCp/0.2%Sr

Área	Número de partículas/mm ²	Número de conglomerados/mm ²	Distancia entre Partículas. (μm)	D.A.S*(μm)
1	280	3.8	17.828	14.261
2	271	2.6	15.256	16.644
3	284	2.6	13.281	11.237
4				
5	307	2.6	12.356	18.176
6	331	1.3	8.923	17.144
7	371	1.3		
8	300	1.3		
9	301	2.6		
10	344			
Promedio	278	2.26	13.525	15.492

*D.A.S. = Espaciamiento Interdendrítico Secundario.