UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON facultad de ingenieria mecanica y electrica division de estudios de postgrado



ESFEROIDIZACION DEL EUTECTICO EN LAS ALEACIONES ALUMINIO SILICIO

POR

VICTOR PARAMO LOPEZ

TESIS

EN OPCION AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA MIECANICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

MAYO DE 1998





1020123004



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN © DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



POR UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN VICTOR PARAMO LOPEZ DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

TESIS

EN OPCION AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA MECANICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA MAYO DE 1998



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis: Esferoidización en el eutéctico en las aleaciones aluminio silicio realizada por el Ing. Victor Páramo López sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales

El Comité de Tesis

Asesor Dr. Rafael Colás Ortíz Coasesor oasesor Dr. Salvador Valtierra Gallardo Dr. Eulogio Velasco Santes DIRECCIÓN GENERAL IBLIOTECAS Vo. Bo. M.C. Roberto Villarreal Garza División de Estudios de Postgrado

San Nicolás de los Garza, N.L.

Mayo de 1998

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



POR UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN VICTOR PARAMO LOPEZ DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

TESIS

EN OPCION AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA MECANICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

MAYO DE 1998

Dedico esta Tesis a:

María Esther López Lugo

A mi madre, que a lo largo de mi vida ha iluminado no solo lo buenos momentos si no también los de tristeza y que con su cariño me ha ayudado a ver siempre un buen mañana y un gran futuro.

*Salvador Páramo Rivera

A mi padre, a quien nunca comprendí y no supe conocer ni tampoco valorar. Ahora que no esta, el me ayuda a ver un mejor camino y comprender el pasado.

María Guadalupe. María Concepción. Sonia y Gloria. A mis hermanas por ser todas y cada una de ellas las mejores amigas que un hombre puede tener. Alegrando los momentos de mi vida, que son el mayor tesoro que tengo, inundando de felicidad mi ser.

Salvador. Marco Autonio, José Alfredo y Carlos Alberto. A mis hermanos por ser guías en mi vida, que me han ayudado a forjar mi carácter y también por permitirme DREC ayudarlos y enseñarme a convivir.

> A mis sobrinos Raúl. Junior. Florecita. Hainite. Jessica. Aaron. A mis cuñados Raúl. Flor, Lily. y Karla.

A la vida que me ha permitido conocer la felicidad, que me ha hecho caer y también me ha dejado levantarme, para continuar aprendiendo a vivir mejor. Aunque es un reto difícil, es el mejor que un hombre puede tener y si que vale la pena tomarlo.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Rafael Colás que ha sido el mejor libro que he tenido a largo de mi vida, tanto como amigo como maestro y guía. El Doc. es la persona más inteligente que conozco y aun así siempre esta dispuesto a enseñar y a ayudar a los demás, pero aun mas que su inteligencia me sorprende su humildad y buen humor.

A la Prof. Jean K. Gregory, mi futura asesora.

Al Dr. Alberto Pérez por haberme ayudado a través de la maestría y con quien también pase muy buenos momentos.

Al Dr. Eulogio Velasco por ayudarme realizar esta tesis y con quien sin su ayuda no pude haberla terminado.

Al Dr. Salvador Valtierra, quien me permitió realizar mi Tesis en el departamento de R&D de la empresa Nemak, incluso cuando fue de una manera precipitada.

A mis maestros del DIMAT, entre ellos a J.A. Garib.

Especialmente a mis amigos y compañeros del DIMAT Miguel Angel Yescas, Salvador Almaguer, Luis Miguel Beltrán, Enrique López, Tomas Lozano, Carlos Jauregi, Javier Grijalva, J.P. Vasquez, Chuy Talamentes, Toño Loera, Agustín Arroyo, Paco Hernández, J.L. Cavazos, Moisés Hinojosa, Guillermo, Dora Irma, a las Anas, Alejandro Torres, Javier, Rafael Mercado, Esperanza, Idalia, Paty, Rosy, Selene, Margarita, Octavio, Pedro, Juanelo, Claudia, Adriana, Angelica, Mario, Nahum, etc.

A mis amigos Robet Torres, Sabás Jiménez, Tupac Navarro, Ricardo Ríos, Carlos García, Miguel A. Yescas, Salvador Almaguer, Luis Miguel Beltrán, Enrique López, Oscar Pérez, Preben Christiansen, Mario Cavazos, Juan Rodríguez, Jorge Gómez, David, Christian, Rafa, Charly, etc.

Y muy especialmente a Mayra.

Al CONACYT por la beca que me proporciono para realizar mi maestria y sobre todo a los millones de Mexicanos que contribuyen a que esto sea posible.

A la FIME de la UANL, por tener un departamento tan bueno como es el DIMAT. A este último, que cuenta con un excelente personal en todos sus niveles.

INDICE

	Página
Resumen	i
Capítulo 1	
Introducción	1
Capítulo 2	
Aleaciones vaciada Al-Si	4
2.1 Aspectos generales	4
2.2 Piezas vaciadas de aluminio	6
2.3 Aleaciones A319.0	7
2.4 Microestructuras	8
2.4.1 Estabilidad a nivel atómico	10
2.4.2 Fuerzas generadoras de cambios en	
microestructuras. Reducción de energía libre	13
2.5 Aspectos mecánicos de las microestructuras	
del eutéctico de la A319.	15
2.5.1 Sobreenfriamiento y cambio de estado.	18

UNICapítulo 3 IDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN Eutéctico y sus modificaciones durante la solidificación

tectico y sus modificaciones durante la sondificación	
la aleación A319 DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOT	ECAS
3.1 Aspectos generales	21
3.2 Nucleación	21
3.2.1 Nucleación homogénea	23
3.2.2 Nucleación heterogénea	24
3.2.3 Incubación	27
3.2.4 Nucleación en las dislocaciones	29
3.3 Consolidación de la solidificación	29
3.4 Control de la interfase y de la difusión	31
3.5 Solidificación del silicio en el eutéctico de Al y Si	33
3.6 Solidificación direccional de una aleación	39
3.6.1 Dendritas	43
3.7 Causas de la esferoidización del eutéctico	48

de

	Capítulo 4		
	Procedimiento experimental	60	
	A 1 Aspectos generales	60	
	4.2 Molde utilizado	60	
	4.3 Tratamiento térmico	61	
	4.4 Análisis de imagen y metalografía	62	
	4.5 Variables medidas en el análisis de imagen	65	
	4.6 Dureza	66	
	Capitulo 5		
\mathbb{P}	Resultados y discusión	68	
		68	
5	5.2 A pálicia motolomático	70	
R	5.2 Analisis inclaiografico	84	
B	5.5 Espacialmento curte parteuras		
E			
17 d	Capítulo 6	07	
	Conclusiones y recomendaciones	87	/
		97	
	6.1 Conclusiones	87	
T T T T	6.2 Recomendaciones	88	-
UN	IVERSIDAD AUTONOMA DE M	NUEVO LEON	
	Apéndice A	90	(R)
	DIRECCIÓN GENERAL DE BIBL	IOTECAS	
	Referencias	94	

.*

RESUMEN.

Esta Tesis se enfoca al estudio de una aleación aluminio silicio utilizada para la fabricación de cabezas de motor vaciadas en moldes metálicos permanentes con corazones de arena. El trabajo está enfocado en el efecto esferoidizante en las partículas eutécticas de silicio que se genera por tratamientos térmicos.

El efecto de los inoculantes como el Sr es el de transformar la estructura eutéctica del silicio. Cuando no se utiliza inoculante, esta estructura solidifica en forma de agujas o placas aciculares. El Sr modifica el aspecto del Si, obteniendo el eutéctico en forma de fibras entrelazadas similares a un racimo de coral marino. De acuerdo a la cantidad de inoculante se tendrá una morfología diferente del eutéctico. Entre más Sr se agregue, mayor será el cambio de las placas a fibras más pequeñas.

El eutéctico de las aleaciones aluminio silicio también se puede modificar variando la velocidad de enfriamiento. Al enfriarse más rápido la aleación cuando solidifica en el molde en que se vacie, se obtiene una estructura eutéctica más fina con dimensiones menores. Por ejemplo al utilizar un molde de arena y uno de metal. la transferencia de calor es más rápida en el de metal.

DIRECCION GENERAL DE BIBLIOTECAS

El eutéctico también se modifica con los tratamientos térmicos que recibe la aleación. Cuando éste se someta a una temperatura de 470° C por diferentes periodos de tiempo, que parten de cero hasta cuarenta horas se modifica el eutéctico en diferentes grados. El efecto en el eutéctico es el de transformar su morfología inicial, a una de aspecto más esférico, redondeando sus estructuras. A tiempos cercanos a las cuarenta horas el eutéctico tiene un aspecto bastante redondo y la cantidad de partículas del eutéctico disminuye substancialmente. Es por esto que la morfología del eutéctico puede presentar una variedad de presentaciones, especialmente si consideramos que existen una combinación de factores que depende de la cantidad de Sr, de la velocidad de enfriamiento y del tratamiento térmico.

No importa el aspecto y la cantidad de partículas inicial del eutéctico, la tendencia de las muestras de esta aleación aluminio silicio es las de disminuir la cantidad de partículas y la de una esferoidización de las mismas. Esto ocurre en una manera bastante notoria y significativa.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN © DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

CAPITULO 1.

INTRODUCCION.

El aluminio y sus aleaciones están entre los materiales más extensamente utilizados industrialmente. Por ejemplo, éstos se aplican en la industria automotriz, en la producción de partes de motor, en suspensiones o en rines; en la construcción como paneles decorativos, en puertas, o en barandales; en la fabricación de maquinaría como vigas y soportes o en cubiertas o paneles; en la industria aeronáutica para construir estructuras que sirven como el soporte de las aeronaves, así como en láminas para formar el exterior de éstas; en la industria alimenticia para producir latas y recipientes de bebidas y alimentos, también para recubrir bolsas o envolturas plásticas o de papel con una capa que le da mayor protección a los alimentos; en la industria eléctrica para fabricar cables conductores de corriente y en muchas otras industrias.

Como se puede apreciar las aplicaciones del aluminio y sus aleaciones están muy diversificadas. El gran uso de éstas se debe en gran medida a las cualidades tales como una baja densidad, una resistencia mecánica aceptable, una muy buena resistencia a la corrosión, una buena conductividad eléctrica y térmica, capacidad de alearse con una gran cantidad de elementos, sobre todo, a la buena relación que guarda su resistencia mecánica entre su densidad.

La industria aeronáutica se ha beneficiado enormemente de las aleaciones de aluminio gracias a la buena relación de cualidades de éstas, específicamente, a la relación entre la resistencia mecánica y densidad. El aluminio posee esta ventaja competitiva en comparación con el hierro vaciado y con los aceros, los cuales presenta mayor resistencia mecánica, pero también mayor densidad. En la industria aeronáutica esto es primordial por que las aeronaves deben ser tan ligeras como sea posible, debido al costo del combustible y principalmente a la factibilidad de la propia capacidad de carga de las turbinas y motores disponibles, así como al las exigencias en diseño del avión. Gracias a

la utilización de las aleaciones de aluminio ha sido posible la propia concepción de la mayoría de los aviones actuales e incluso de los mismos cohetes y naves especiales.

En la industria automotriz la principal demanda es la de bajar el peso del automóvil para poder disminuir el consumo de gasolina. En los países sin recursos naturales como petróleo y gas y en donde el costo de éstos es muy alto, se da un gran énfasis en la utilización de materiales ligeros como las aleaciones de aluminio y los plásticos. Recientemente los países con recursos naturales también han tomado esta consigna, debido a la gran contaminación que presentan en sus grandes urbes y zonas industriales. En los E. U. A. se legisló y enunció el "Clean Act". o acta de limpieza, la cual requiere que las compañías fabricantes realicen mejoras substanciales en los automóviles para disminuir la contaminación. Una forma de atacar ésto por parte de las compañías es disminuir el peso del automóvil. De manera, que las empresas automotrices se han dado a la tarea de desarrollar partes en aleaciones de aluminio y en otros materiales que antes no se producían debido a las exigencias mecánicas de su uso.

En la industria automotriz se utilizó al principio el aluminio para fabricar partes que no estuvieran sometidas a grandes cargas de tensión, flexión, fatiga o combinaciones de éstas. Tales como gargantas de aire y gases, carcazas de transmisión. cajas de dirección, tanques de gasolina, lámina para carrocería, cabezas de motor y monoblocks. Hoy en día existen muchas otras aplicaciones. Algunas partes como los pistones tienen una participación en el mercado del 100 %, otras, como las cabezas de motor dominan entre el 75 % en los E.U.A. y el 95 y 97 % en Japón y Europa. En la actualidad se están empezando a producir piezas en aluminio con grandes exigencias mecánicas, por ejemplo los brazos y uniones de suspensión, los cuales demandan una alta calidad.

Las aleaciones de aluminio pueden ser vaciadas, laminadas, extruídas, tratables o no térmicamente. Normalmente los elementos de aleación que están presentes en estas son el silicio, cromo, cobre, magnesio, manganeso y zinc, pero se puede alear con muchos más, algunos elementos de aleación son utilizados en muy pequeñas cantidades, para

propósitos muy especializados, entre estos está el sodio y el estroncio los que se utilizan como modificadores de la fase de silicio.

A nivel mundial existen diferentes organizaciones que han clasificado al aluminio y sus aleaciones, las más importantes están en E.U.A., Japón y Europa. En México se toman principalmente las normas de los E.U.A. como referencia.

Las aleaciones de aluminio reciben una gran cantidad de procesamientos, algunos de ellos se aplican en forma de trabajo mecánico y otros en forma de tratamiento térmico, los cuales modifican las propiedades de las mismas. Las cualidades de las aleaciones también se pueden modificar en el momento en que se solidifican las mismas, así mismo como se puede tener una combinación de procesos que afecten las propiedades finales de las aleaciones. En esta Tesis, se trabaja sobre aleaciones aluminio-silicio, las que son modificadas en la solidificación variando la cantidad de Sr en las mismas y también con la utilización de diferentes medios de enfriamiento en las mismas, ya sea con moldes de metal o de arena. Con las aleaciones aluminio-silicio ya en estado sólido, las propiedades se pueden cambiar con tratamientos térmicos. Los cuales consisten en someter la aleación a una temperatura de 470°C, en rangos de tiempo desde 0 hasta a 40

hrs. UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Esta Tesis se enfoca en los cambios que sufre el eutéctico de silicio en las aleaciones aluminio-silicio, específicamente en la A319. La morfología del mismo se ve considerablemente afectada, con el consecuente cambio en las propiedades de la aleación. El cambio morfológico ocurrido puede resumirse como una transformación del eutéctico, de manera que este tiende a volverse más esférico o redondo. alcanzando en ciertos casos un alto grado de esferoidización. Donde partículas con geometría muy diferente a una esfera, al final del proceso de modificación terminan siendo muy similares a las mismas. La técnica con la que se mide este cambio es la de cuantificación de imágenes digitales.

CAPITULO 2.

ALEACIONES VACIADAS AI-Si.

2.1. ASPECTOS GENERALES.

La industria automotriz ha sido un gran motor para la sociedad durante el siglo XX, aunque el desarrollo de los primeros automóviles empezó en la parte final del siglo XIX en E.U.A. y en Europa. El auto ha sido una revolución tecnológica tan grande que generó el desarrollo de la producción en serie, de la automatización de procesos y gran parte de las prestaciones económicas que se dan actualmente, se dieron por primera vez en la industria automotriz. El transporte automotor es utilizado como autobús escolar, ambulancia, transporte de carga, vehículo militar, etc. De hecho éste jugó un papel primordial en las guerras más importantes de la historia, la primera y segunda guerras mundiales. El auto rivaliza con invenciones tales como el motor de vapor, teléfono y lampara eléctrica. Sólo una máquina rivaliza en este siglo con el cambio social generado por el automóvil, esta es la computadora, sus redes y programas.

Como se puede ver, los transportes automotores tiene usos muy diferentes y se someten a condiciones muy variadas y extremas. Por eso para fabricar sus diferentes componentes se requieren de materiales de todo tipo, con diferentes cualidades y calidades. Entre los metales se tiene al acero, hierro, alumínio y cobre, que son de los más utilizados en la industria automotriz. De estos el hierro y acero, son los que tienen mas aplicaciones y una mayor participación, sin embargo son materiales con alta densidad, que le agregan mucha inercia al auto, por ende demandan más trabajo al motor y éste quema más combustible, él cual cuesta y contamina.

Desde los años 50 en Europa y Japón, lugares donde no se cuentan con recursos petroleros suficientes para cumplir con su propia demanda de consumo interno, se fabricaron automóviles pequeños como solución para disminuir el peso de éstos. En los

años 70 con la crisis de petróleo en los E.U.A., Europa y Japón empezaron a fabricar automóviles con materiales más ligeros en algunas de sus partes, por ejemplo cabezas de motor, pistones y monoblocks fabricados en aleaciones de aluminio, además se han utilizado muchos otros materiales en la fabricación de otras partes. En la década de los 80's y 90's la consigna para bajar el peso de los automóviles ha sido la de que consuman menos energía, para que bajen los índices de contaminación en las zonas urbanas. Esto ha generado la necesidad de producir partes del automóvil sometidas a cargas mecánicas más exigentes en aleaciones de aluminio y otros materiales ligeros, por ejemplo los brazos y uniones de la suspensión. Antes estas no se producían por vaciado de aluminio por la desconfianza en sus cualidades y calidad, mas con el advenimiento de la modelación de la solidificación por computadora, esto ha sido posible. El peso de las partes del automóvil ha disminuido en promedio, aunque el peso total experimentó una baja en los 70s y 80s, en los 90s se ha vuelto a incrementar, Fig. 2.1¹. Esto no se debe a que se estén produciendo piezas con materiales pesados que se utilizaban hace un par de décadas, si no que ahora la mayoría de los automóviles tiene más accesorios tales como bolsas de aire para el conductor y copiloto, fabricadas en acero, barras laterales de seguridad en la puertas, etc.



Fig.2.1. Peso promedio de los automóviles personales en Norte América¹.

2.2. PIEZAS VACIADAS DE ALUMINIO.

El principal aspecto a considerar en una pieza vaciada es el de las condiciones a las que se va a someter durante su uso. Por ejemplo las cargas mecánicas de tensión, compresión, fatiga mecánica y térmica. Otros aspectos como la complejidad en el diseño del molde para calcular la fluidez necesaria del líquido, así como el método de vaciado, también deben ser tomadas en cuenta consideraciones económicas, así como todo tipo de :

•Consideraciones del proceso de vaciado: fluidez, resistencia al agrietamiento en caliente, intervalo de solidificación.

•Consideraciones en el diseño del molde: intervalo de solidificación, resistencia al agrietamiento en caliente, fluidez, soldadura en el dado (vaciado en dado).

•Propiedades mecánicas: resistencia, ductilidad, respuesta al tratamiento térmico, dureza.

•Requerimientos de servicio: resistencia a la corrosión, tratabilidad en la superficie, estabilidad dimensional, estabilidad térmica. etc..

•Aspectos económicos: maquinabilidad, soldabilidad, tratamientos térmicos necesarios, costos de lingote y vaciado.

Las aleaciones vaciadas de aluminio pueden clasificarse, según su uso, en las siguientes categorias : aleaciones para la producción de rotores, aleaciones para pistones y partes sometidas a temperaturas elevadas, aleaciones de usos y propósitos generales, aleaciones vaciados en molde, aleaciones de magnesio, aleaciones Al-Si duraluminio.

Desde un punto de vista económico, las aleaciones vaciadas más importantes son las de la categoría de usos y propósitos generales; principalmente por su mejor característica de vaciado. En las aleaciones de esta categoría se tienen las del tipo silicio-cobre, entre éstas la 213.0, 308.0, y 319.0, en las cuales el silicio proporciona buenas características de vaciado; el cobre brinda una resistencia moderada con una mejora en la maquinabilidad, con una reducción en la ductilidad y una baja en la resistencia a la corrosión. El contenido de silicio se maneja entre el 3 y 10.5 %, mientras que el cobre

está entre el 2 y 4.5%. Generalmente se utilizan tratamientos térmicos en este tipo de aleaciones, en general, en esta categoría, el tratamiento de envejecimiento natural (T5) puede aplicarse para mejorar la maquinabilidad y dureza.

2.3. ALEACION A319.0

2.2.

Anteriormente conocida como ASTM. SC64D, SAE. 326, número UNS. AO3190, internacionalmente ISO AlSi6Cu4. La composición química tiene los límites de 3.0 a 4.0 Cu, 0.10 Mg máx., 0.50 Mn máx., 5.5 a 6.5 de Si, 1.0 Fe máx., 1.0 Zn máx., 0.25 Ti máx, 0.35 Ni máx., el resto 0.5 (incluyendo al Sr y Na) y el Al es metal base. Las propiedades mecánicas son indiferentes a las impurezas. Esta aleación se usa para producir cabezas de automotores, tapas de puntería (cubiertas de cigüeñal), estructuras para montar máquinas de escribir y otras aplicaciones donde se requiere buenas características de vaciado y soldabilidad, presión de sellado y una resistencia mecánica moderada. Las características típicas de esta aleación se muestran en las Tablas 2.1 y

VERS	Resiste la tens	encia a ion (a)	Resiste la ceder tensio	ncia a scia en n (a)	Flongacion (a)(b)	Dureza (c)	Resis al c	tencia orte	Resiste la fati	encia a ga (d)	Resister ceden compro	ncia a l icia en esion(a)
Condicion	MPa	ksi	MPa	151	^ 0	HB	MPa	ksi	MPa	ksi	Ml'a	651
Vac ado en Arena-		()	I GI	-1N	FRAI	T)FI	\mathbf{R}		TH		S	5
Vaciadas	185	27	125	18	2 0	70	150	22	70	10	130	19
T6	250	36	165	24	20	80	200	29	75	11	170	25
Molde permanente												
Vaciadas	235	34	130	19	25	85	165	24	70	10	130	19
T6	280	40	185	27	30	95	185	27				

(a) Las resistencias y elongaciones no se modifican o se micioran a bajas temperaturas (b) En 50 mm o 2 in (c) Carga de 500 kg. bola de 10 mm (d) En ciclos de 5 x 10^8 , prueba tipo R R. Moore

Relacion de Poisson 0 33 Modulo Elástico 74 Gpa (10 7 x 10⁶ psi) Cone 28 GPa (4 0 x 10⁶ psi)

Tabla 2.1. Propiedades mecánicas en barras vaciadas en molde permanente y en arena, en sus condiciones de vaciado y tratamiento térmico de envejecimiento artificial (T6) en la aleación 319.0^{-2} .



UNI 2.4. MICROESTRUCTURAS: ÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DEl término de microestructuras se refiera a estructuras que tienen dimensiones desde 0.3 nm hasta un tamaño que alcanza dimensiones suficientes para apreciarse a simple vista, con longitudes desde mm hasta m. Las microestructuras incluyen tamaño de grano, fases, combinación de éstas, dendritas, etc. Estas pueden ser modificadas por métodos mecánicos, químicos o térmicos. Las microestructuras son responsables de muchas de las propiedades de los materiales como resistencia a la tensión, a la fatiga, conductividad eléctrica, acabado, etc. Es primordial el poder controlarlas para tener un material capaz de proporcionar las características deseadas. En la actualidad se ha encontrado la manera de producir diferentes microestructuras en una gran variedad de materiales, con las cuales se pueden obtener un gran intervalo de propiedades que son necesarias en la fabricación de una gama de productos. Es posible seguir mejorando las características de éstas, buscando nuevos procesos, si es necesario, creando nuevos materiales.

Normalmente en la naturaleza se tiene una extensa variedad de materiales en bruto, que sirven para cumplir con muchas de las demandas y necesidades. La mayoría de estos materiales poseen microestructuras cinéticamente estables, las cuales permanecerán igual al menos que cambien las condiciones del ambiente en que se encuentran. Por ejemplo una roca está formada de minerales que han experimentado una serie de procesos, desde la formación de ésta, hasta dicho momento, logrando que las microestructuras de la roca tengan tan poca energía interna, que ya no experimentarán transformaciones por si mismas. Si se toma el ejemplo de "macroestructura", se puede suponer que se tiene la estructura de la Fig.2.2 formada por dos postes y una viga, sobre la cual se aplica un gran peso. En este caso el peso juega el de la energía libre que sirve como fuerza motriz del proceso. Si este peso es más del que esta estructura pueda soportar, será sólo cuestión de tiempo para que las estructura sea modificada, hasta que el peso la logre vencer, doblándola y después rompiéndola. Aunque este ejemplo es bastante simple, permite plantear términos importantes. Si observa en el pl. de la Fig.2.2, que por un cierto tiempo, la estructura tendrá la rígidez suficiente para no sufrir modificación alguna; esto es será estable por un determinado tiempo. Esta estabilidad temporal de una estructura o de un material es conocida como metaestabilidad; éste es un término ampliamente utilizado en la fisicoquímica y en la metalurgia. El período de tiempo durante el cual la estructura es estable puede ir desde segundos hasta años, en si cualquier tiempo durante el cual la estructura pasa de un estado de alta energía a uno con la mínima energía posible. Si la estructura nunca fuera metaestable, esto es que no permanezca un tiempo medible en un cierto estado, se tendrían condiciones de inestabilidad. En la Fig.2.2 sólo se tiene tres etapas cinéticas en la trayectoria desde la metaestabilidad hasta la estabilidad, pero puede haber procesos con un gran número de

etapas. Aunque se ha ejemplificado con una macroestructura, analizar una microestructura no es diferente, puesto que en si las dos poseen una determinada estabilidad a permanecer en un estado y no cambiarán a otro al menos que exista una fuerza que las haga cambiar. Esta fuerza pudiera ser proporcionada por cualquiera forma de energía.



UNI 2.4.1. Estabilidad a nivel atómico. NOMA DE NUEVO LEÓN

Este punto es de suma importancia por que es fundamental el poder entender el principio básico de toda transformación en una microestructura. Desde un punto de vista atómico, cuando hay una transformación puede representarse como en la Fig. 2.3. Aquí las abcisas pueden ser cualquier variable que mida el avance de la reacción, usualmente el tiempo. Donde F1 es la energía libre del átomo en su posición inicial y Ff después de la transformación. $\Delta F = Ff - F1$ es negativa y es la energía que provoca o lleva a cabo la transformación. El cambio del átomo del estado inicial al final es frenado por una barrera de energía ΔFA , por eso hasta que el átomo no pueda adquirir la energía libre

de activación se disipa cuando el átomo posee la cantidad de energía mínima para pasar la barrera, ésta es una energía por lo menos igual a la Δ FA. El átomo que posee la máxima energía libre F_A^0 es inestable, con lo que se considerara como activado o en transición.

La energía libre adicional para que un átomo pueda transformarse, puede ser proporcionada por una fluctuación térmica, así que se espera que la rapidez de las transformaciones dependa de la magnitud de ΔFA y en la forma de la distribución de la energía que se obtiene del movimiento térmico aleatorio. En la mayoría de los problemas de interés practico ΔFA >>kT, donde k es la constante de Boltzman, así que el promedio con el que se sobrepasa la barrera de energía es muy pequeño. Por lo cual una partícula, que esté detenida por la barrera pasará la mayoría del tiempo cerca de F1.



Coordenada de Reacción

Fig. 2.3. Cambio de la energia libre de un átomo en proceso de transformación. La coordenada de reacción es cualquier variable que defina el avance de un proceso.

Si se supone que el estado activado es uno de quasi-equilibrio y si el número de partículas por unidad de volumen en el estado de transición es C_A y en el estado inicial es C_i , entonces para tener un equilibrio entre los dos estados, se puede tener una constante de equilíbrio como :

$$K^{*} = C_{A} / C_{I} \tag{2.1}$$

K* está dada por la relación termodinámica :

$$K^* = \exp(-\Delta F A/kT) \tag{2.2}$$

Puesto que la rapidez de transformación debe de ser proporcional a CA, se tiene que :

$$R = C \cdot C_1 \cdot \exp(-\Delta F_A / kT)$$
(2.3)

Es más común discutir la termodinámica en términos de energía interna de activación ΔU_A y de la entropía de activación ΔS_A , las cuales están relacionadas con ΔFA con la ecuación estándar :

$$\Delta FA = \Delta U_A - T\Delta S_A \tag{2.4}$$

La ecuación (2.3) puede escribirse como :

$$\mathbf{R} = \mathbf{A} \cdot \exp(-\Delta \mathbf{U}_{\mathbf{A}}/\mathbf{kT}) \tag{2.5}$$

En donde el componente de la entropía Δ FA es incluido en el factor de frecuencia A. La ecuación (2.5) es conocida como la ecuación de Arrhenius. Para adecuarse a problemas experimentales se escribe :

 $R = c - \Delta U_A/kT$

El logaritmo de la rapidez del cambio puede variar linealmente con respecto al inverso de la temperatura absoluta. Un gran número de reacciones físicas y químicas, tanto homogéneas como heterogéneas se comportan de esta manera, indicando que este modelo es aceptable. Otras reacciones siguen modelos de ecuaciones cuadráticas, exponenciales, etc.

El gran efecto de la temperatura en la rapidez de la reacción. se debe al factor de energía exponencial. Tomando un valor típico para un proceso metalúrgico, por ejemplo si $\Delta U_A = 2eV$ por átomo y con k $\geq 8.6 \times 10^{-5}eV$ K, se tiene que a 1000 °K un valor de exp $(-\Delta U_A/kT) \approx 10^{-10}$ y a 300 °K uno de exp $(-\Delta U_A/kT) \approx 10^{-33}$. Esto implica, que una reacción que toma 1s a 1000 °K, tomaria 3 x 10¹⁴ años a una temperatura ambiente de

(2.6)

27 °C. Esto da la base para obtener diferentes microestructuras metaestables, como un eutéctico de silicio en forma de fibras entrelazadas, tipo coral, en la aleación A319 o una estructura martensítica en un acero, etc. Entre más grande sea el valor de ΔU_A , mayor es la variación de la rapidez de la reacción, en relación de la temperatura.

2.4.2. Fuerzas generadoras de cambios en microestructuras. Reducción de energía libre.

El término de fuerza de transformación no es del todo apropiado para los cambios microestructurales, puesto que la energía libre generalmente no está en función de la distancia, así que imaginar una fuerza como el diferencial de la energía con respecto a la distancia no es normalmente utilizado. Como quiera, en el sentido cualitativo de provocar una reacción se puede suponer que los cambios en magnitud de la energía libre son indicativo de la energía de transformación. Además muchos procesos se llevan a cabo por un cambio en la energía libre constante en unidades de volumen en J/m³ y para todos los cambios de este tipo hay una fuerza constante con unidades N/m² entre la fase origen y la que está en formación. Puesto que todos estos cambios ocurren a presión constante, ésta queda en términos del cambio de entalpía libre de Gibbs (Δ G) y no en el de la Helmholtz (Δ F). Para cambios en fases condensadas el trabajo realizado contra la presión atmosférica, cuando estos involucran cambios de volumen pequeños en el material es despreciable, incluso cuando el trabajo se lleva a cabo a presión constante. De esta manera se pude suponer que el cambio de energía libre transformadora o energía libre de Gibbs (G) está dada por.

$$G = H - TS = U + PV - TS$$
(2.7)

Se ha mencionado que los cambios de energía pueden tener su origen en un cambio de origen químico. la energía química se encuentra en regiones libres de tensiones residuales. La energía por tensiones residual, es aquella que se genera por tensiones elásticas de corto y largo alcance. La energía libre interfasial es la energía extra entre los

13

átomos de las distintas fases. No puede haber una completa separación entre estos tipos de energía. Por ejemplo, la energía química en una distribución de un soluto no uniforme tendrá una contribución a la energía libre de esfuerzos residuales, si esta causa que el volumen por átomo varíe con los contenidos del soluto, esto implicará una distorsión elástica o la generación de una serie de dislocaciones, las que se forman para acomodar el cambio de volumen. De manera similar, la presencia de una interfase curva entre fases diferentes, alterará la composición química entre éstas. Sin embargo, es posible distinguir el origen principal o tipo de energía libre con mayor involucramiento en la generación del cambio.

En la Fig. 2.4 se muestra esquemáticamente como cambia la energía libre de un metal puro con respecto a la temperatura. En el punto de fusión la energía libre del líquido y el sólido son iguales; abajo del punto de fusión el sólido tiene una menor energía libre y es, por lo tanto, la fase más estable y viceversa. El cambio de la energía libre de las dos fases, cuando la temperatura cae por debajo del punto de fusión, representa un incremento en la fuerza de transformación para la cristalización del metal líquido sobrenfriado. Los cambios en la magnitud de la energía libre pueden obtenerse fácilmente de una figura similar, si se supone que el cambio de entalpía y de entropía de la cristalización no cambian con la temperatura.

$\Delta S = \Delta H/T_{m}$ $DIRECCIO_{\Delta G} = \Delta H(T_{m}-T)/T_{m} - (\Delta H \cdot \Delta T)/T_{m}$ (2.8) (2.9)

Generalmente, los valores de la energía libre transformadora, originada por tensiones residuales y por efectos de la interfase, son pequeños al compararlas con los de la energía de origen térmico o con los cambios de estado físico. Por ejemplo, el valor del calor latente de fusión (ΔH) para un metal como el aluminio es de 10.8 kJ/mol y para el metaloide silicio es de 46.4 kJ/mol. Esto es el cambio de energía libre de cristalización en el aluminio variara desde 0 °K (se encuentra en una temperatura cercana al cero absoluto) hasta 937 °K (T_m), con un valor máximo de -10.8 kJ mol y en el silicio de 0 °K

a 1683 °K (T_m), con un valor máximo de -46.4 kJ/mol⁻³. En cambio, la magnitud involucrada en un variación de energía libre interfasial, responsable del efecto de maduración tipo Ostwald en una dispersión de precipitados, es de tan solo 20 J/mol⁻⁴. En otro ejemplo se tiene que en un material eutéctico fibroso, con un diámetro por fibra de 1 μ m, con el 25 % del volumen ocupado por las fibras y con una energía de 0.5 J/m² entre fases, la energía interfasial es de tan solo 5 J/mol. En estos dos últimos ejemplos se supuso un volumen molar de 10⁻⁵ m³/mol⁻⁵.



2.5. ASPECTOS MECANICOS DE LAS MICROESTRUCTURAS DEL EUTECTICO DE LA A319.

Se puede suponer que la aleación A319 está formada únicamente por una matriz de alumínio, con silicio dentro de ésta. El alumínio es aproximadamente el 87 % del peso de la aleación, mientras que el sílicio va del 5.5 al 6.5 % en peso, el resto son otros elementos. En la aleación se forman muchos compuestos intermetálicos, que incluyen otros elementos aparte de estos dos, por lo que los elementos mencionados anteriormente no están únicamente en una forma pura, sino también en diferentes compuestos

intermetálicos. El silicio de la A319 puede estar en diferentes formas, de éstas, las que interesa recalcar son las placas aciculares y las fibras entrelazadas tipo coral, ver Fig. 2.4. Si se imagina a la matriz de aluminio como un bloque de material casi uniforme, el silicio se encuentra entretejido o tendido dentro de la matriz, casi como las varillas de hierro que se tienden en una placa vaciada de concreto. En este caso las varillas representarían al silicio eutéctico, el cual puede estar en forma de placas aciculares o en forma de fibras de coral y el concreto sería el aluminio.



Fig. 2.5. Diagrama esquematico. (a) Estructura del eutectico de silicio con forma de placas aciculares, solidificadas sin inoculante, inmersas en una matriz de aluminio. (b) Estructura del eutéctico de silicio, en forma de fibras de coral, modificado con inoculantes durante su solidificación (silicio en color gris, aluminio en color negro)⁶.

Al generar tensiones o cargas de fatiga en una muestra de A319 con el eutéctico de silicio en forma de placas aciculares, éstas tienen una menor resistencia mecánica a la fractura, que la que tiene el eutéctico con fibras entrelazadas. Se pueden generar fracturas si se sobrepasa su límite de resistencia máximo, ya sea de ruptura o de fatiga, incluso llegando a partir la pieza. Cuando una grieta se genera y propaga en la matriz de aluminio tiene que vencer la oposición que esta le opone. La fase de aluminio es tenaz y dúctil por lo que absorberá bastante energía antes de dejar que la fractura se abra paso a través de ella⁷. Esta fractura al irse abriendo paso en el aluminio se va topando con las placas aciculares o las fibras de silicio, según sea el caso. El aluminio aleado con el

silicio adquiere una mayor dureza y una menor tenacidad, también una menor ductilidad que la del aluminio puro, ya que el silicio posee un dureza mayor y una pobre tenacidad.

Cuando el silicio eutéctico, que está dentro de la matriz de aluminio, está en forma de placas aciculares con extremos puntiagudos. Estos extremos funcionarán como puntos donde se concentran los esfuerzos, que se le estén aplicando a la muestra, acelerando la rapidez con que se producen y propagan las grietas. Si el silicio está en forma de fibras entrelazadas con extremos redondos, los cuales no acumulan tanto los esfuerzos, se reduce la rapidez con que se generan las fracturas en comparación con el caso anterior.

El desgaste de la herramienta utilizada para maquinar alguna pieza vaciada, al igual que el desgaste en el material a maquinar, es determinado por varios factores y ocurre mediante diferentes mecanismos, tanto en los materiales puros como en los compuestos. Entre estos factores se encuentra que a mayor dureza del material a maquinar habrá mayor desgaste en la herramienta. En estado puro el silicio es un material cerámico, que tiene mayor dureza que el aluminio puro. El eutéctico de silicio está como una segunda fase dentro de la principal, que es la del aluminio, esta fase de silicio aumenta la dureza del material formado por ambas. Esto es una de las causas por las que la A319 es más dura que el aluminio en estado puro. Obviamente de esta manera aumenta el desgaste de las herramientas con que se maquine la aleación. La orientación de la segunda fase. también afecta la cantidad de desgaste que sufre la herramienta. Si esta fase en su forma geométrica tiene una longitud mayor que otra, el largo es mucho mayor que el ancho, como es el caso de las placas aciculares o de las fibras del eutéctico de silicio y si esta longitud mas larga está en una posición perpendicular a la superficie por donde pasa la herramienta de corte. Esta última sufrirá un mayor desgaste, que si la longitud mayor fuera paralela a la superficie a maquinar 7 .

La forma de las partículas y fases abrasivas de una herramienta afectan la forma del surco o ranura formada en el material, al ser rasgada por la herramienta. También la forma de las partículas afecta la carga de contacto y el cambio de contacto elástico a plástico. Se sabe, que hay menos desgaste cuando los materiales son rasgados con partículas abrasivas redondas, que con partículas puntiagudas ⁷. La aleación está desgastando o achatando a la herramienta que la esté maquinando, en cierta forma casi maquina a la propia herramienta. Concretamente la fase del eutéctico de silicio es abrasiva para la herramienta. Con esto se puede suponer, que cuando el eutéctico de silicio esté presente en forma de fibras aciculares entrelazadas, formando una especie de coral, con extremos redondeados. Estos extremos causarán menos desgaste en la herramienta, que el desgaste causado por los extremos del eutéctico en forma de placas aciculares puntiagudas.

Los mecanismos mediante los que ocurre el desgaste en el material maquinado son normalmente microfatiga, labrado, acuñado, corte y microfracturado y combinaciones posibles de estos. Existen muchas dudas acerca de como ocurren estos y de la importancia de cada uno de ellos ⁷.

2.5.1. Sobreenfriamiento y cambio de estado.

La materia cualesquiera que sea su estado físico y las condiciones en que se encuentre, ya sea como un elemento puro o como un compuesto químico, mezcla o aleación, siempre se transformará de una forma en que ésta tenga la mínima energía interna libre posible. En los gases los átomos están en un estado energético que les permite moverse aleatoriamente, sin orden alguno, separados unos de otros; un estado ordenado no sería posible por que requeriría mayores fuerzas de atracción que las existentes. En un líquido existe movimiento aleatorio, mas hay unión entre los átomos, están juntos pero sin un orden fijo; ocasionalmente algunos pasarán a separarse tanto que estarán en estado gaseoso y en otras ocuparán temporalmente ordenes idénticos a los del estado sólido para este elemento. En cambio, en el estado sólido los átomos poseen una mínima energía. cuando están unidos unos con los otros, con posiciones fijas de una microestructura característica al elemento o aleación y únicamente poseen movimientos vibracionales dentro de estas posiciones de orden.

Para una aleación líquida, el perder calor cambia las condiciones de ésta y su estado de mínima energía ya no será el mismo, si esta perdida es suficiente la aleación se solidifica. Desde un punto de vista atómico, esto no ocurre simultáneamente en diferentes regiones del volumen del líquido vaciado, al menos en el molde que ha sido llenado con líquido de la aleación. Si fuera así se tendría nucleación homogénea, con la cual se tendrían las mismas posibilidades para solidificar en cualquier parte del molde, pero demandaría más energía que la nucleación heterogénea. En el caso presente, el vaciado no tiene las mismas condiciones en todas sus regiones. Porque hay partes del líquido vaciado en contacto con las paredes del molde, por ende, existe mayor pérdida de calor en éstas. En otras regiones el enfriamiento es mucho más lento, por no tener contacto alguno con paredes o con el mismo aire de la superficie, esto ocurre en el centro del vaciado.) Incluso hay diferencias al estar el líquido en contacto con una superficie de metal y con una de arena, ya que el metal permite una mayor pérdida de calor. Además de que el molde está en estado sólido, proporcionando puntos donde la solidificación puede llevarse a cabo más fácilmente. Debido a que hay poros existentes en las paredes o partículas sueltas en éste, que sirven como nichos donde se puede generar más fácilmente la nucleación. Desde un punto de vista probabilístico, también se ve que es más difícil la aparición de una nucleación homogénea. que la de una heterogénea.

DIRECCION GENERAL DE BIBLIOTECAS

Con todo esto, no es dificil imaginar que habrá regiones, en donde se den primero las condiciones para un cambio de estado físico. En estas existe el sobreenfriamiento necesario, para generar el cambio en magnitud de la energía libre requerida, para la permanencia en una posición fija de los átomos sólidos, antes líquidos. Ahora sus fuerzas de atracción sobrepasan la barrera energética de repulsión, que no permitía la permanecía de éstos en un lugar fijo.

Como se da este proceso en aquella parte del vaciado, que alcance la transformación necesaria para que cambie a sólido. En primer lugar un sólo átomo no puede estar sólido o líquido, en un contexto en donde solo se le considere a él. Por que, como se mencionó, lo que determina esto es la relación que este guarde respecto a los otros átomos. Desde este punto de vista se necesita más de un átomo para que una región del vaciado cambie de líquido a sólido. El número de átomos necesarios es difícil de suponer, desde el punto de vista de orden o desorden, pero simple si se introducen los conceptos energéticos involucrados en ellos. La energía libre de transformación crítica, para que un conjunto de átomos formen lo que se conoce como un embrión de fase sólida, es aquella que tendrá que oponerse a la solidificación de la fase líquida. Entrando en más detalle, en ocasiones los átomos del líquido se reúnen y ordenan como los que están en el estado sólido, pero no son los suficientes como para reunir la atracción necesaria entre todos y conservar este estado temporal, disolviéndose nuevamente en la fase líquida, quizás por que el enfriamiento no fue el necesario. Aquí es donde se toma el concepto de radio crítico, que es aquel radio mínimo, que debe alcanzar la aglomeración de átomos liquidos en transición, para poder conservar un estado sólido. La Fig. 2.4 indica la energía libre (G), que hay en un líquido y un sólido a diferentes temperaturas, de aquí se puede obtener la diferencia de energía libre por volumen. Si el grado de sobreenfriamiento es mayor (ΔT), será más factible, que se forme un embrión capaz de UNI alcanzar el radio crítico necesario para permanecer en el estado sólido. Al cual si se le unen más y más átomos provenientes del líquido, que reducen con esto la energia libre del sistema para pasar al estado sólido. L DE BIBLIOTECAS

Después de comprender aspectos generales como estabilidad, microestructuras, sus propiedades y las fuerzas que generan cambios en las mismas, tenemos un contexto general y básico. Ahora debemos comprender la solidificación y sus etapas, así como la forma en que esta se puede modificar y así entender mejor la obtención de la aleación aluminio-silicio. Para después comprender la modificación de su eutéctico, las fuerzas que lo modifican y los diferentes grados de modificación del mismo, con lo que se establezca específicamente su proceso de esferoidización.

CAPITULO 3.

EUTECTICO Y SUS MODIFICACIONES DURANTE LA SOLIDIFICACION DE LA ALEACION A319.

3.1. ASPECTOS GENERALES.

Existen aspectos primordiales que deben comprenderse de las aleaciones vaciadas. En este caso es de gran importancia el entendimiento de su solidificación, lo que incluye la fase de aluminio y el eutéctico. Para esto se requiere un conocimiento de la solidificación en sí. Se puede ver la solidificación como la formación de núcleos y el crecimiento de cristales.

Un punto primordial es la modificación del eutéctico cuando se le agrega Sr. Esto es por que tal como se ve en el Capitulo anterior, es una manera de mejorar las características del la aleación. Otro concepto vital en la aleación es la modificación lograda en el eutéctico con tratamientos térmicos. Todo esto se debe tener presente para tener los mejores productos vaciados.

UNI 3.2. NUCLEACION AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DAl hecho de que se unan y ordenen átomos, pasando del estado líquido al sólido en una forma de núcleo del tamaño necesario para permanecer en estado sólido se le llama nucleación. Antes de alcanzar el tamaño necesario a los atomos aglomerados se les nombra normalmente como embrión, el cual es un núcleo de menor tamaño. Si el embrión nunca alcanza el radio crítico, entonces los átomos en el reunidos se separan, disolviéndose de nuevo en el líquido. Si el embrión alcanza el tamaño del radio crítico necesario, entonces se forma un núcleo, al que si se le sigue proporcionando un enfriamiento podrá crecer. Simultáneamente al embrión se le pueden estar uniendo átomos y también separándose, pero si se le suman más de los que se separan, entonces

puede formar un núcleo. Para simplificar se supone un embrión esférico, aunque puede tener otra forma como agujas, discos, conos, hojuelas, etc. De éstas, la esfera requiere una menor energía crítica de formación, por que su relación superficie a volumen es la mínima.

De una manera simple, se puede suponer que existe una energía volumétrica concentrada por los átomos al unirse, generada por sus propias fuerzas de atracción entre ellos, que los mantiene en un orden fijo. Esta energía es la que sostiene a los átomos en este orden sólido en el embrión, por lo cual aumentará si aumenta la cantidad de átomos. En la superficie del embrión existe una energía de interfase, en otras palabras la fase líquida ejerce una tensión superficial en el embrión. Esta tensión jala hacia afuera a los átomos del embrión y opone resistencia a los que intentan unirse al mismo. Esta energía superficial es la que se opone a la generación del núcleo. Dentro de este simple contexto se puede presentar el esquema mostrado en la Fig. 3.1.



Fig. 3.1 Energía libre en función del tiempo durante la nucleación. Se aprecia como la energía volumétrica favorece la nucleación mientras que la energía superficial la frena. También se ve la energía libre crítica y el tiempo en que está ocurre.

Cuando los embriones apenas se están generando, estos son pequeños, por lo que la energía volumétrica reunida entre los átomos es reducida. Es aquí cuando la tensión superficial juega un papel más importante, al ser mayor que la volumétrica. Esto se aprecia al principio de la curva de la Fig. 3.1, la suma de las energías (ΔG_T) tiene una pendiente positiva, por lo que lejos de que el embrión se genere espontáneamente, requiere de energía externa al ser éste inestable. Si un embrión nunca pasa este nivel de energía, el núcleo no se forma y se disuelve en la matriz. Después de pasar este tiempo crítico, la pendiente de ΔG_T es negativa, lo que indica que el proceso reducirá la energía del embrión (núcleo), favoreciendo la formación de éste de una manera espontánea.

3.2.1. Nucleación Homogénea.

La energía libre total de nucleación es igual a la energía volumétrica a favor de ésta y la que se opone a la formación de los núcleos.

 $\Delta G_{T(tiom)} = V \cdot \Delta G_V + A_S \cdot \gamma$ $V - Volumen del núcleo A_S - Area superficial$ $\Delta G_V - Cambio de energia volumétrica \gamma Tensión superficial$ (3.1)

A la temperatura de fusión el estado líquido y sólido pueden coexistir, ya que $\Delta G = 0$, por lo que :

 $\Delta S_F = Entropía de fusión$ $\Delta H = Entalpía de fusión o calor latente de fusión$

Considerando que el subenfriamiento ΔT está relacionado con ΔG_v por medio de :

$$\Delta G_{\rm V} \approx (\Delta H_{\rm V} \cdot \Delta T) / T_{\rm m} \tag{3.3}$$

T_m - Temperatura de fusión

Lo que permite obtener el tamaño del radio crítico, ver Fig.3.2, para la nucleación :

$$\mathbf{r}^* = (-2\gamma) / (\Delta G_V) \tag{3.4}$$

Y de ahí que el cambio en la energía crítica mínima para la nucleación homogénea es :

$$\Delta G_{(Hom)}^* = (16 \cdot \pi \cdot \gamma^3 \cdot T_m)/(3 \cdot \Delta H_V^2 \cdot \Delta T^2) \qquad (3.5)$$

(3.2)
Si la solidificación se genera con un medio de enfriamiento cercano a la temperatura de fusión (T_m) se tendrá una solidificación muy lenta. Entre más cercana sea a la T_m menor será el sobreenfriamiento. El nivel de energía del líquido no ha disminuido lo suficiente por que el ΔT es pequeño. De acuerdo a (3.3) y (3.4) como este ΔT es pequeño, el radio de la partícula debe de ser más y más grande, tendiendo al infinito, para poder compensar a la energía superficial.



UN3.2.2. Nucleación Heterogénea. TÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Si se supone que la pared del molde es plana y que sobre ésta se asientan los átomos del embrión en formación, lo que se puede visualizar de manera similar a que una gota este mojando una pared horizontal, como en la Fig.3.3.



Fig. 3.3. Aglomeración de átomos en la superficie del molde, nucleación heterogènea.

El equilibrio se mantendrá si las tensiones generadas entre el núcleo en formación y la fase sólida (molde) y la fase líquida (vaciado) se mantiene como :

$$\gamma \alpha p = \gamma \beta p + \gamma \alpha \beta \cdot \cos \theta \tag{3.6}$$

 $\gamma \alpha p$ - Tensión superficial entre fase α y pared $\gamma \alpha \beta$ - Tensión superficial entre fase α y β $\gamma \beta p$ Tensión superficial entre fase β y pared θ - Angulo de contacto (mojado)

$$\Delta G_{T(Het)} = V \cdot \Delta G_{V} + A_{\alpha\beta} \cdot \gamma \alpha \beta + A_{\alpha p} \cdot \gamma \alpha p + A_{\beta p} \cdot \gamma \beta p \qquad (3.7)$$

 $\begin{array}{ll} V = Volumen \ de \ la \ fase \ \beta \\ A_{\alpha\beta} - Area \ entre \ fase \ \alpha \ y \ \beta \\ A_{\alpha p} - Area \ entre \ fase \ \alpha \ y \ p \end{array} \begin{array}{ll} \Delta G_{\Lambda} = Cambio \ de \ Energía \ G \ por \ Volumen \\ A_{\beta p} \quad Area \ entre \ fase \ \beta \ y \ p \end{array}$

La magnitud y sentido del primer término, del lado derecho de la ecuación (3.7), favorece la creación del embrión, el segundo y tercer término lo impiden atrayendo los átomos del embrión hacia afuera o no dejalándolos entrar, mientras que el cuarto termino jala los átomos del embrión de fase β hacia la pared, favoreciendo la formación del núcleo, con lo que estos dos últimos se nulifican.

El área entre el embrión en formación y la pared del molde esta dada por :

$$A_{\beta p} = \pi (r \cdot sen\theta)^{2}$$

$$A_{\alpha \beta} = 2\pi r^{2} (1 - \cos\theta)^{2}$$
(3.8)
(3.9)

El volumen del embrión en formáción es : $V = \pi r^{3} (2 - 3\cos\theta + \cos^{3}\theta)/3$ (3.10) Al combinar las tres últimas ecuaciones en (3.7) y teniendo en cuenta la identidad trigonométrica sen² $\theta = 1 - \cos^{2}\theta$.

$$\Delta G_{T(Het)} = \pi r^{3} (2 - 3\cos\theta + \cos^{3}\theta) / 3 \cdot \Delta G_{V} + 2\pi r^{2} (1 - \cos\theta)^{2} \cdot \gamma \alpha \beta$$
$$\Delta G_{T(Het)} = (-4\pi r^{3} \Delta G_{V} / 3 + 4\pi r^{2} \gamma \alpha \beta) S(\theta) \qquad (3.11)$$

Como se puede ver es la misma que la energía $\Delta G_{1(10m)}$, pero multiplicada por un factor menor o igual a uno, es por esto que la energía libre requerida en el proceso heterogéneo es menor que la del proceso homogéneo, ver Fig. 3.4.

$$\Delta G_{T(Het)} = \Delta G_{T(Hom)} \cdot (2 \cdot 3\cos\theta + \cos^3\theta)/4$$
(3.12)

A éste se le conoce normalmente como factor $S(\theta)$, el cual puede verse de la siguiente manera :

$$S(\theta) = (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)/4 = (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2/4$$
(3.13)

Aquí se aprecia como la energía libre por nucleación heterogénea siempre será menor o igual a la provocada por la nucleación homogénea, por que $S(\theta)$ va de 0 a 1 de acuerdo a θ , el cual cambia de 0° a 180°. Por esto $S(\theta)$ se conoce como un factor de forma. Si se deriva la (3.11), se despeja el radio, se igual a cero y entonces se tendrá el radio crítico heterogéneo.



Figura 3.4. Visualización del cambio en la energía libre por nucleación homogenea y heterogenea.

Es evidente, que todos los cambios de fase comienzan por una nucleación heterogénea, en las cercanías de las imperfecciones del molde o en particulas o impurezas que se ecuentren en el vaciado. La nucleación, en la superficie libre y en los límites de grano, se observa fácilmente por microscopía óptica. El microscopio electrónico de transmisión ha confirmado, que las dislocaciones y las fallas de apilamiento son sítios eficaces, para que inicie la nucleación, ya que la energía libre mínima necesaria es menor en una red imperfecta, que en una perfecta, ver Fig. 3.4.

Cuando un núcleo se forma en un límite de grano, desaparece una parte de este último y con la energía que adquiere, se requiere menos enfriamiento para formar el núcleo. Si el embrión se empezara a formar entre los límites de varios granos, se requeriría menos energía para formar el núcleo (un menor enfriamiento). Entre otras razones, porque cuando se da la nucleación en los límites de grano, se tiene que ciertos precipitados se segregan en los límites de grano y facilitan el agrupamiento de átomos con un radio crítico, además la difusión es más rápida a lo largo de los límites de grano⁸.

3.2.3. Incubación. JNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Es importante aclarar que es necesario esperar un tiempo, para obtener los núcleos en un proceso de solidificación. Si se tiene un líquido a una temperatura, al inicio del enfriamiento, se formaran un determinado número de aglomeraciones de átomos o embriones, éste número depende de la cantidad de calor extraído al momento. Con el transcurso del tiempo los embriones pueden convertirse en núcleos estables a esta temperatura, aunque muchos de ellos se disolverán en la fase líquida, por no haber recibido el enfriamiento necesario o incluso pueden ser absorbidos por núcleos mas grandes. Ocasionalmente pueden formarse unos pocos núcleos, incluso si no se tiene un enfriamiento suficiente para solidificar por completo a la aleación, pero éstos no alcanzarán a formarse en una cantidad significativa. Después del inicio de la aplicación del enfriamiento, la magnitud (cantidad de núcleos formados) de la nucleación aumenta desde cero hasta un valor máximo y le sigue un periodo en el cual se estabiliza en un valor de equilibrio. El tiempo de nucleación es el requerido, para la formación de una cantidad significativa de núcleos.

Habrá una disminución rápida del tamaño del radio crítico inversamente proporcional a la temperatura. Con esto se tiene, que los núcleos a bajas temperaturas pueden convertirse en embriones inestables a temperaturas más altas. Así a T₃, en la Fíg. 3.5, el radio crítico del núcleo es r^{*}₃. Este núcleo sometido a la misma temperatura T₃ y a una extracción de calor continua, puede crecer hasta alcanzar un radio mayor r_a. Si el sistema se calienta desde T₃ hasta una temperatura mayor T₁ (T_{fusion}>T₁>T₂>T₃). En T₁ se tendrá el radio mínimo crítico r^{*}₁ y si r_a>r^{*}₁, el crecimiento del núcleo formado en T3 continuara, pero si r_a<r^{*}₁ las partículas formadas a T₃ son inestables a T₁ y se desvanecen en la fase Iiquida. Este fenómeno conocido como inversión ha sido observado en varias reacciones de precipitación.



Fig. 3.5. Energia libre de formación de embriones esféricos como funcion del radio para diferentes temperaturas.

3.2.4 Nucleación en las dislocaciones.

Es bien conocido que la precipitación, en soluciones sólidas, en las dislocaciones se produce con mayor facilidad. Cahn ⁹ ha propuesto un simple modelo de dislocación en donde supone la existencia de una interfase incoherente entre las fases, en un modelo elástico de la dislocación, Fig. 3.6. De acuerdo a Cahn la energía libre de nucleación está dividida en tres componentes, el término de energía de volumen, el término de energía de la superficie y otro de energía de deformación, que es de sentido negativo en razón de la relajación de la energía de la dislocación, lo que favorece la nucleación. El valor de ΔG para un núcleo cilíndrico de longitud unitaria de radio r es.



3.3. CONSOLIDACION DE LA SOLIDIFICACION. À DE NUEVO LEÓN

Después de la etapa de nucleación, los núcleos ya estabilizados empiezan a crecer, este proceso de crecimiento se genera localmente. El sistema líquido, con núcleos sólidos que eran metaestable dentro de él, se vuelve inestable por el enfriamiento; por lo que el crecimiento deviene irreversiblemente hasta la última etapa de coalesencia. En las transformaciones alotrópicas, la reacción que le permite a los átomos atravesar la interfase hacia los núcleos, es la que controla la cinética de crecimiento, ya que la composición no juega un papel determinante, porque la del núcleo es idéntica a la de la fase que la rodea. Cuando existe cambio de composición la situación es diferente, ya que aparte de que los átomos tengan que atravesar la interfase, éstos deben también difundir en al fase matriz para cambiar la composición de acuerdo a la situación.

El crecimiento cesa y las fracciones de las fases tienden a ser las previstas en un diagrama de equilibro de una aleación polifásica, se observa que los precipitados gruesos continúan creciendo a expensas de los pequeños, que terminan por ser absorbidos y desaparecen, ver Fig.3.7. A este fenómeno se le conoce como coalesencia, el cual, desde el punto de vista metalúrgico, presenta una considerable importancia práctica, ya que éste modifica el estado final de las fases polifásicas. Además destruye las estructuras que brindan mejores características mecánicas, por ejemplo en el caso de las aleaciones con una fase finamente dispersa, eutécticos orientados en laminillas 0 fibras. etc. Termodinámicamente, la coalesencia se presenta como una transformación de los sistemas polifásicos, para minimizar su energía libre al reducir su energía interfasial. Este proceso de coalesencia adhiere átomos en la superficie del núcleo, por lo cual está limitado por la cinética de los átomos en la interfase, por efectos de capilaridad y por mecanismos de difusión de calor y masa. La extracción de calor determina en parte los mecanismos de crecimiento y estructuras resultantes en fases vaciadas, particularmente del calor específico del vaciado y de su calor latente de fusión.



Fig. 3.7. Diagrama que muestra : (1) Nucleación y crecimiento inicial de cristales. (2) Crecimiento de brazos secundarios. (3) Crecimiento de brazos terciarios. (4) Estructura granular resultante.

El crecimiento del núcleo lo transforma en un cristal, el cual al crecer atrae átomos del líquido para incluirlos en su red espacial. El crecimiento del cristal se da en tres dimensiones, los átomos se unen en ciertas direcciones donde el átomo estará en un estado de menor energía, generalmente a lo largo del eje del cristal, ver Fig. 3.7.(3). Este crecimiento se da en formas que se conocen como dendritas, las que parecen ramas de árboles. Cada núcleo se forma de manera casual, por lo que los ejes del cristal están orientados aleatoriamente y las dendritas que crecen o se forman de ellos se desarrollaran en diferentes direcciones en cada cristal (esto con excepción de la solidificación unidirecional, que se da cuando el calor se extrae en una sola dirección). Finalmente, entre más crecen las dendritas menos líquido queda sin solidificar, por lo que la separación y cantidad de líquido entre los brazos de las dendritas es menor por estar unas más cercas de las otras. Por lo que la solidificación se detendrá al obstruirse unas dendritas con otras. No es de sorprenderse que la forma final de los cristales sea muy irregular y por esto se le llaman granos. El área en la cual se unen los cristales se conoce como frontera o límite de grano. Generalmente hay más impurezas en el último líquido en solidificar, ya que se van concentrando en éste, hasta alcanzar el porcentaje que le permita pasar al estado sólido y como lo último en solidificar son los limites de grano, es en éstos donde hay más impurezas, ver Fig. 3.7.(4).

3.4. CONTROL DE LA INTERFASE Y DE LA DIFUSION.

La migración de los átomos en una interfase puede ser hacia fuera de ésta o hacia adentro, provocando que la intercara se mueva en el sentido opuesto. Aaronson⁵ encontró que ciertas intercaras coherentes o semi-coherentes no permiten un rápido transporte atómico a través de ellas, esto es valido en varios tipos de transformación. Tales intercaras coherentes se generan en la transformaciones de fase, puesto que éstas son de menor energía que los límites de fases orientadas al azar. El buen arreglo atómico, que genera esta baja energía, disminuye las posibilidades de que los átomos se transporten a través de la intercara. Una situación similar es la de los límites gemelos coherentes, también conocidos como maclas. Que se presentan en una sola fase de material, en algunas estructuras cristalinas, como la del silicio, donde la macla tiene un estado de muy baja energía, por lo que es casi imposible que los átomos emigren por un proceso aleatorio de saltos atómicos activados o por difusión a lo largo del límite. Si se da este caso, en las intercaras de algunas interfases, entonces las transformaciones de fase que requieren desplazamiento del límite se inhiben y la rapidez de la reacción será controlada por el mecanismo que permita el movimiento de las intercaras. La reacción será controlada por la interfase y no por la difusión. En este caso se piensa en un mecanismo tipo escalón o saliente, como el que se muestra en la Fig. 3.8, donde las salientes se pueden mover a lo largo de la intercara.



Al ver como se presenta un escalón, se puede discriminar entre crecimientos escalonados y no escalonados. El crecimiento escalonado es característico de los cerámicos y no metales como el caso del silicio. Debido a su estructura, los no metales normalmente sólo crecen en ciertas direcciones, ya que es aquí donde se encuentran en un estado de mínima energía. No se da con la difusión, ya que esta requeriría una mayor cantidad de energía, por lo que no ocurre un movimiento perpendicular a la intercara, como el que se muestra en la Fig. 3.8. Se debe tener cuidado ya que el aluminio crece y avanza en una forma perpendicular a la intercara y no se da su crecimiento por medio de escalones. El aluminio requiere un menor sobreenfriamiento que el silicio, ya que necesita menos energía para alcanzar la activación y transformación que lo lleve al estado sólido. El crecimiento perpendicular a la intercara en el silicio, si fuera posible, requeriría de un mayor sobreenfriamiento del que requiere con el crecimiento tipo escalones. Aun así, el crecimiento escalonado del Si requiere más energía que el crecimiento no escalonado del Al.

3.5. SOLIDIFICACION DEL SILICIO EN EL EUTECTICO DE AL Y SI.

El silicio controla la manera en que el eutéctico solidifica, mientras que el aluminio ejerce un mínima influencia en su solidificación. Como se vio en la sección anterior, el silicio crece de una manera escalonada. Este forma cristales, que están enlazados por planos cristalográficos bien definidos y sólo puede crecer en direcciones especificas. Es importante mencionar, que este mecanismo se modifica cuando al silicio, en estado líquido, se le agrega un inoculante como el Sr. Primero se verá como cristaliza el silicio sin modificante alguno. El cristal sólo puede crecer de una manera espontánea en la dirección [112], con lo que se obtiene lados o caras planas de silicio, con orientación (111), tal como se muestra en la Fig, 3.10^{-6} .

Ahora se aclarará, como ocurre este crecimiento maclado. Se puede suponer, que en una red de un cristal, se genera un ángulo definido entre el propio cristal. De manera, que se tiene la misma red cristalográfica, pero un plano imaginario marca el ángulo, que genera una división en el cristal. Quedando un gemelo o reflexión de la red, pudiendo considerar a la primera división como el padre, respecto a un plano de macla obtenido al rotarlo a través de un eje.







Fig. 3.11. Simplificación de un esquema donde se aprecia claramente el plano gemelo ⁶.

Como se había mencionado, el silicio crece cuando se le suman átomos de la fase líquida, formando salientes. Que dan la apariencia de escalones o dientes a lo largo de la intercara entre el sólido y el líquido. Las salientes se ven en los extremos de los gemelos, las cuales al estar en contacto con la fase líquida, tienen una adhesión constante de átomos. En el silicio los gemelos se forman a lo largo de los planos (111) y se observan canales tipo V, con un ángulo de 141°, que se repite en todas las salientes ⁶.

El silicio crece de una forma en que fácilmente se generan maclas, que se dan cuando grandes cantidades de átomos se desvían de sus línea de cristalización, de una manera simultánea. El silicio eutéctico sin inoculante alguno y sin otros elementos que alteran la forma en que se generan sus maclas, presenta una baja cantidad de éstas y cristaliza en microestructuras similares a laminillas casi paralelas unas con otras, al menos con un grupo de éstas a su alrededor, presentan extremos semi-puntiagudos y no crecen entrelazadas.

Cuando se le agrega un inoculante como el Sr, éste se adhiere a la superficie del silicio, que al estar en contacto con un átomo de un radio aproximadamente 1.646 veces mayor no puede crecer en la misma forma ⁶. Este átomo de Sr distorsiona la red en formación, dando lugar a la creación de una macla, tal como se muestra en la Fig. 3.12. La cantidad de maclas es proporcional a la cantidad de átomos de Sr y cuando hay más maclas habrá más salientes en la superficie del silicio eutéctico. Como una superficie imperfecta es un lugar mas propicio para la nucleación, se presenta un rompimiento en la planeza de la superficie. como se puede ver en la Fig. 3.13.(2), ya que se adhieren mas átomos con diferentes direcciones de crecimiento. Así se da inicio a la formación de cristales en forma de fibras entrelazadas, como un coral. Entre más átomos de Sr habrá más maclas, por lo que se darán más ramas de crecimiento. Cuando ésto sucede, el silicio eutéctico deja de presentar los extremos puntiagudas al final de las fibras del coral, disminuye la maquinabilidad al aumentar la dureza. Los extremos redondos de las fibras aumentan la maquinabilidad.

34



Fig. 3.12. Formación de una macla, cuando se adhiere un átomo inoculante en una saliente del silicio, en proceso de crecimiento ⁶.

Un enfriamiento rápido del silicio sin inoculantes de 400 a 1000 µm/s, puede alcanzar a formar estructuras de silicio sin muchas maclas, pero de un tamaño tan pequeño (por el poco tiempo que tienen para crecer), que al observarse con el microscopio óptico se ven extremos redondos, casi como los que se forman en el silicio modificado con Sr (con microscopía electrónica se distingue claramente que no es un eutéctico modificado con Sr ⁶). Como se acumulan tantas microestructuras pequeñas, presentarán muchas imperfecciones en la superficie y al continuar solidificándose el Si, se generaran ramificaciones en él, ya que las imperfecciones facilitan la nucleación y la adhesión de átomos en otras direcciones. Dando como resultado estructuras con una apariencia similar a las del silicio modificado con Sr.

La modificación del silicio con Sr es conocida como una maclación o creación de gemelos inducida por impurezas. Si se examina el aluminio eutéctico, se encontraría que en éste no hay una presencia considerable de Sr en él, con esto se ve que son las superficies de los cristales de silicio en crecimiento las que los absorben y no el aluminio. El silicio al estar en crecimiento empuja al aluminio eutéctico, de manera que solidifica con sus formas características, el aluminio tiene poca interferencia con esto y por eso se considera que el silicio es el que controla la forma final del eutéctico.



Fig. 3.13. Diagrama esquemàtico. (1) Silicio sin modificación por Sr. que presenta una baja densidad de maclas. (2) Alta densidad de maclas alcanzada por la modificación del Sr. por lo que hay imperfecciones salientes en las orillas de las maclas.

Existen otros elementos capaces de modificar la forma en que el silicio crece, ya sea creando maclas o por difusión. El Na es un elemento que es capaz de generar mas maclas en el silicio que el Sr, por esto se utiliza ampliamente como modificador a nivel industrial, el Sb también se utiliza comercialmente. Otros elementos también afectan la solidificación de Si, pero hasta el momento no se tiene mucha certeza de como lo modifican. Se ha reportado a nivel industrial, que el Mg facilita la modificación de silicio y que la dificulta, con lo que no esta claro cual se su verdadero efecto ⁶. Cuando el Sb está presente en la aleación de aluminio-silicio y se utiliza como modificadores el Sr o el Na, éste perjudica la modificación del silicio. de manera que se requieren cantidades mayores de los modificantes.

Estructura	Modificador	Espaciamiento de maclas con la rapidez de enfriamiento constante (nm)		
Acicular	Ninguno	400		
Fibroso	Na	5		
Fibroso	Sr	30		
Fibroso	Ba	30		
Fibroso	Ca	100		
Fibroso	Yb	50		

Tabla 3.1. Espaciamiento entre maclas para diferentes modificadores 6.

La modificación del Sr tiene un límite, que alcanza cuando la concentración provoca una regresión y el Si cristaliza sin o con muy poca modificación, cristalizando como placas aciculares entrelazadas entre ellas. El porque o como ocurre esto no es sabido con exactitud hasta ahora. Por ejemplo, en la aleación A356 basta una cantidad de 0.09% de Sr para dejar de obtener una estructura fibrosa entrelazada y en su lugar obtener formas similares a placas entrelazadas con propiedades más bajas, como las que presenta el material sin modificación ⁶.

En la práctica se ha encontrado que en piezas vaciadas grandes, en las partes cercanas o en contacto con el molde, el silicio se modifica más que en las partes centrales de las piezas, donde no hay contacto con el molde y existe un enfriamiento más lento. Esto se ha corroborado al utilizar diferentes velocidades de enfriamiento, entre más rápido se enfríe la pieza más modificación se obtiene en el silicio. Esto debe considerarse para las ocasiones en que se vacíen las piezas en moldes permanentes metálicos, en moldes de arena o cuando existan corazones de arena en la piezas. Por que una cantidad pequeña de Sr puede tener un mayor efecto modificador, igual al de una cantidad mayor de éste que la presente, si se enfría la pieza más rápido ¹⁰.

El efecto de P es bastante significativo, aunque no es un elemento de aleación, generalmente está presente como impureza en las aleaciones de aluminio silicio. Porque está en la materia prima de la fundición o porque está en el equipo donde se funde o vacía la aleación y así se difunde a la aleación. /Si el P está presente en menos de 1 ppm en cualquiera de las aleaciones aluminio silicio incluyendo a la A319 y sin la necesidad de utilizar ningún modificante, solidificarán con una estructura de clasificación 2. Los mecanismos de la modificación causada por P no están definidos y se sabe que tienen diferentes efectos del silicio eutéctico y del primario. En ocasiones se agrega P para eliminar los efectos de cualquier probable modificación en el eutéctico, ya que así se obtendrán estructuras tipo placas y agujas de la clasificación 1, de manera que se tiene una mayor fragilidad. Cuando se utiliza Sr en combinación con un enfriamiento rápido, el efecto de P es menos notorio⁶.

Si existen altas concentraciones de Sr y P hay interacción química entre ellos, un compuesto AlSiSr no identificado hasta el momento tiene la capacidad de disolver al P en solución sólida. El Sr requiere de un tiempo de incubación cuando el P está presente. Dado que después de varios minutos de haberse agregado el Sr, sólo es detectable un porcentaje del nivel de modificación que podría alcanzarse desde antes, si es que no estuviera presente el P⁶.

De acuerdo a Hess y Blackmun¹¹ la capacidad del Sr de modificar al eutéctico disminuye con el tiempo al oxidarse el Sr. Por lo cual se deben considerar factores como la turbulencia en el vaciado, la atmósfera del horno y la existencia de flujos de gases que aceleran la oxidación. Esto se debe a que el Sr sólo tiene capacidad modificadora cuando está en estado puro y no cuando está oxidado o en compuestos intermetálicos. La capacidad modificadora del Sr se desvanece lentamente y por esto, cuando se refunde material que anteriormente ya había sido modificado, el silicio presenta un modificación al volverse a solidificar. Aún sin agregar más Sr del presente desde la vez anterior, alcanza del 50 al 70% de la modificación obtenida por primera vez. El desvanecimiento de la capacidad modificadora del Sr es diferente en cada caso, debiéndose considerar las dimensiones de la pieza vaciada. A continuación se presentan las Fig. 3.14 y 3.15 en las que se observa la cantidad de horas que le toma al Sr para desaparecer de su estado puro.



Fig. 3.14. El desvanecimiento del 50% del contenido de Sr toma alrededor de 8 horas, considerando una concentración inicial del 0.025% en la aleación 319.2, utilizada para vaciar cabezas de motor⁶.





3.6. SOLIDIFICACION DIRECCIONAL DE UNA ALEACION.

Generalmente en las paredes de un molde o recipiente se tiene una rapidez de enfriamiento mayor que en el centro del vaciado, la dirección del flujo de calor está bien definida; ésta va de adentro del vaciado hacia las paredes del molde y posteriormente al medio ambiente. En la parte de arriba por convección dírecta entre el líquido y el aire atomósferico. Por lo que generalmente después de la solidificación de los primeros granos equiaxiales, le siguen a estos otros solidificados con una sola dirección, que crecerán alargados y paralelos unos a otros, como los granos columnares de la Fig. 3.16. A partir de una cierta distancía estos pierden su carácter ordenado para solidificar de una manera desordenada, formando granos equiaxiales tales como los que se muestran en la Fig. 3.7 y 3.16, esto en parte por las varias direcciones en que solidífica. En ésta se ven claramente los diferentes tipos de solidificación de una aleación en un molde.



Fig. 3.16. Diferentes tipos de granos obtenido por la solidificación de una aleación en un molde.

La forma en la que solidifica una aleación empieza de una manera heterogénea en las paredes del molde y la continuación de ésta depende de factores como el gradiente de temperatura, rapidez de enfriamiento, rapidez de solidificación, concentración de soluto e impurezas. Para simplificar el análisis de la solidificación unidireccional, causante de los granos columnares, se pueden suponer tres casos elementales diferentes, solidificación ideal en equilibrio, solidificación sin difusión en el sólido y con una fase líquida homogénea, finalmente se tiene la solidificación sin difusión en el sólido y con difusión en el líquido. En la realidad se tiene una combinación de los casos anteriores, además de considerar otros factores como la difusión en el sólido; pero se puede tener un modelo aceptable con la combinación de los últimos dos. Esto porque siempre existirá una cierta turbulencia, causada por el vaciado de la aleación líquida en el molde, debido a la convección térmica, a la gravedad, a los flujos de gases inyectados y al movimiento del molde. Aun así, éstos no serán suficientes para nulificar la difusión en el líquido, en cambio la difusión en el sólido es casi despreciable.

Cuando se tiene una solidificación homogénea, se supone que ésta se lleva a cabo de una manera muy lenta, de manera que se alcanza un equilibrio entre fases y la composición del sólido obtenido está dada por la regla de la palanca. La lentitud de la reacción permitirá que exista una difusión total. El sólido tendrá una composición inicial kX_o, donde k es el coeficiente de partición (k = X_S/X_1), una composición a lo largo de la barra X_o y una composición final X_o/k, ver Fig. 3.17. En la Fig. 3.18.(a) se aprecia el perfil del nivel del soluto X_o, a lo largo de la barra. En la solidificación sin difusión en el sólido y líquido, el último completamente homogéneo. En el mismo diagrama de fases de la Fig. 3.17, se tiene la T_1 , en la cual solidifica inicialmente una pequeña cantidad de sólido, con la composición kXo. Este líquido, al solidíficar, rechaza soluto hacia la matriz líquida y queda con un porcentaje menor que la matriz original. Con lo que el nivel del soluto de la matriz líquida empieza a subir, por lo cual si continúa la solidificación, la temperatura debe bajar, por ejemplo a T₂. Cuando se vuelva a solidificar otra pequeña parte de la aleación, ésta tendrá un nivel menor de soluto que el de la matriz líquida, pero también ser un porcentaje de soluto mayor al de el sólido obtenido por primera vez. Con lo que se obtienen diferentes niveles de solidificación a lo largo del proceso. De manera que se tiene descensos continuos de la temperatura de solidificación y teóricamente el último líquido en solidificar alcanza la composición eutéctica, esto aún si el nivel inicial de soluto es muy bajo. En al Fig. 3.18.(b) se tiene el nivel de concentración de soluto de una barra obtenida de esta

manera. UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

En la solidificación de un sólido sin difusión y líquido homogéneo, se obtendrán sólidos con diferentes composiciones, ya que no se considera la existencia de una difusión que homogenice al sólido. Cuando el sólido no tiene difusión y el líquido si, al solidificarse la aleación rechaza el soluto, de manera que éste se acumula con altos niveles en la parte cercana a la intercara.





En la Fig. 3.18.(b) se muestra la distribución de soluto en una barra enfriada direccionalmente, con condiciones de difusión nula en el sólido y una perfecta homogeneización en el líquido. En la Fig. 3.18.(c) se aprecia la concentración de soluto bajo las mismas condiciones del caso anterior, pero sin una completa homogeneización en el líquido, causada por la existencia de difusión en él. De manera, que se tiene un período estable de solidificación en gran parte de la longitud de la cristal solidificado unidireccionalmente, en el frente estable. Cuando se alcanza una cantidad suficiente de soluto, entonces se tiene una etapa final transitoria, donde se alcanza el nivel de formación de eutéctico, ver Fig.3.18(c).



homogénea

3.18.(b) Perfil sin difusión en sólido y mezcla perfecta en el líquido.

3.18.(c) Perfil sin difusión en el solido y sin mezcla perfecta en el luquido.

3.6.1 Dendritas.

La manera simple de analizar el avance de una solidificación es considerando la forma planar de la misma, esto es como si el frente avanzara con la misma dirección y velocidad a través de toda la pieza vaciada. Difícilmente se presenta de esta manera, a menos que esté en condiciones específicas. donde la extracción de calor sea completamente unidireccional, lo que requiere de un control total de la extracción del calor. Algunos elementos mecánicos se obtienen de esta manera, por ejemplo los alabes de turbinas, en los que se obtienen piezas de un solo grano, con el propósito de reducir la fluencia en estos ¹². En la gran mayoría de piezas vaciadas no pueden conservarse los frentes planos de solidificación, por los gradientes de temperatura, que se generan por el cambio en la cantidad de soluto en la aleación y por la manera en que el calor es extraído, ya que el calor sale simultáneamente en varias direcciones ¹³.

Se supone que si el frente de solidificación no está sometido a las mismas condiciones. lo que ocurre es que parte de éste crecerá mas rápido y otra más lento. generando protuberaciones de material.

En la Fig. 3.19.(a) se muestra como el porcentaje de soluto en el líquido varía a lo largo de la distancia en el frente de solidificación, esto es, en una pieza solidificada se tiene menos soluto en la primera fase solidificada y se aprecia un incremento de soluto en la intercara entre el sólido y el líquido; también se ve como la cantidad de soluto en la fase líquida es mayor en la parte más cercana a la intercara. En la Fig 3.19.(b) se observa la variación de la temperatura del líquidos Te, que cambia de acuerdo al contenido de soluto, la temperatura del líquido T_L es una recta que puede tener diferentes pendientes, de acuerdo al enfriamiento que se le proporcione al líquido.



Fig. 3.19. (a) Pertil del soluto en la tase solida y líquida. (b) Variación de la temperatura del eutéctico y del líquido, siempre que la recta del enfriamiento del líquido tenga una pendiente menor que la critica, existira un sobreenfiamiento que permitirá solidificar, ya que el líquido estará más frío que el punto de fusión. (D es la difusividad en el líquido y V es la velocidad de la reacción).

Este sobreenfriamiento, es considerado como constitucional, porque tiene origen en el cambio de composición. En la Fig. 3.19 la distancia D/v es conocida como el ancho

característico del perfil de concentración del soluto y nos sirve para determinar el gradiente crítico. La temperatura T_L puede seguir cualquier valor, de acuerdo a la rapidez de enfriamiento que se le proporcione al molde.

Para poder romper un frente estable y generar una protuberancia en éste, es necesario la generación de un sobreenfriamiento en el líquido. La primera parte solidificada de una protuberancia es la que estará mas fría, en cambio la que está en contacto con la fase líquida tiene una temperatura más alta. Si la temperatura de la punta es más alta que la del líquido, ésta se funde nuevamente. Sin embargo, si la temperatura de la punta está abajo de la temperatura del líquidus (T_e) de la composición especifica, ésta puede continuar creciendo. De la Fig. 3.19 se puede ver, que $(T_1-T_3)/(D/v)$ es el gradiente crítico bajo condiciones de crecimiento estable, donde T_1 es la temperatura del líquidus y T_3 es la de solidus, para la composición promedio X₀. Por lo que la condición para que se de la formación de protuberancias es :



Fig. 3.20. Mecanismo de formación de una protuberancia. (a) frente plano (b) rompimiento del frente plano, como lo indican las tres flechas, aparte de rechazarse al frente de la protuberancia, se rechaza también en la base, de manera que el soluto acumulado hace que la temperatura de solidificacion baje, causando que se funda la orilla de la base (c) con esto se inicia la formación de otras protuberancias (d) la formación de éstas continua (e) las protuberancias se estabilizan en células, las cuales están orientadas de acuerdo al flujo de calor.

El soluto que se rechaza se acumula en los espacios entre las células, de manera que las paredes de estas células solidifican a temperaturas menores, que la del centro de éstas. Aunque la cantidad de soluto inicial sea muy pequeña, al final puede alcanzarse el nivel de solidificación de eutéctico, de manera que entre las paredes se forman dos fases. La formación de células es la etapa inicial para la formación de dendritas unidireccionales, además ejemplifica la manera en que se obtiene el eutéctico.

Las células solo son estables durante cierto tiempo, porque con más enfriamiento éstas se alargan, después forman brazos secundarios y terciarios. De manera que se obtienen dendritas, claro que los brazos secundarios y los terciarios crecen en otras direcciones, en los metales cúbicos los brazos crecen en la dirección [100]. La tendencia a formar dendritas aumenta con un intervalo de solidificación más amplio. No ésta bien definido el porque del cambio de células a dendritas, pero éste está relacionado con el sobreenfriamiento generado por los cambios de composición transversales. Al aumentar la rapidez de enfriamiento, el tamaño entre las dendritas y brazos secundarios disminuye, ya que estos tienen menos tiempo para crecer. La relación entre la forma de la célula, la segregación de soluto en las paredes y bases de ésta y la temperatura se puede ver en la Fig. 3.21.

Cuando solidifica un líquido con una composición binaria, parte de la fase líquida puede solidificar simultáneamente en dos sólidos. Es decir en un eutéctico entre las paredes de las células, como en la Fig. 3.21, solidifica en dos sólidos con diferentes formas. El eutéctico en aleaciones de aluminio solidifica en una manera irregular, mientras que otros materiales solidifican de una manera regular ¹³. La solidificación eutéctica regular se clasifica así por que forma laminas, alternadas unas con otras; en ocasiones forman barras de uno de los dos sólidos eutécticos, embebido o rodeado con el otro material eutéctico. Las formas del eutéctico del tipo regular tienen una simetría relativa, de manera que forman patrones regulares. En aleaciones aluminio-silicio, este último crece en el eutéctico de manera que forma agujas laminares con extremos punteagudos quebradizos, por los escalones característicos de éste: estas agujas se dan de una manera aleatoria, por lo que no se obtiene un patrón regular de simetría del eutéctico.



Fig. 3.21. (a) Como se puede ver la punta de la celula está a temperatura mas alta, mientras que en la pared de la base se tiene una temperatura más baja, con lo que se alcanza la solidificación del eutéctico. (b) Se aprecia claramente la solidificación del eutéctico entre las células, así como el retraso de la solidificación de éste en comparación con las células de aluminio. (c) Como se puede ver la concentración de la base alcanza el nivel eutéctico, mientras que la punta tiene un nivel tan bajo como el líquido.

Las estructuras eutécticas irregulares se dan cuando uno de los dos sólidos tiene una entropía de fusión muy alta, mientras que el otro no tanto. El silicio puro funde a 1410 °C y al aluminio puro a 660 °C. La forma irregular del eutéctico tambien es conocida como hojuelas; el Sr es capaz de modificar la forma en que modifican estas hojuelas, pasando a fibras como las mencionadas en el Capítulo 2. Con esto quedan establecidos los conceptos esenciales de la solidificación de la A319 y de su eutéctico.

3.7. CAUSAS DE LA ESFEROIDIZACION DEL EUTECTICO

La fuerza motriz que atrae a los átomos salientes o faltantes de la línea de átomos exterior, es la tensión superficial. Cuando la temperatura de la muestra del material aumenta, también la difusión aumenta y la fuerza o tensión superficial que los átomos en la línea superficial tienen que vencer, es menor y alcanzan una superficie plana superficial más fácilmente. Desde el punto de vista atómico, al atraer los átomos superficiales a los átomos salientes hacia la vacancias superficiales, éstos tienen que vencer un menor obstáculo energético para alcanzar una difusión o migración que lo permita. En un eutéctico se presentan defectos más grandes, visibles en un microscopio óptico, tales como rupturas en la laminillas, en las fibras o en la agujas. Otros defectos son retorcimientos, ondulamientos, interrupciones y dobleces en las laminillas. En los eutécticos tipo fibra hay defectos como interrupciones o extremos finales, también hay ramificaciones, dobleces y ondulaciones. En el eutéctico tipo aguja no hay un patrón regular del eutéctico y por lo mismo los defectos de los eutécticos en forma de laminillas o de fibras son normales en la agujas, por la propia forma de las éstas. Todos estos tipos de defectos son importantes, porque generan una gran cantidad de fuerza o energía motriz, para generar un proceso de reducción de área de los tres tipos de eutécticos mencionadas anteriormente. Sin embargo no son los únicas fuerzas o procesos involucradas en la esferoidización. Entre menos defectos se presenten o entre más pequeños sean éstos, menor será la energía motriz que se tenga disponible para deformar el eutéctico. Claro que entre más grandes sean lo defectos, se requerirá una mayor activación para empezar el proceso de reducción de área, mas ya empezado el proceso, se alcanzará aún una mayor reducción de área, ya que el potencial energético con que cuenta la reacción es mayor. El proceso de esferoidización de volúmenes de materia (como en los eutécticos), tiende a reducir la energía generada por la tensión superficial, de una manera en que la nueva forma y volumen que éstos tomen, será la que menor superficie posible por cantidad de masa se alcance. Astronautas de la NASA han observado un proceso con una cinética rápida que ocurre cuando en la ausencia de gravedad un líquido tiende a formar esferas o gotas.

En un eutéctico ya sólido, se pueden presentar esferoidización por diferentes causas, la principal es la tensión superficial, la cual tiene intensidades diferente si el eutéctico presenta una forma regular o una irregular. Generalmente un eutéctico regular presenta una tensión superficial mínima entre las dos fases del eutéctico, porque las intercaras de las dos fases del eutéctico ocupan áreas tan reducidas, que éstas presentan un equilibrio de tensión superficial entre las dos. Mientras que el eutéctico irregular, al tener una mayor área entre sus diferentes fases presenta una mayor inestabilidad, con lo cual tiende a cambiar la forma en que están en contacto las dos fases del eutéctico, de manera que se reduzca la tensión superficial entre las dos fases eutécticas. En la Fig. 3.22. se aprecian diferentes tipos de eutéctico, en (a y b) se tiene una estructura regular de laminillas sin imperfecciones, que presenta una regularidad que mínimiza el área de contacto entre las diferentes fases, un caso similar se presenta en (c y d) pero con fibras circulares regulares, mientras que en (e y f) se tiene un eutéctico irregular similar al que se presenta en aleaciones comerciales. las puntas y los quiebres en este último generan un aumento en la tensión superficial, ya que presenta un aumento en el área superficial

entre diferentes fases. UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Fig.3.22. Representación de diferentes tipos de eutecticos, cada tono de gris representa una de las dos fases del eutéctico. (a) Vista superior de una estructura eutéctica regular, formada por laminillas, en (b) se tiene el mismo eutéctico pero con vista frontal. (c) Sección superior de un eutéctico tipo fibras circulares rodeadas por la fase eutéctica más abundante, (d) vista frontal del mismo eutéctico. (e) Eutéctico irregular visto desde la parte superior, donde se pueden ver irregularidades como las puntas y el tipo de quiebre que se presentan en el eutéctico, en (f) se presenta la vista frontal del mismo eutéctico.

Si se imagina una superficie a nivel atómico lo que se tiene normalmente a temperaturas mayores a el equilibrio de 0 °K es una serie de vacancias y de átomos de difusión encima de ésta, los cuales aumentan la inestabilidad del sistema, ver Fig.3.23.(a). Si se supone un cristal metálico f.c.c. y se analiza la superficie (100), se tiene que un átomo superficial tiene cuatro átomos como vecinos en el mismo plano superficial y cuatro átomos más en un plano debajo de éste, con lo que le faltarán cuatro átomos más en un plano superior para alcanzar los 12 vecinos posibles, ver Fig. 3.23(b). Cada enlace atómico faltante del átomo superficial tendrá una energía extra de 2Ub, por los 4 átomos con los que no tiene enlace. Esta será la energía extra de 2Ub, por los 4 átomos con los que no tiene enlace. Esta será la energía extra interna en la superficie, mas no es energía libre extra. Los sólidos tienden a disminuir la cantidad de superficie en contacto, así mismo como a ordenar los átomos extras y vacancias que están en la superficie para alcanzar el equilibrio. Cuando un sólido está a una temperatura alta, cercana a su punto de fusión, aumenta la entropía del sistema. Por

ejemplo, la cantidad de vibración de los átomos en sus posiciones en la red cristalina aumenta. Esto genera un mayor equilibrio al liberar energía, sin embargo es necesario una mayor estabilidad que la lograda con las vibraciones. Con el aumento de la temperatura también aumenta la difusión, con esto se facilita el alcance de la planeza y la reducción de defectos, irregularidades y de área superficial entre las diferentes fases. A una temperatura ambiente atmosférica, la cinética del proceso con que se alcanza la planeza de una superficie con defectos, es muy lenta y el equilibrio tomaría demasiado tiempo para ser alcanzado. Sin embargo el aumento de la temperatura acelera la rapidez del proceso. El estudio de la esferoidización en los eutécticos se facilita más en los eutécticos regulares, debido a la simetría que estos presentan. En las aleaciones aluminio-silicio el eutéctico es irregular, mas sin embargo los conocimientos obtenidos en los eutécticos regulares pueden ayudar a entender que es lo que ocurre en los irregulares.



Fig. 3.23. (a) Se aprecian los defectos superficiales que se presentan en un cristal a una temperatura superior a los 0 °K, los átomos en la parte superior son átomos salientes que migraron, mientras que los átomos que faltan son vacancias superficiales (vista frontal). (b) Atomos de un cristal f.c.c., los circulos pintados en gris claro son los átomos superficiales, los círculos en gris oscuro son los átomos abajo de los superficiales y en la misma posicion que estos últimos, pero en un plano arriba deberian estar los cuatro átomos faltantes, el átomo al centro es al que se hace referencia en el texto como átomo superficial (vista superior).

En los eutécticos tipo fibras como los del Al-Al₃Ni. Cline y colaboradores ¹⁴ han analizado tres posibles maneras en que estos pueden perder su forma de fibras y tender a

1020123004

esferoidizarse. Cline¹⁴ y Ardell¹⁵ han mostrado que una maduración tipo Ostwald¹⁶, similar a la que ocurre en los precipitados de metales (que sufren un agrandamiento o entoscamiento causado por la energía libre entre las intercaras de éstos y la matriz) también puede ocurrir en los eutécticos tipo fibras. Un diámetro uniforme de las fibras, producido en la solidificación del eutéctico, será una barrera inicial a un agrandamiento. Kampmann y Kahlweit¹⁷, han mostrado que hay un agrandamiento competitivo, que se da incluso durante la nucleación y crecimiento en los precipitados y probablemente esto también puede ocurrir en las fibras eutécticas. Según Cline otra de las maneras en que las fibras eutécticas se pueden degradar, es por la inestabilidad de Rayleigh ¹⁸ ver Fig.3.24(a). Este último mostró teóricamente que una columna cilíndrica líquida, como la de un chorro de agua, con una forma similar a una fibra del eutéctico, se dividirá en una fila de gotas cilíndricas en intervalos longitudinales de 9 radios de la columna (9R), a lo largo de la longitud de la columna. La causa por lo que esto ocurre, es que la columna es inestable a cualquier perturbación senoidal mayor que $2\pi R$. En cámara lenta se puede ver que un chorro de agua, cayendo con poca velocidad, se divide en gotas y columnas cortas. Cline mostró que la cinética de este proceso es complicada para el caso de las fibras eutécticas, por su naturaleza de estado sólido y por la interacción difusional entre las fibras advacentes y la matriz. Mas sin embargo es de esperarse un estado de equilibrio final, en donde las fibras se transforman en una serie de esferas a lo largo de la longitud de la fibra original. Cline hizo la sugerencia de que las puntos donde existe una mayor energía libre superficial, se deben oponer más a la inestabilidad de Rayleigh, aunque no hizo un análisis de esta idea. El tercer caso mencionado por Cline, es el de la migración ocurrida en fallas y discontinuidades de las fibras. Puede haber dos tipos de fallas, una es ramificaciones en las fibras y la otra es las terminaciones al final de las fibras o ramas; estas fallas o discontinuidades son formadas durante el proceso de solidificación del eutéctico, ver Fig.3.24(b). Lo que Cline espera es que las terminaciones al final de las fibras o ramificaciones se redondeen y que estas últimas se unan a la fibra principal, formando una sola fibra. Además de Cline, también Weatherly y Nakagawa 19 han propuesto una teoría cinética para este proceso.



Fig. 3.24. (a) Fibras eutécticas con y sin modificación causada por la inestabilidad de Rayleigh. (b) En estas se aprecia una fibra con una ramificación, la terminacion de la ramificación tiende a redondearse (achatandose) y la parte de la fibra a lado de ésta empieza a engrosar. Al final se tiene una fibra sin ramificación, pero con una parte mas gruesa.

En el caso de los eutécticos con laminillas casi planas unas a lado de las otras, no interviene la maduración tipo Ostwald ni la inestabilidad de Rayleigh. Debido a la planeza de las laminillas no tendrán curvaturas, con lo que el potencial de energía libre superficial será el mismo a lo largo de la longitud de éstas. Excepto al final de las mismas, donde entran en contacto con la superficie exterior de la muestra de material. Tal como lo describe Mullins²⁰, en superficies externas se espera que cualquier defecto entre las intercaras de las laminillas desaparezca con el tiempo. Graham y Kraft²¹ encontraron, que la causa de los cambios en el eutéctico de laminillas, es la migración que ocurre en las fallas o discontinuidades de las mismas.

JNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

Bayles ²² solidificó cuidadosamente un eutéctico del tipo fibras, formadas por níquel, inmersas en una matriz de aluminio. Encontró que estas fibras mantienen su forma, incluso después de recocerse por largos periodos a la mitad de su temperatura de fusión. Pero a una temperatura más cercana a su punto de fusión, las fibras se deforman y en ocasiones se agrandan, mas sin embargo se disminuye la densidad de fibras. Esto es más notorio en el eutéctico que se obtuvo con una mayor rapidez de enfriamiento y que posee un tamaño inicial de fibras más pequeño. En la temperatura crítica las estructuras eutécticas que al principio eran las más pequeñas, al final son las más grandes. Incluso más grandes que las que tenían inicialmente un tamaño mayor, las cuales se obtienen con una menor rapidez de enfriamiento. Se ha supuesto, que esto puede ser por la baja cantidad de energía superficial, que hay entre las intercaras de las estructuras inicialmente más grandes y de la matriz de aluminio. Hay quienes han dudado esto, consideran que este agrandamiento no es causado por la maduración de Ostwald, como lo sugiere Bayles, si no por una migración en las falla y discontinuidades de las fibras. Jaffrey y Chadwick²³ solidificaron el eutéctico de aluminio-niquel, de manera que destruyeron la relación de direcciones entre las fases; pero el aluminio permanece como un solo grano y la fase Al₃Ni con un eje de crecimiento [010] y aún así este material se resiste a deformarse. Se puede suponer de lo anterior, que el crecimiento en la dirección [010] de las fibras proporciona estabilidad, sin importar la dirección de la fase del aluminio. De lo anterior se puede suponer que la idea de Cline¹⁴ es posible, acerca de que la inestabilidad de Rayleigh puede ser prevenida por la presencia de un maclaie. Marich²⁴ encontró en el sistema Fe-FeS la presencia de una considerable inestabilidad del tipo Rayleigh, en este material no existe ninguna relación de orientación entre las fases y ni tampoco maclaje alguno (por lo que probablemente no haya puntos con mayor energía libre superficial). En otro estudio, en un material libre de fallas, no se encontró un agrandamiento significativo de éstas. Esto considerando que se sometió a las mismas condiciones, que un material con fallas y en el cual se agrandaron las fibras, de manera que se redujo su cantidad por unidad de área en un 60%. Smart ²⁵ y colaboradores creen que el agrandamiento se debe a la migración en fallas, ellos identificaron tres etapas de este proceso de agrandamiento de las fibras y partículas de Al-Al₃Ni, solidificadas a una rapidez de 0.029mm/seg. Smart realizo un conteo de elementos eutécticos individuales (ya sea particulas, fibras o cilindros) por área para mostrar el agrandamiento de las partículas, donde unas crecen a costa de otras. encontró que existen inicialmente aproximadamente 0.65 elementos por μm^2 , en las primeras 18 hrs pasan a 0.22 elementos por µm², manteniéndose constante esta cantidad hasta las 48 hrs y después a las 768 hrs bajan a 0.024 elementos por μm^2 . Hughes y Jones²⁶ encontraron que en el eutéctico fibrosos de Al-Al₆Fe inicialmente se tienen 8 elementos por um² y después de someterse a 500 °C durante 1000 hrs quedan solo 4 elementos por µm² y cuando se somete a 600 °C se alcanza el mismo numero en solo 250 hrs. (en la temperatura de 500 °C encontraron un pequeño aumento inicial en el número de elementos, antes de que disminuyeran). Nakagawa y Weatherly ²⁷ también mostraron que el agrandamiento se debe a la migración en las fallas y no a la maduración tipo Ostwald. Aun así estos últimos autores sostienen que la dirección puede jugar un papel importante, ya que encontraron, que en algunos granos eutécticos se presento un rápida inestabilidad del tipo Rayleigh. Donde las fibras se dividían a lo largo de su longitud en pequeños cilindros con puntas achatadas; aunque no dieron a conocer la dirección de los granos donde ocurrió esto.

Graham y Kraft²⁸ desarrollaron una teoría cinética para un agrandamiento causado por migración en fallas, en un eutéctico lamelar de Al-Al₂Cu. Encontraron en sus experimentos résultados que estaban de acuerdo a su teoría, en donde en las fallas del eutéctico se detectaba un agrandamiento o deformación, mientras que en la parte del eutéctico regular sin fallas no ocurrió agrandamiento alguno. Con esto mostraron que el mecanismo operante es el de la migración en fallas.

La tensión mecánica deforma fisicamente, de manera casi inmediata, a las estructuras eutécticas y si a éstas se les añaden posteriormente tratamientos térmicos o si estos dos últimos se combinan, entonces se tiene un aumento en la deformación y esferoidización en el eutéctico (tanto en los laminares, en los fibrosos y probablemente en las hojuelas o agujas). Esto es muy importante porque como se mencionó anteriormente, las fallas y discontinuidades geométricas en los eutécticos son puntos propicios para que se de una esferoidización rápida. Esta aumenta más cuando se someten las muestras símultáneamente a tensiones mecánicas y a altas temperaturas.

Salkind ²⁹ y colaboradores laminaron en frío muestras de material eutéctico fibroso de Al-Al₃Ni, obteniendo deformaciones de entre 30 y 40 %. De esta manera provocaron la formación de ondulamientos en las fibras, después al someter al eutéctico a temperaturas cercanas al punto de fusión se generó rápidamente una inestabilidad de Rayleigh. También la fluencia de los mismos eutécticos ha sido investigada, en otro trabajo, por Salkind ³⁰, quien encontró que a temperaturas medias, de 352 °C, no existe

una esferoidización, ni siquiera en las terminaciones de las fibras fracturadas. Cuando éstas se someten a temperaturas más altas, de 550 °C, se genera una mayor esferoidización que en el caso anterior.

Soutiere y Kerr³¹ produjeron dobleces en las estructuras eutécticas lamelares de Ca-Zn, esto lo lograron al comprimir el eutéctico en una dirección normal al crecimiento original del mismo. Después les aplicaron un recocido, con lo que obtuvieron un agrandamiento en las partes donde se presentaban los dobleces. Suponen dos probables causas, la primera y menos probable es que el ondulamiento genero rupturas de las laminillas y con esto al recocer el eutéctico se genera una migración en fallas. La segunda y más probable explicación, es que el ondulamiento generado en el eutéctico haya desordenado las fases del eutéctico. Creando un aumento en el potencial de energía disponible generada por la tensión superficial y así las fallas al ser áreas con más energía libre pueden esferoidizarse. Esta última causa se considera la más factible, por que el eutéctico desde el inicio mostraba una gran cantidad de fracturas y otros tipos de fallas.

En los eutécticos con intercaras macladas (interfases con poca energía), las fallas son los únicos puntos, donde puede ocurrir una esferoidización de éstos. Aaronson ³² propone que una intercara maclada es un gran obstáculo a la migración de átomos, obstruyendo la esferoidización. Cline ¹⁴ sugiere que la irregularidad de la energía superficial en una intercara maclada es una barrera considerable que evita que los picos (puntos con una alta cantidad de energía superficial) cambien su orientación de energía, evitando la creación de la inestabilidad de Rayleigh.

Chojnowski y McTegart ³³ han encontrado en el eutéctico laminar de acero (inicialmente sin deformaciones), que al ser trabajado en frío y después ser sometido a un recocido a 700 C, la esferoidización aumentó 100 veces en éste, en relación al mismo material que no fue trabajado y si recocido a la misma temperatura y mismo tiempo. Este factor fue de 10,000, cuando las muestras fueron sometidas a torsión en caliente.

Butcher ³⁴ ha experimentado con el eutéctico laminar de Al-Al₂Cu, el cual, al someterlo a esfuerzos de tensión en caliente logró esferoidización considerable. En los dos casos anteriores se encontró que el eutéctico laminar se deformó con curvaturas y quiebres muy pronunciados, dándoles una apariencia de figuras geométricas o polígonos y por lo que a ésta se le conoce como poligonización. Se cree que la difusión acelerada se genera en los bordes pronunciados de las intercaras, mas los autores no dieron evidencia directa de esto.

I. R. Hughes y H. Jones ²⁶ estudiaron los eutécticos de las aleaciones de aluminiohierro, analizando la estabilidad térmica del eutéctico Al-Al₆Fe, que fue solidificado a 1.24 mm/seg. Ellos encontraron que la descomposición de un eutéctico regular tipo fibras no entrelazadas se da por la formación de pedazos de fibras o partículas, que tienden a esferoidizarse y además de que simultáneamente se forma Al₃Fe a partir del eutéctico y de los límites de grano. También encontraron una reducción de la dureza de 53 ó 57 a 44 kg/mm² (microdureza, con una carga de 200 g) después de 1000 horas a una temperatura de 773 °K y una disminución del mismo valor inicial hasta 42 kg/mm² después de 160 hrs a 873 °K, en los dos casos anteriores encontraron una reducción en el número de elementos contabilizados, ya sea fibras o partículas de Al₆Fe por unidad de

área que pasaron de 8 ó 9 a 3 por μm. ver Tabla 3.2.

Tiempo hrs (a 873 °K)	N	N (µm)	Liempo hrs(a 773 °K)	N	N (µm.)
DIDECCI	(15017 G	8.0 ± 0.5	JDE BIBLI	015017	8.0 ± 0.5
2	5231	4.4	3	9248	9.0
3	1732	5.1	4	8535	8.8
4	4498	3.6	9	7087	7.0
9	8419	3.3	15	17153	6.5
160	11026	3.0	32	21603	5.1
250	5109	3.5	72	3512	4.6
			280	1654	5.0
		1 0 0 0 0 0 0 0 0	1000	12136	3.3

Tabla 3.2. Número (N) de elementos de Al₆Fe por unidad de área con relacion del tiempo²⁶.

Cline¹⁴ encontró que al someter a materiales eutécticos con forma de fibras a tratamientos térmicos, estos pueden modificarse de diferentes maneras, las cuales dependen del porcentaje del volumen ocupado por el eutéctico con respecto al total de la

aleación. En ocasiones se da espontáneamente un mecanismo de crecimiento del eutéctico aluminio-silicio, donde el silicio mantiene una forma de fibras y en otro donde las fibras se transforman en elementos o partículas con una forma más redonda. Cuando el 20 % o un mayor porcentaje del volumen total de la aleación es ocupada por el silicio eutéctico, las fibras de éste al ser sometidas a tratamientos térmicos tendrán un mecanismo de agrandamiento donde conservaran su forma de fibras, las cuales no se dividirán, de manera que no se convertirán en partículas o pedazos de fibras que se esferoidizen, si no que únicamente se agrandaran como fibras, de manera que no hay un mecanismo de esferoidización significativo. Al contrario cuando el valor es menor al 20 % del volumen, las fibras del eutéctico de silicio en la aleación tenderán a formar partículas de una manera espontanea, alcanzando una esferoidización significativa.

Abbott y Parker ³⁵ experimentaron en las fibras del eutéctico modificado en una aleación de aluminio con un contenido aproximado de 14.5% de Si, utilizaron aluminio con una pureza de 99.99%, silicio de 99.96% y una aleación inoculante con un contenido de 2.4% de Sr como modificante, para alcanzar un contenido de 0.06% en peso total de Sr en la aleación aluminio-silicio. A éstas les aplicaron tratamientos térmicos a 510 °C durante 1.3, 8, 50 y 200 hrs. Abbott y Parker suponen un modelo más simple que el de Cline¹⁴, donde consideran como al único cambio de energía en el agrandamiento del eutéctico a la reducción de área de interfases, suponen un valor de transición entre un mecanismo de agrandamiento de partículas y uno de fibras del 15.5% de silicio del volumen total, que en el aluminio-silicio representa el 14.3% en peso. Sin embargo Abbott y Parker encontraron en sus pruebas, donde se tenia un 14.5% de silicio en peso, que el mecanismo de agrandamiento de partículas (esferoidización) predomina con tiempos mayores, aún cuando habían supuesto lo contrario. Ellos creen que esto se debe a las irregularidades que presentan las fibras, las cuales no tienen un diámetro constante ni una forma completamente regular, ya que en las zonas del eutéctico con más fallas encontraron una esferoidización más fácil de iniciar y por consiguiente un valor mayor en la esferoidización con tiempos más largos.

Adam y Jenkinson ³⁶ suponen un valor del 14.5 % del peso en silicio para el punto de transición, ellos trabajaron en una alcación de tan solo el 13% del peso en Si. Parker y colaboradores ³⁷ suponen un valor de 14.5%, para la misma transición, ellos trabajaron en una aleación con un 7% del Si. Abbott y Parker ³⁵ encontraron que para menos de 50 hrs a 510 °C, la morfología predominante es la de las fibras, para tiempos mayores aparecen más partículas, las cuales se supone se forman más fácilmente de las fibras más pequeñas y de los pedazos de fibras transformadas. Estos últimos encontraron que el tamaño de las fibras y partículas (r) sigue una relación lineal entre r³ y el tiempo (t), hasta las 50 hrs, ellos utilizaron datos de difusión y solubilidad de silicio en aluminio obtenidos por Mondolfo ³⁸ y estimaron un valor de energía interfasial entre el aluminio y el silicio de 1120 erg/cm².

El eutéctico de la aleación A319, que se trata en el siguiente Capitulo, es en más de una forma una combinación de eutécticos irregulares con regiones regulares. Esto se debe a que se le han agregado diferentes cantidades de modificador Sr y además se ha vaciado en diferentes medios. Incluso un mismo material vaciado, con la misma cantidad de elementos químicos y con la misma rapidez de enfriamiento presenta diferentes morfologías. Esto obviamente, porque las partes más cercanas a las paredes del molde se enfrían más rápido y las partes más alejadas más lento, además de que la ultima parte en solidificar contiene más impurezas. Ahora que si a esto se le añaden una serie de tratamientos térmicos, por diferentes periodos de tiempo, se esferoidizan las estructuras eutécticas en diferentes grados. También el Sr es un material que modifica la solidificación de la aleación A319 en una forma irregular, esto es con una cierta cantidad transforma a un eutéctico en fibras tipo coral y con una menor cantidad simplemente no las transforma en la proporción de Sr que se añade. Esto es, que solamente transforma regiones de la muestra, en donde se acumuló la cantidad suficiente de Sr para poder modificar a la aleación. Si el Sr se aplica en exceso, entonces se tiene una sobremodificación, donde se obtiene otras estructuras. Con lo que se tiene la necesidad de entender todo lo que puede estar ocurriendo con las diferentes regiones morfológicas.
CAPITULO 4.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

4.1 ASPECTOS GENERALES.

Es importante conocer las condiciones en las que se realizaron las pruebas experimentales, para poder determinar las propiedades finales de cada muestra de material. De manera que se pueda tener una clara idea de lo que sucede en éstas y se puede llegar a conclusiones acertadas. Se deben tener presentes variables como la cantidad de Sr, la composición química, la cantidad de horas a las que se somete a una temperatura, la porosidad causada por los gases, etc. Todo esto para poder medir el grado de modificación en el eutéctico.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN 4.2 MOLDE UTILIZADO. DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Las muestras se vaciaron de 4 coladas diferentes, se vaciaron dos barras con un nivel de 5 ppm y 94 ppm de Sr respectivamente y luego se vaciaron en molde de arena para corazones con fondo metálico (una placa de acero SAE H13) y con fondo de arena, para tener velocidades de solidificación diferentes, ver Fig. 4.1, puesto que se espera obtener estructuras más finas en las regiones enfriadas más rápidamente ³⁹.



Fig. 4. 1. Molde con paredes metálicas, en un caso fondo con fondo de arena y en otro fondo metalico.

4.3 TRATAMIENTO TERMICO.

Después de haber sido vaciadas las muestras, éstas fueron analizadas para obtener su composición química, Tabla 4.1. Las muestras se cortaron con un disco de diamante, de manera que se perdiera poco material con la acción del corte. Cada parte fue identificada y de acuerdo a la cantidad de horas que iba a ser mantenida en el horno de la Fig. 4.2. Las muestras cortadas de las barras se pusieron en el horno y se sometieron por periodos de 2 a 40 hrs a 470 °C, a 5 muestras se les pusieron termopares para sensar la temperatura real. Cada muestra fue sacada del horno al cumplir su tiempo, abriendose éste entre 1 y 2 minutos cada vez que se sacó una muestra. Durante este tiempo la temperatura del horno, indícada por su propio medidor bajo momentáneamente hasta 350 °C, recuperando su nivel en aproximadamente 5 minutos. Sin embargo, los termopares colocados en las muestras, que permanecían en el horno sólo bajaron a 460 °C, con lo que se considera al cambio de temperatura real en las muestras momentáneo y mínimo, por lo que se desprecia el efecto que éste tenga en las muestras.

	Sr	Si	Cu	Fe	Mn	Mg	Zn	Ti	Cr	Şn	Ni
Barra I	0.00057	7.19	3.36	0.558	0.391	0.358	0.611	0.101	0.022	0.014	0.038
Barra 2	0.00941	7.17	3.20	0.622	0.418	0.374	0.568	0.155	0.036	0.012	0.033

Tabla 4.1. Composición química de las barras vaciadas.





4.4 ANALISIS DE IMAGEN Y METALOGRAFLA.

Después de tener la muestras por diferentes periodos a 470 °C, éstas fueron lijadas con papel del número 200 hasta el 2400, después fueron pulidas con pasta de diamante de 1 µm. finalmente se lavaron con jabón líquido y agua, se enjuagaron con alcohol y se secaraon con una pistola de aire caliente. Se guardaron las muestras de manera que quedaran protegidas de la humedad, quedando listas para ser obsevadas en microscopio óptico conectado a un analizador digital de imágenes. Las muestras se observaron en un porta objetos invertido motorizado, las imágenes de las muestras fueron capturadas con el analizador, ver Fig. 4.3. Con este último se hicieron barridos de las imágenes, de manera que se midieran los diferentes elementos eutécticos de silicio, ya sea fibras, pedazos de éstas y partículas redondas de silicio de las muestras.

Las imágenes del microscopio óptico son bidimensionales, proyectadas por la matriz y las fibras tridimensionales son representativas del cambio en las mismas. Para comprobar ésto se hicieron análisis de imágenes en los cortes de las muestras tanto en las caras verticales, como en las horizontales, de manera que se esperan los mismos resultados en ambas caras. Esto debe ser así porque las muestras no fueron solidificadas direccionalmente y por la propia naturaleza aleatoria e irregular del eutéctico de aluminiosilicio inoculado con estroncio, en el que no se espera que las fibras tengan una dirección específica.



Fig. 4.3. Analizador de imágenes digitales, con computadora y microscopio óptico.

Se encontró que el nivel de porosidad en las muestras fue alto, los poros en las imágenes analizadas se ven como grandes manchas negras, que interfieran con el barrido realizado en el analizador, Fig. 4.4, lo que impidió realizar una rutina automática con la platina motorizada del microscopio. Con lo que se hicieron movimientos manuales de la platina, para hacer las diez capturas de imagen, seleccionando lugares sin poros.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



Fig. 4.4. Diagrama esquemático de eutéctico aluminiosilicio. (a) Imagen con poros y (b) imagen sin poros.

Para evitar problemas con los poros se vaciaron 4 muestras con un nivel de 20 ppm de Sr, 2 en un molde de arena y 2 en metálico, otras 4 muestras se vaciaron con un nivel de 170 ppm de Sr, dos en un molde de arena y 2 en el metálico, Fig. 4.5. El nivel de gas fue mínimo para obtener una densidad de 2.71 gr cm³, por consiguiente, una cantidad menor de poros. No se registró la historia térmica de cada muestra al solidificar. Después de haber sido vaciadas las muestras, éstas fueron analizadas para obtener su composición química final, Tabla 4.2. Las muestras se cortaron en partes pequeñas, como se observan en las zonas grises de la Fig. 4.5. Estas zonas fueron seleccionadas de manera que los trozos a analizar estuvieran en la parte más densa de los vaciados, así como la de menos impurezas. Se decidió tomar muchos cortes de tan solo una sección limitada de las muestras, para que la composición química, el nivel de densidad o porosidad y la morfología de las estructuras solidificadas fuera la más parecido posible entre ellas.



Fig. 4.5. (a) Molde de arena. (b) Molde metálico. En ambos casos las zonas en gris fueron las que se sometieron a tratamientos térmicos.

MOLDE	Sr	Si	Cu	Fe	Mn	Mg	Zn	Ti	Cr	Sn	Ni
Arena 1	0.00390	7.52	3.42	0.714	0.433	0.261	0.755	0.129	0.028	0.015	0.040
Arena 2	0.00197	7.36	3.28	0.773	0.456	0 267	0.641	0.122	0.028	0.013	0.037
Metal I	0.00193	7.28	3.65	0.759	0.426	0.240	0.695	0.102	0.037	0.016	0.051
Metal 2	0.00210	7.96	3.44	0.656	0.337	0.244	0.725	0.102	0.030	0.015	0.048
Arena 3	0.01819	6.73	3.48	0.617	0 403	0.263	0.772	0.099	0.026	0 0 1 4	0.036
Arena 4	0.01630	7.27	3.40	0.555	0.356	0 277	0.680	0.088	0.024	0.015	0.036
Metal 3	0.01935	7.43	3.63	0.645	0 421	0.272	0.706	0 094	0 027	0.015	0 040
Metal 4	0.01850	7.56	3.62	0.679	0.456	0 270	0.681	0.084	0.027	0.015	0.038

Tabla 4.2. Composición química de muestras con pocos poros.

Las muestras de los conos se sometieron desde 2 hasta 40 horas en el horno a 470 °C, a las 5 muestras que iban a permanecer por más tiempo en el horno se les colocaron termopares para registrar la temperatura en las muestras, ignorando la del horno o mufla.

4.5 VARIABLES MEDIDAS EN EL ANALISIS DE IMAGEN.

Las variables medidas fueron la longitud y ancho de las partículas, también se midió la cantidad de las mismas, así como un factor de redondez. Para ejemplificar este último se debe considerar que una partícula circular de diámetro d tiene un factor de redondez de 1, un cuadrado con un lado igual a d ésta es de 1.57, un rectángulo de longitud igual a 2d y de ancho igual a d la redondez es de 1.96 y para un triángulo equilátero con un lado igual a d es de π . Como se ve, entre más diferente sea la partícula, en comparación de un círculo, mayor será el valor de redondez. Se pueden ver las diferentes variables medidas en la Fig. 4,6. y 4,7.

Se hicieron 10 análisis de imagen en cada una de las probetas, se calculó el promedio y la desviación estándar de cada una de las variables analizadas. La cantidad de fibras y partículas (elementos) depende del tratamiento térmico, por ejemplo en los cortes con 0 hrs de tratamiento térmico es de 2000 elementos en las 10 imagenes, en cambio en los cortes sometidos a 29 hrs es de 120 elementos. Es por esto que el promedio de las variables se considera de las 10 imagenes y no de un determinado número de partículas.

La redondez (R) está dada por:

 $R = (\pi \bullet \text{ longitud}^2) / (4 \text{ Area de la particula})$ (4.1)



Fig. 4.6. (a) Figura irregular donde se muestra la longitud y el ancho. (b) Cuadrado donde se muestra ambos valores. En ambas figuras los valores se determinan trazando líneas paralelas, de manera que estas sólo toquen la orilla de las mismas.



4.6. DUREZA.

La dureza fue medida en las escalas de Brinell y Rockwell, pero se descartó el aceptar los resultados así obtenidos. Por que estos tienen diferencias enormes entre los resultados en muestras del mismo material, sometidas al mismo tratamiento térmico, con el índice Brinell dieron los resultados diferencias de entre el 8 y 70%, con la dureza Rockwell la diferencia fue de entre el 5 y el 55%. Estos resultados fueron obtenidos en cortes obtenidos de la barra, que tenia áreas con una gran cantidad de poros, es a estos últimos a los que se les considera causantes de la variación en los resultados. No se hicieron pruebas de dureza en los cortes obtenidos de los conos, porque tienen un tamaño muy pequeño y son muy delgados, no se aceptaron cortes grandes para tener una mayor exactitud en la composición que controla parcialmente a la morfología . Además, gracias a los resultados obtenidos de una manera simultánea por Ana Isabel García⁴⁰, se sabe que la dureza en las aleaciones aluminio-silicio está muy ligada con la precipitación de partículas de cobre en la matriz de aluminio. Con lo cual, para obtener la dureza correspondiente, se deben analizar solamente las zonas con eutéctico y descartar la matriz de aluminio.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

CAPITULO 5.

RESULTADOS Y DISCUSION.

5.1 ASPECTOS GENERALES.

La velocidad con la que solidifica el material es una variable que, junto con la composición de la aleación, determina las características morfológicas iniciales de la muestra. Los efectos de la tasa de enfriamiento no se cuantifican sólo se registra si se vacio en un molde de arena, con lo que se tendrá un menor refinamiento del eutéctico aluminio-silicio, por el hecho de tener más tiempo para crecer, o según la aleación se vacíe en un molde metálico, en el que el refinamiento será mayor al tener el eutéctico menos tiempo para crecer, alcanzando un menor tamaño. La composición de la aleación fue mencionada en el capítulo anterior y aunque existe una variación en la cantidad de elementos como cobre, silicio, níquel, hierro, etc., se considera que el factor determinante en relación con la esferoidización del eutéctico es la cantidad de estroncio.

Las diferencias en las composición son ignoradas, porque están en el intervalo de la composición de la aleación A319. La cantidad de estroncio en las diferentes series de pruebas es de alrededor de 5 ppm, 20 ppm, 94 ppm y 170 ppm.

DIRECCION GENERAL DE BIBLIOTECAS

Se observó variación en composición química, en forma local. Se realizaron varios análisis en una misma muestra, tomándose la lectura en un corte, se lijó la superficie del mismo, para poder tomar otra lectura. y se obtuvieron otros datos, después se volvió a lijar el material, y se obtuvo otra lectura diferente a las otras 2 anteriores. Lo mismo se hizo en otro trozo, obteniendo 3 diferentes lecturas de composición química. Esto se debe a que la primera superficie del corte al ser lijada desaparece. dejando una nueva superficie, ver Tabla 5.1.

Muestre	o realiza	do en un	mismo c	orte de u	n cono v	aciado en	un mole	le metálico	de la olla número 1
Lectura	Si	Cu	Fe	Mn	Mg	Zn	Ti	Cr	Sr
1	7.50	3.33	0.679	0.425	0.264	0.663	0.113	0.140	0.00267
2	7.40	3.30	0.683	0.421	0.264	0.657	0.115	0.135	0.00240
3	7.44	3.28	0.689	0.418	0.265	0.668	0.111	0.140	0.00251
Muestre	o realiza	ido en ur	n mismo o	orte de u	in cono v	aciado er	i un mola	le metálico	de la olla numero 4
Lectura	Si	Cu	Fe	Mn	Mg	Zn	Ti	Cr	Sr
1	7.32	3.49	0.657	0.432	0.264	0.659	0.087	0.026	0.01708
2	7.36	3.64	0.550	0.350	0.275	0.679	0.084	0.023	0.01770
3	7.17	3.39	0.656	0.446	0.282	0.673	0.085	0.029	0.01850

Tabla 5.1. Variación química en cortes de dos muestras.

Los resultados anteriores ponen en evidencia la diferencia de trabajar con una aleación producida en condiciones industriales y bajo condiciones controladas en un laboratorio experimental, donde la variación en la composición es mínima. Con esto queda asentado, que los cambios en la composición química obtenidos no son determinantes para el estudio del cambio morfológico del eutéctico aluminio-silicio, puesto que el único elemento que se cambió substancialmente fue el estroncio.

La solidificación y las causas de ésta, así como factores relacionados con la misma como el efecto del TiAl₃, así como de la rugosidad del molde que sirven como puntos donde se favorece la solidificación y otros factores se ignoran. No se estudió la posible variación de dureza, puesto que ésta depende de la distribución y tamaño de precipitados formados durante el tratamiento térmico de la aleación⁴⁰.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

5.2 ANALISIS METALOGRAFICO.

Es importante distinguir las regiones en donde se encuentra el eutéctico. En un mismo corte se hacen 10 análisis de imagen, de manera que se tenga una representatividad de la microestructura. Los 10 puntos seleccionados se toman para que cada uno esté en una área representativa. Si el punto seleccionado casi no tiene eutéctico y sólo muestra en la imagen matriz de aluminio, se selecciona un punto a la derecha del mismo. Lo que se hace es una rutina de movimientos de reconocimiento de los cortes como el mostrado en la Fig. 5.1.



Fig. 5.1. (a) Representación del análisis donde se muestran los puntos en que se capturan las imágenes, la división se hace de manera que se tengan areas representativas del corte de dimensiones de 1x1 cm. (b) Se muestran el orden de los movimientos de reconocimiento para obtener las 10 imágenes, en el caso de punto 8, éste presenta una imagen con matriz solamente, por lo que se selecciona el punto 8* a la derecha R del primero, siempre y cuando presente suficiente cantidad de eutéctico.

En la Fig. 5.2(a) se ve una fotografía de un corte de la aleación con un contenido de 20 ppm de estroncio tomada a bajos aumentos, se nota claramente puntos con muy poco eutéctico y otros con una alta concentración del mismo. En esta misma fotografía se notan círculos negros sombreados. los cuales son poros. En la Fig. 5.2(b) se ve la misma zona de la fotografía anterior, pero a mayor aumento, donde se muestra un punto con eutéctico. También se notan otros constituyentes como las partículas equiaxiales de $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$, la cual fue confirmada por medio del espectro de rayos X en un microscopio electrónico de barrido. En la Fig. 5.3(b) se muestran partículas $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$ con forma de caracteres chinos y particulas de $Al_{15}Mg_8Cu_2Si$.

encontradas en la aleación con 94 ppm de Sr, el origen de las partículas también se confirmó por medio del espectro de rayos X. Los poros y las partículas antes mencionados son borrados digitalmente, al momento de que las imágenes se analizan, para obtener sólo los cambios en las partículas eutécticas aluminio-silicio. En el Anexo-A se incluyen las microestructuras de muestras con diferentes contenidos de Sr, tratadas a diferentes intervalos de tiempo.



Fig. 5.2(a). Fotografía de la muestra con 20 ppm de Sr.



Fig. 5.3(a). Fotografía de la muestra con 94 ppm de Sr.



Fig. 5.4. Microestructura de la muestra con 94 ppm de Sr.



Fig. 5.6. Gráfica donde se representa el ancho de las particulas en relacion con el tiempo.



Fig. 5.8. Gráfica donde se representa la longitud de las particulas en relacion con el tiempo.



Fig. 5.10. Grafica donde se representa la redondez de las particulas en relacion con el tiempo.



Fig. 5.12. Gráfica donde se representa el ancho de las partículas en relación con el tiempo.



Fig. 5.14. Gráfica donde se representa la longitud de las partículas en relación con el tiempo.



Fig. 5.16. Gráfica donde se representa la redondez de las partículas en relación con el tiempo.



Fig. 5.18. Gráfica donde se representa el ancho de las particulas en relación con el tiempo, donde MB tiene 5 ppm y MR 94 ppm de Sr.



En las Fig.5.5 y Fig.5.6 se observa el comportamiento típico de la variación de la longitud y ancho de las partículas del eutéctico en función del tiempo. En las Fig. 5.7, 5.10, 5.13, 5.16 y 5.19 se aprecia que hacia 40 hrs el número de la redondez está entre un número menor que 2 y mayor que 1.5. Lo que significa una considerable tendencia de los elementos del eutéctico a generar una forma más redonda y estable con respecto al nivel de energía entre las interfases, la cual disminuye cuando la superficie de elementos se reduce, disminuyendo el potencial de tensión superficial.

Este resultado está de acuerdo con autores como Cline¹⁴ que propone una fuerte esferoidización en aleaciones aluminio con un contenido menor al 18.45 % en peso de silicio. También está de acuerdo con Abbott y Parker³⁵ que trabajaron con un contenido de silicio menor al 14.3 % en peso y con Adam y Jenkinson³⁶ que emplearon un valor menor al 14.5% en peso de silicio.

Las muestras que fueron poco modificadas con estroncio y que solidificaron en arena presentan longitudes y anchos de 2 a 4 veces mayores que los encontrados en las muestras vaciadas en metal, ver fig. 5.5, 5.6, 5.14, 5.15, 5.17 y 5.18. Con esto queda claro que el incremento en la velocidad de enfriamiento no contribuye considerablemente a la modificación cuando se ha adicionado estroncio. Sin embargo, como se observa de la Fig. 5.5 a 5.7, la velocidad de enfriamiento (durante la solidificación) en muestras con bajos contenidos de estroncio si contribuye a reducir la longitud, ancho y redondez de las partículas de eutéctico. Es importante resaltar que la morfologia de las partículas de silicio exhibe diferencias considerables, entre las muestras vaciadas en arena y en metal, antes del tratarniento térmico de las partículas (desde la 0 hrs y hasta las 4 hrs del mísmo y es aun diferenciable hasta las 10 hrs).

Es notorio que aproximadamente después de la 10 hrs de tratamiento térmico, tanto la longitud como el ancho de las partículas crecen considerablemente, e incluso el valor de la redondez a las 17 hrs se incrementa, esto se encuentre en todas las muestras con diferentes cantidades de estroncio. Se nota que hay un crecimiento de los elementos del eutéctico, que puede deberse a que las partículas más grandes absorben a las más pequeñas a su alrededor, también puede deberse a que las partículas del mismo tamaño coalecen, por lo tanto crecen y se alejan más de tener una forma redonda. Después de las 20 hrs el valor de la redondez disminuye, con lo que los elementos eutécticos están más cerca al valor de 1 (que corresponde a un elemento circular). Con el tiempo la cantidad de partículas disminuye considerablemente, Tabla 5.1, lo cual concuerda con las observaciones de 1. R. Hughes y H. Jones ²⁶, quienes trabajaron en eutécticos de aleaciones aluminio-hierro, además de que apoya la idea de la coalesencia.

Cantidad S r	de	5ppm	20ppm arena	20ppm metal	94ppm	170ppm arena	170ppm metal
Horas	0	_ 23	131	190	372	131	243
	2	34.66	131	183.8	423.9	183	311.5
	4	32.8	93.6	202		274	298
	6	29.83	114		255.1	272	
	8	28.55	70.8	149	207	277	230
st 12	10	26.77			50.14		
	12	24.66	85	33.6	97.8	59.5	26
	14	22.33			72.1		
	17	11.2			32.6		
>	20	19.9	in and a second s	1000 C	31.3		6-
AN	30	15.8	25	30.7	40.5	37.62	10.7
	40	18	38	21.2	38.2	56.1	12

Tabla 5.2. Se aprecia una considerable disminución en el número de elementos eutecticos contabilizados (fibras y particulas) todos los casos. Especialmente en las muestras con 94ppm y en las de 170ppm de Sr vaciadas en metal.



Fig. 5.20. Proceso de esferoidización, donde se aprecia la estructura de eutéctico en las horas más significativas del proceso, también se tiene una idea de la cantidad de elementos contabilizados.

5.3 ESPACIAMIENTO ENTRE PARTICULAS.

Se encontró que los elementos del eutéctico se esferoidizan con el tiempo, de manera que la distancia promedio entre un elemento y otro aumenta (σ); existe otro concepto que se ve modificado de una manera similar el cual es el camino libre medio (λ). La diferencia entre estos parámetros se muestra en la Fig. 5.21. La determinación de estas cantidades se efectúo por medio del análisis de imagen tal y como se describe en la literatura ⁴¹.



Resultados experimentales ⁴² indican que la conductividad térmica aumenta con el grado de modificación. En este trabajo se graficaron valores de conductividad de una serie de muestras ⁴³ en función de λ y de σ , donde se encontró una buena relación entre ellas, Figs, 5.22 y 5.23. Esto se puede deber a la naturaleza semiconductora del silicio, el cual opone una mayor resistencia tanto a transferencia de calor como a la corriente eléctrica. El aluminio es el elemento de mayor conductividad en las aleaciones aluminio-silicio, cuando el silicio se esferoidiza y, además disminuye la cantidad de partículas del mismo, estas ultimas obstruyen menos la conductividad y por ende ésta aumenta. Es notorio el aumento de λ y de σ con el tiempo, como se aprecia en la Figs. 5.24 y 5.25. Donde claramente se diferencia que el aumento es mucho mayor en las muestras más modificadas, que tienen 170 ppm de Sr y que fueron vaciadas en metal, sin embargo, se requiere de un tratamiento más profundo con otras condiciones experimentales.



Fig. 5.23. Variación de la conductividad térmica con la distancia entre partículas σ .



Fig. 5.25. Variación entre la distancia

CAPITULO 6.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

6.1 CONCLUSIONES.

Un efecto de refinamiento de la estructura eutéctica puede obtenerse al variar la rapidez de enfriamiento durante la solidificación, aún sin utilizar modificantes como el Sr. Si la aleación se enfría rápidamente las placas aciculares crecen menos, al tener un tiempo menor de solidificación, con lo que se reduce su tamaño. El efecto del enfriamiento al vaciar la aleación en un molde metálico con fondo de arena y otro idéntico en todo menos en que tiene un fondo metálico, es que en el primero al enfriarse más lentamente se obtienen partículas de eutéctico más grandes que las vaciadas en el metálico. Los efectos del Sr y de la rapidez del enfriamiento pueden ser combinados. Cuando la cantidad de Sr es pequeña el efecto de un enfriamiento rápido será más notorio y al contrario si la cantidad de Sr es alta el efecto del enfriamiento será pequeño.

El tratamiento térmico dado a las muestras pone en evidencia la influencia de éste en la cantidad de elementos o partículas de eutéctico, hasta las 8 hrs se encuentra un incremento en el número de éstos en las muestras que fueron modificadas por estroncio o por la velocidad de solidificación (ya sea de arena o metal) o por una combinación de ambas. Hay un aumento en el número de partículas en algunas muestras, que es acompañado por una disminución del tamaño de los mismos. A un mayor tiempo las partículas de eutéctico se aglomeran, formando partículas más grandes y robustas volviéndose más redondas, disminuyendo considerablemente la cantidad de éstas y aumentando el tamaño de los elementos y su espaciamiento.

La cantidad de elementos de eutéctico por unidad de área se reduce después de que han pasado 8 hrs. Las muestras con una modificadas por estroncio o por rapidez de enfriamiento o por una combinación de ambas muestran una cantidad de elementos mayor a las encontradas en muestras con poca modificación inicial. Sin embargo, las muestras más modificadas tienen un aumento en el número de elementos en las primeras horas de tratamiento térmico para después reducir su número de una manera más rápida.

Se encuentra que la conductividad térmica aumenta con el incremento en el espaciamiento entre partículas, mismo que depende del cambio morfológico y de la cantidad de elementos eutécticos.

6.2 RECOMENDACIONES.

dureza sólo en el eutéctico.

κδηράιραι

Existen áreas de oportunidad muy importantes para continuar este trabajo. La primera de ellas es sin duda alguna la determinación de la dureza. No se determinó en este trabajo porque se encontró que ésta depende de la distribución y tamaño de precipitados coherentes, más que en los cambios morfológicos del eutéctico. La dureza del eutéctico podría ser afectada por la esferodización de una manera considerable. Por esto se recomienda que se realice un estudio similar al de este trabajo y que se estudie la

Sería conveniente analizar la redondez en muestras con un intervalo más amplio de estroncio, de manera que se pueda proporcionar una serie de valores más completa para usos industriales.

ONOMA DE NUEVO LEO

Sería conveniente determinar los mecanismos responsables de la esferodización, como el efecto de todas las variables que participan en el mismo, así como la comprobación y cuantificación de cada uno de éstos, para establecer por completo este fenómeno.

Existen otras variables en juego en la modificación del eutéctico, así como otras que varían de una manera simultánea con tendencias similares o diferentes a la modificación del mismo. Entre éstas se encuentra el coeficiente de difusión y el de solubilidad que afecta la rapidez y el mecanismo de control de la modificación del eutéctico. También se requerirá cuantificar otras variables como la magnitud de la tensión superficial entre el aluminio y el silício. Existen otros factores que puede estudiarse como el grosor de los elementos eutécticos o la cuantificación de la inestabilidad de Rayleigh. Así como un estudio del cambio de la morfología en tres dimensiones, el cual se lograría disolviendo la matriz de aluminio con sustancias químicas para descubrir el silicio



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN © DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Fig. A. Cambio en la estructura del eutéctico con 20 ppm, vaciado en arena y con un tratamiento térmico a 470 C a) 0 hrs. b) 8 hrs. c) 12 hrs y d) 40 hrs.



Fig. B. Cambio en la estructura del eutéctico con 170 ppm, vaciado en arena y con un tratamiento térmico a 470 C a) 0 hrs, b) 8 hrs, c) 12 hrs y d) 40 hrs.



Fig. C. Cambio en la estructura del eutéctico con 20 ppm, vaciado en metal y con un tratamiento térmico a 470 C a) 0 hrs. b) 8 hrs. c) 12 hrs y d) 40 hrs.



1 2 D Cambe er i estrictura de eutectico en 1 0 ppm. vacirlo e i ricti vic i tre i mente tem e 1470 (la) la Shi en 7 m 1540 rs

REFERENCIAS

1. J. North, F. Chiesa, Aluminium casting conversions for automotive markets, Light Metals 1996, The Metallurgical Society of the Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum.

2. ASM Handbook, Volume 2, Properties and Selection: Nonferrous alloys and special-purpose materials, E.U.A., 1993.

3. Raymond Chang, Química, Mc Graw Hill, México, 1992, p.320.

4. G. W. Greenwood, The mechanism of phase transformations in crystalline solids, Institute of Metals, London, 1969, p.103.

5. J.W. Martin, R.D. Doherty, Stability of microstructures in metallic systems, Cambridge Solid State Science Series, 1976, p.9.

6. John E. Gruzleski, Bernard M. Closset, The treatment of liquid aluminum-silicon alloys, American Foundrymen's Society, Inc. E.U.A., 1990.

7. ASM Handbook, Volume 18, Friction Lubrication and Wear Technology, E.U.A., 1992.

8. R.W. Cahn, P. Haansen, Physical Metallurgy, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, 1983.

9. J.W. Cahn, Acta Metallurgica 4, 1956, p.449.

10. E. Velasco, Estudios microestructurales de una aleación Al-Si tipo 319, UANL, 1996, p.43.

11. P.D. Hess y E.V. Blackman, Strontium as a modifying agent for hypoeutectic Aluminum-Silicon Alloys, AFS Transactions 84, 1975, p. 87-90.

12. William F. Smith, Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales, Mc Graw Hill, México, 1990.

13. P. A. Porter y K.E. Easteling, Phase transformations in metals and alloys, Chapman & Hall, London, 1992, p.207-229.

14. H. E. Cline. Acta Metallurgica, 1971, p.481.

15. A.J. Ardell, Metallurgical Transactions, 1972, p. 1395.

16. W. Ostwald, Z. Phys. Chem., 1900, p.495.

UNI

17. L. Kampmann y M. Kahlweit., Bunsenges Physik. Chem 74, p.456.

18. Lord Rayleigh, London Math. Soc. Proc. 10, p.4.

19. G.C. Weathery y Y.G. Nakagawa, Scripta Metallica, 1971, p. 777.

20. W.W. Mullins, Journal of Applied Physics 30, 1959, p.77.

21. L.D. Graham y R.W. Kraft, Trans. Met. Soc. A.I.M.E 236, 1966, p.94.

22. B.J. Bayles, J.A. Ford y M.T. Salkind, Trans. Met. Soc. A.I.M.E. 239, p.844.

23. D. Jaffrey y G. Chadwick, Met. Trans. 1, 1970. p.3389.

24. S. Marich, Met. Trans. 1, 1971, p.2953.

25. H.M. Smart, L.K. Tu y T.H. Courtney, Met. Trans. 2, 1971, p.2717.

26. I.R. Hughes y H. Jones, Coupled cutectic growth in Al-Fe alloys, Journal of Materials Science 12, 1977, p.323.

27. Y.G. Nakagawa y G.C. Weatherly, Acta Met. 20, 1972, p.345.

28. L.D. Graham y R.W. Kraft, Tans. Met. Soc. A.I.M.E. 236, 1966, p. 94.

29. S.M. Salkind, F. George y W. Tice, Trans. Met. Soc. A.I.M.E. 245, 1969, p.2339.

30. S.M. Salkind, G. Leverant y F. George, J. Institute Metals 95, 1967, p.349.

31. B. Soutiere y A.W. Kerr, Trans. Met. Soc. A.I.M.E. 245, 1969, p.2595.

32. H.I. Aaronson, The decomposition of austenite by diffusional processes, Interscience, Nueva York, 1962, p.387.

33. E.A. Chojnowski y W. J. Mc Tegart, Met. Sci. Jl. 3, 1969, p.7.

34. B. R. Butcher, G.C. Weatherly y H.R. Petit, Met. Sci. Jl. 3, 1969, p.7.

35. T.B. Abbott y B.A. Parker, Department of Material Engineering, Monash University, Victoria, Australia, 1988.

36. C. Adam y D.C. Jenkinson, In Proceedings of the 27th Annual Conference of the Australian Institute of Metals, Christchurch, Nueva Zelandia, p.58.

37. B.A. Parker, D.S. Sunders y J.R. Griffiths, Metals Forum 5, 1982, p. 48.

38. L.F. Mondolfo, In aluminium alloys: structure and properties, Butterworths, London, 1976, p. 28.

39. Sigifredo Cano, Análisis térmico y microestructural de una aleación aluminio silicio tipo 319, UANL, México, 1996.

40. Ana l. García, Estudio de los tratamientos térmicos de una aleación vaciada de Al, UNAM, México, 1998.

41. Ervine E. Underwood, Quantitative metallography, ASM Handbook, Volume 9, E.U.A, 1992.

42. R. Colás, C. Huitrón, S. Valtierra, J.F. Mojica y E. Váldez, Thermal conductivity of a heat treatable cast aluminum alloy, 17th Heat Treating Society Conference & Exposition, Indianapolis, 1997.

43. R. Colás, V. Páramo, C. Huitrón, E. Velasco, S. Valtierra, J.F. Mojica, Microstructural effects on thermal conductivity in a heat treatable cast aluminum alloy, 1st International Conference on Automotive Heat Treatment, Puerto Vallarta, 1998.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
