

El papel del Sr en la manufactura de composites colados.

J. A. García-Hinojosa, C. González R., J. A. Juárez I., A. Huerta C.

Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Fac. de Química UNAM,

Cd. Universitaria, Coyoacan 04210 D.F MEXICO,

Tel: 5622 5225, Fax: 5655 5228,

E-mail: jagarcia@servidor.unam.mx

(Ponencia presentada al evento "Materiales 2002", ISPJAE, Ciudad de la Habana, Septiembre 2002).

Resumen

Es bien sabido que los materiales de alta tecnología obtenidos por diferentes rutas de manufactura, deben ser investigado con mayor detalle y profundidad, con el propósito de identificar y entender los fenómenos involucrados durante la fabricación de los mismos, y de esta manera predecir el comportamiento durante posteriores etapas de manufactura o de su desempeño en componentes finales. Los materiales compuestos de matriz metálica ligera base aluminio, obtenidos por rutas económicas de fabricación, como las de fase líquida o de fundición, representan una prometedora opción para hacerlas competitivas contra los materiales tradicionales, en el campo de la diversidad de aplicaciones ingenieriles.

Considerando lo anterior, en este trabajo se presentan los resultados de la manufactura y caracterización microestructural de materiales compuestos colados con matriz base aluminio A356 reforzados con 10 % en vol. de partículas de SiC con diferentes adiciones de Sr. El propósito fue determinar acerca del papel que desempeña la adición de Sr. Para ello se fabricaron composites con diferentes contenidos de Sr, los cuales fueron caracterizados microestructuralmente en aspectos relacionados con la distribución de partículas en la matriz, la presencia de conglomerados, el espaciamiento interdendrítico secundario, morfología del Si eutéctico, así como estudios interfaciales en la región matriz cerámico. Los resultados obtenidos se interpretaron en el sentido de explicar el papel que desempeña la cantidad de Sr sobre estos materiales compuestos.

Palabras claves: Composite, fase líquida, aplicaciones ingenieriles.

1. Introducción.

Siendo los materiales compuestos de matriz metálica ligera, como lo es el caso del sistema Al-Si-SiCp, y considerado que es uno de los más prometedores en lo que respecta a propiedades mecánicas y consecuentemente potenciales aplicaciones, es sin duda uno de los materiales compuestos con mayores perspectivas a corto plazo. Las matrices base Al-Si tiene la ventaja de tener bajo costo, disponibilidad en el mercado, control de la composición química, posibilidades de aplicación de tratamientos en fase líquida y tratamiento térmico, así como mejores características de coherencia durante la solidificación, lo que hacen que sea menos susceptible de fracturarse durante la solidificación en presencia de cerámicos reforzantes. Estos dos últimos puntos representan significativas ventajas sobre algunas otras matrices como las de: aluminio puro, Al-Cu, Al-Mg y sobre todo sobre la Al-Zn, especialmente cuando se busca mejorar técnicas de fabricación por fase líquida de bajo costo,

como son los procesos de fundición directa (método del vórtice) complementados con procesos de colada en moldes permanentes o de arena.

2. Antecedentes.

Los problemas asociados a los procesos de fundición convencional para matrices monolíticas, como son la presencia de porosidad, microrechupes, falta de alimentación, fluidez, segregación, etc., son problemas que se hacen aún más críticos en los materiales compuestos colados del sistema Al-Si-SiCp, en los cuales la presencia del reforzante pueden generar serios problemas adicionales como son: la formación de fases secundarias de alta fragilidad (Al_3C_4), elevada porosidad, tensiones en la matriz, algunas otras como la compatibilidad entre la matriz y el reforzante dadas por las condiciones de humectabilidad del SiC, segregación del reforzante a regiones interdendríticas, presencia de aglomerados de partículas, distribución del reforzante en

la matriz, falta de cohesión matriz metálico, entre otras. Por lo que un papel extremadamente importante lo determina la selección y correcta cantidad de agente humectante adicionado durante la manufactura del composito colado. Para este sistema en particular, sí como para los sistemas Al-SiC, Al-Al₂O₃ y Al-Si-Al₂O₃ con matrices hipoeutécticas, se ha sugerido y reportado por diversos autores (Sukumaran K., 1995; Salvo 1991, Rohatgi P.K., 1986, García-Cordobilla, 1986; Suerey M., 1993), al Mg como el elemento que presente durante el proceso de manufactura conduce a una sensible mejora en la incorporación, distribución y promotor de la compatibilidad entre la matriz y el reforzante. Para ello se han presentado evidencias basada en la disminución del ángulo de contacto promovido en la interfase matriz metálica líquida y el refuerzo de cerámico correspondiente, esto relacionado con fenómenos de carácter reactivo interfacial, en donde para el caso del SiC como refuerzo, se producen reacciones interfaciales en las que se el desplazamiento de películas superficiales como el SiO₂, por formación de óxidos MgO o espinélas del tipo MgAl₂O₄, los cuales conducen a una sensible mejora en la humectabilidad de las partículas de SiC por el metal líquido, término que es conocido como la “Regla del Mg”, definido particularmente en el trabajo de Sukumaran (1995). Los niveles de adición propuestos en estos trabajos oscilan entre 1 y 2 % de Mg, cantidades que son relativamente elevadas, que por un lado cambian la composición nominal de la aleación matriz y por otro contribuye a la formación de fases secundarias, que consecuentemente alteran las características microestructurales y las propiedades finales del material. Por otro lado la adición de Sr en matrices hipoeutécticas de Al-Si sin reforzar, ha sido estudiada extensamente desde el punto de vista de modificación de Si de la fase eutéctica de la matriz, lo cual produce un cambio significativo en sus morfologías aciculares para transformarlas en globulares fibrosas, condición que impacta en las propiedades tensiles del material como: resistencia a la tensión, resistencia a la cedencia y % de elongación, en estos casos los niveles de tratamiento para aleaciones Al-7Si, sugieren cantidades del orden del 0.02 % Sr (Gruslezki, 1990; Kori SA, 2000, Heusler L., 1998). En el caso de los materiales compuestos con matrices similares y reforzados con partículas de SiC, el efecto de la adición de este elemento no ha sido reportado con detenimiento y mucho menos se ha profundizado en explicar el posible papel que este podría jugar en las características microestructurales definidas durante la solidificación, su estructura final y consecuentemente en sus propiedades mecánicas.

Considerando lo anterior, el objetivo de este trabajo es tratar de vislumbrar el papel que juega el Sr, principalmente sobre las características microestructurales del material compuestos, en dos

aspectos esenciales: las características propias de la matriz y las asociadas a la presencia de las partículas reforzantes, así como identificar sobre la base de esas dos condiciones la cantidad más adecuada de adición de Sr.

3. Metodología e Resultados y discusión.

Los resultados obtenidos de la caracterización microestructural para las matrices monolíticas con diferentes niveles adicionados de Sr, se diferencian principalmente en los efectos del Sr producidos sobre la morfología del Si eutéctico y por el punto en el cual se inicia la precipitación de fase características ricas en Sr. En resumen la adición de 0.02 % de Sr produce un cambio total de la forma acicular a la globular fibrosa, similar a los resultados obtenidos por otros investigadores (Gruslezki, 1990; Kori SA, 2000, Heusler L., 1998), mientras que cantidades de 0.05 inducen a la involución en ciertas regiones del Si eutéctico asociado al excesivo nivel de Sr. La precipitación de fases ricas en Sr empieza a ser distinguible con adiciones del orden de 0.10 % Sr, para finalmente hacerse mucho más notoria y significativa con adiciones de 0.20 % Sr, observar las Figuras 1a, 1b y 1c. Los resultados del efecto del incremento de Sr sobre la estructura de la matriz monolítica y los compositos se resume en la Tabla 2, así mismo se presenta la cuantificación de las partículas de fase rica en Sr presentes por unidad de área.

La fase rica en Sr identificada y presente en las matrices monolíticas con 0.10 % o mayor cantidad de Sr, fue cuantificada por microanálisis EDS-WDS con una composición química de: 41.4 % Si, 24.5 % Al y 33.9 % Sr, la cual corresponde con mucha aproximación al compuesto SrAl₂Si₂ y confirmado por técnicas de rayos X. Esto concuerda con lo predicho en el diagrama ternario Al-Si-Sr (Ganiev, 1977), aunque entra en contradicción con lo sugerido por Gruslezki (1990) para aleaciones Al-7Si con contenidos del orden del 0.95 % Sr, en la que sugiera la precipitación del compuesto Al₄SrSi₂. experimental.

Para la realización de la fase experimental se utilizo como material base SiC de tipo comercial con tamaño promedio de partícula de 30 μm, el cual se adiciono en un 10 % en vol. Como material de adición de Sr se utilizo una aleación maestra Al-10Sr y como matriz una aleación comercial A356 equivalente a una Al-7Si-0.3 Mg, cuya composición química se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química de la aleación matriz.

Elemento	Si	Cu	Ni	Sr	Ti	Al
% en peso	6.85	0.25	0.01	0.00	0.08	Balance

Los materiales compuestos con contenidos de Sr de 0.02, 0.05, 0.10 y 0.20 % Sr y reforzados con 10 % en vol. de partículas de SiC, fueron fabricados por el método del vórtice, utilizando un aspa de acero recubierta con pintura de circón, con la cual se agitaba el baño a 1050 rpm durante 78 min. El composito fabricado se vació a una temperatura entre los 760 y 770 °C en moldes permanentes de hierro colado, con lo cual se obtuvieron barras cilíndricas de 2.5 cm de diámetro por 25 cm de longitud. De las barras obtenidas, se cortaron dos muestras una en la parte superior y otra en la parte inferior, que fueron sometidas a evaluación microestructural. Se fabricaron adicionalmente muestras de la matriz sin reforzar con contenidos de Sr de 0.02, 0.05, 0.10 y 0.20 % Sr para determinar el efecto microestructural y compararlos contra el producido en los compositos por la presencia de Sr y partículas de SiC. Todas las muestras fueron preparadas por técnicas de metalografía convencional y analizadas por técnicas de microscopía óptica (MO) con sistemas de adquisición y análisis de imágenes, así como Microscopía electrónica de barrido (MEB) asistido por técnicas de

microanálisis espectrométricos EDS y WDS, así como por rayos X. El ataque en ambos casos se realizó con una solución fresca de HF al 0.5 %, controlando cuidadosamente los tiempos de ataque, entre 3 y 10 seg. ya que tiempos excesivos disolvían la fase rica en Sr, evitando la detección y análisis de la misma. Algunos problemas adicionales en la evaluación cualitativa y cuantitativa de las fases ricas en Sr, se presentaron por el traslape de las líneas K_{α} del Si y la L_{α} Sr, los cuales se encuentran en valores muy cercanos, por lo que se tuvieron que realizar análisis controlados y con equipos calibrados, para evitar interpretaciones equivocadas de los resultados obtenidos.

En lo que respecta a la evaluación de los materiales compuestos, estos fueron evaluados en dos aspectos, el primero el análisis de las características de la presencia de las partículas de SiC, es decir cantidad por unidad de área, distribución y presencia de aglomerados de partículas de SiC, y el segundo un detallado análisis de las fases de la matriz como morfología del Si eutéctico, regresiones morfológicas y cantidad de fases ricas de Sr.

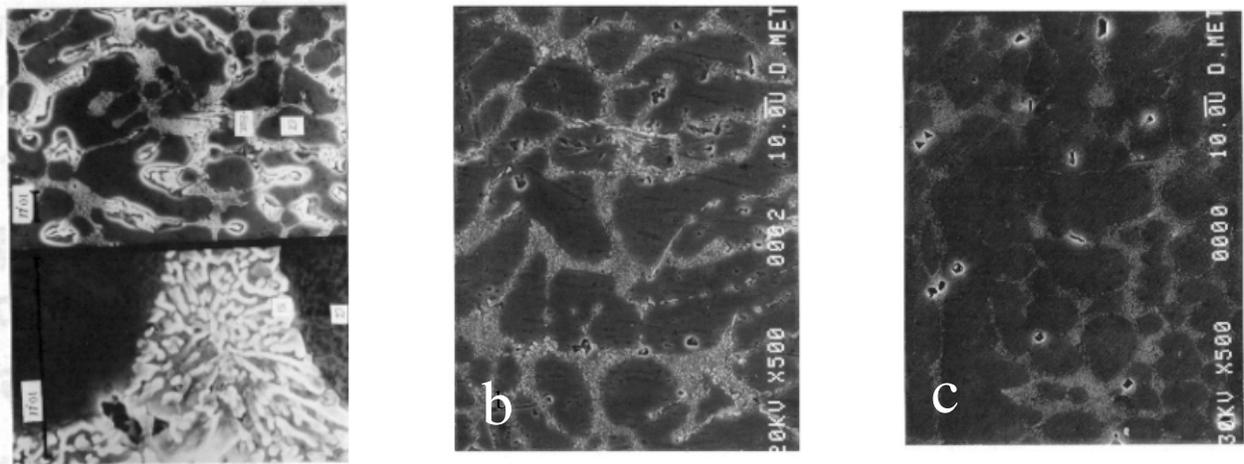


Fig. 1. Aleación matriz sin reforzar con (a) 0.05 % de Sr, (b) 0.10 % Sr y (c) 0.20 % Sr, obsérvese la presencia de fases ricas en Sr en (b) y (c).

Tabla 2. Densidad de fase τ_1 ($SrAl_2Si_2$) en las matrices monolíticas comparadas con los compositos.

Muestra	Partículas de τ_1/mm^2	Tamaño promedio	Observaciones
Compositos			
Con % Sr \leq 0.10	No presentan fase τ_1		
C- 0.20 % Sr			
C-0.30 % Sr			
Matriz monolítica			
M-0.05 % Sr	No presentan fase τ_1		
M-0.10 % Sr	No presentan fase τ_1		
M-0.20 % Sr			

Los resultados obtenidos indican que la cantidad de partículas incorporadas se incrementó con el contenido de Sr, hasta alcanzar un máximo de 269 partículas/mm² con adiciones de 0.10 % Sr, asociado a uno de los más bajos niveles de conglomerados en la matriz, para posteriormente con cantidades superiores disminuir e incrementar la cantidad de conglomerados, a los cuales se asocia generalmente presencia de porosidad. Los resultados cuantitativos, se presentan en forma comparativa en la Tabla 3.

Por otra parte en lo relacionado con el análisis de las fases presentes en la matriz de dichos compositos, se observó que la presencia de niveles de 0.02 % Sr no producen la modificación total del Si eutéctico de la matriz como en el caso de las aleaciones monolíticas, incluso adiciones del orden del 0.05 % Sr, apenas promueven la suficiente modificación de dicha fase. Para el caso de la muestra con 0.10 % la matriz presenta una muy ligera sobremodificación del Si eutéctico, sin la precipitación de fase ricas en Sr (τ_1), a diferencia de la matriz sin reforzar en donde la fase masiva de Sr es notoria. La adición de 0.20 % Sr, que es una cantidad muy por arriba de la normalmente usada en las matrices monolíticas, tampoco promueve la precipitación de fases masivas de Sr, como en el caso de las aleaciones monolíticas con este nivel de Sr. Lo anterior es un indicativo que de la adición de Sr, este es consumido en una fracción para modificar el Si de la fase eutéctica que

probablemente sea del orden del 0.02 %, mientras que otra fracción es consumida en promover la humectabilidad entre la matriz y las partículas de SiC, una evidencia de esto es la ausencia de fases masivas de Sr, que debieran estar presentes por el alto nivel de adición de Sr. Los resultados anteriores sugieren un mecanismo de reacción o segregación interfacial en la región matriz-cerámico, que explicaría el consumo de Sr que promueve el elevado nivel de incorporación de SiC y por otro la ausencia de regresión morfológica o supermodificación del Si eutéctico de la matriz.

Análisis interfaciales detallados realizados por análisis puntuales, barrido lineal en la región matriz-SiC-matriz, así como mapeos elementales de Al, Si y Sr fueron realizados en los compositos con 0.05, 0.10 y 0.20 % Sr, la Figura 2a y 2b muestra lo anterior para los composito con 0.10 y 0.20 % Sr, en los cuales no se identificó la presencia masiva de fases ricas en Sr, pero se detectó la segregación de Sr en la interfase matriz-SiC y sobre las mismas partículas de cerámico, lo que se considera como una evidencia de la segregación de dicho elemento en las partículas de SiC. Para los casos de los compositos con 0.05, 0.10 y 0.20 % Sr, no fue posible detectar compuestos de Sr por rayos X, sin embargo fases ricas en Sr similares a las predichas por los estudios de Ganiev (1977), son identificadas en la muestra con 0.30 % Sr, observar la Figura 3.

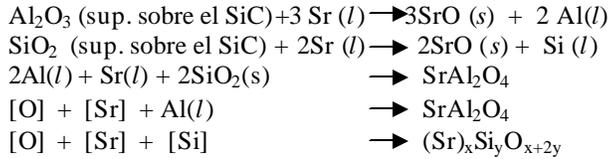
Tabla 3. Distribución e incorporación de SiCp en función de la adición de Sr

Composito	NM	Par/mm ²	Aglo/mm ²	% P	Comparación
C-sin Sr	Ligero	42	27	3	Presencia de aglomerados y baja cantidad de SiCp
C-0.01 % Sr	Ligero	120	24	3	Similar a la anterior, presencia de Si acicular.
C-0.02 % Sr	Suficiente	198	20	5	incorporación total, menor cantidad de conglomerados de partículas de SiC
C-0.05 % Sr	Bien	255	15	5	incorporación total, disminución de la cantidad de conglomerados.
C-0.10 % Sr	Bien no precipita τ_1	269	8	6	Incorporación total, disminución de la cantidad de conglomerados
C-0.20 % Sr	Supermodificada no precipita τ_1	198	21	6	incorporación total, disminución de la cantidad de conglomerados y disminución de la cantidad de SiC en la matriz.
C-0.30 % Sr	Sobremodificada precipita τ_1	100	8	12	Baja incorporación, fase masiva de Sr, involución del Si eutéctico

Donde: NM es el nivel de modificación, Par/mm² son las partículas por mm², Aglo/mm² son los aglomerados por mm², % P es el % de porosidad.

Considerando los resultados obtenidos y tomando en cuenta algunas de las reacciones propuestas para sistema aleación matriz 6061 reforzada con fibras cortas de Si₃N₄ y Al₁₈B₄O₃₃ (McComb D.W, 2000) y tratadas con

1 % de Sr, las reacciones interfaciales posibles que tienen lugar en la interfase y promueven la elevada incorporación de SiC en la matriz son:



El predominio de una o de la otra dependerá en gran medida de las condiciones superficiales de la partícula de cerámico, de la temperatura y de las concentraciones de los elementos participantes. En la primera la capa superficial de Al_2O_3 que cubre el cerámico dependerá de

las condiciones de tiempo-temperatura de permanencia del cerámico dentro del baño de aluminio líquido, mientras que la segunda será función del precalentamiento o pretratamiento del SiC, lo cual definirá el espesor y el tipo de óxido superficial que se forma, para finalmente en ambos casos, poder ser desplazados por la presencia de Sr en solución líquida para originar el SrO interfacial. Las dos últimas favorecerán la formación de aluminatos de Sr, lo cual procede normalmente para altos contenidos de Sr.

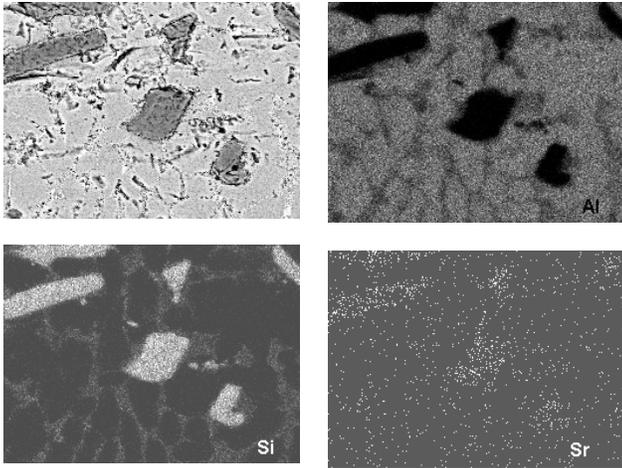


Figura 2a. Mapeos elementales de Al, Si y Sr para las muestras con 0.10 % Sr observar la ausencia de fases masivas de Sr en la matriz.

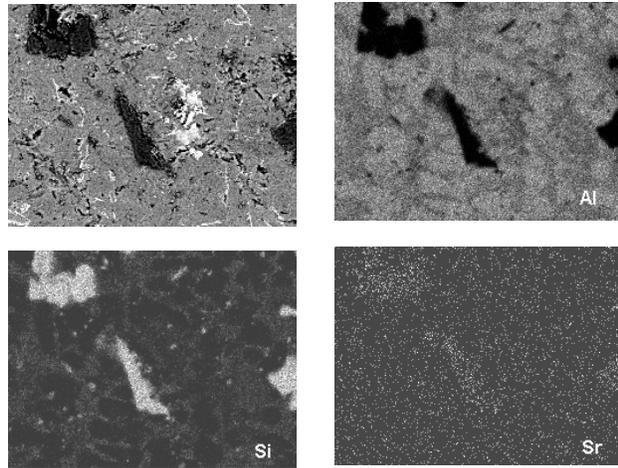


Figura 2b. Mapeos elementales de Al, Si y Sr para las muestras (a) con 0.10 % Sr y (b) 0.20 % Sr, observar la ausencia de fases masivas de Sr en la matriz.

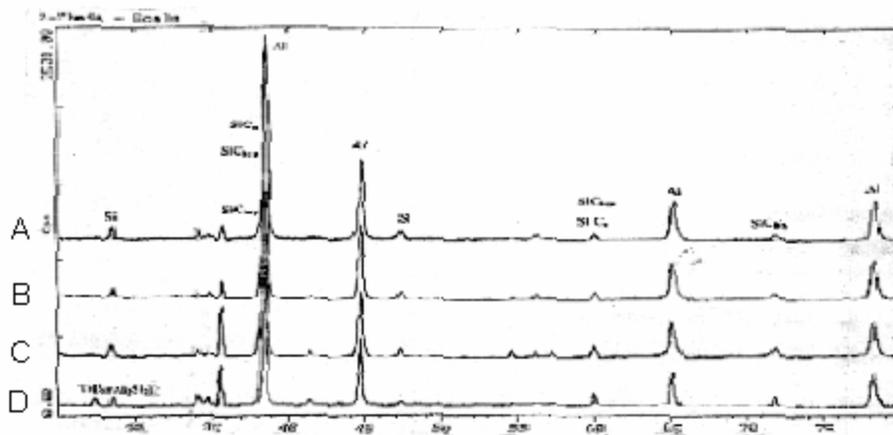


Figura 3. Espectros de R.X para composites con diferentes contenidos de Sr, (A) sin Sr, (B) con 0.05 %, (C) con 0.10 % y (D) con 0.3 %.

4. Conclusiones.

Considerando los resultados obtenidos, las conclusiones sobre el papel que desempeña el Sr sobre la microestructura e incorporación de SiC en composites colados con matriz Al-7Si, se resumen en lo siguiente:

El Sr en niveles del orden de 0.10 produce la más elevada incorporación de SiC en la matriz del compuesto bajo estudio,

El Sr tienen una doble función, por un lado una fracción es consumida para modificar el Si de la fase eutéctica de la matriz, en forma muy similar al de las matrices sin reforzar, y otra fracción es consumida para mejorar la humectabilidad del SiC, lo cual promueve la elevada incorporación de SiC en la matriz, así como una disminución de aglomerados de partículas.

Cantidades inferiores a 0.10 % Sr producen bajas incorporaciones de cerámico, con Si eutéctico parcialmente modificado, mientras que niveles superiores al 0.20 %, producen una disminución en la cantidad de partículas incorporadas y una regresión morfológica del Si eutéctico. En este caso niveles tan altos como el 0.20 % Sr no promueven la precipitación de fases masivas de Sr en los composites, a diferencia del efecto producido sobre las matrices monolíticas.

5. Agradecimientos.

Los autores agradecen a la MsC. G. González M. y a I. Puente, por su apoyo en la realización de los estudios por SEM-EDS-WDS y R. X.

6. Referencias.

1. Ganiev I.N., Vakhobov, T.D. Dzhuraev, Phase Diagram of Al-Si-Sr System, Russian Metallurgy, V. 4, (1977)175-179
2. García-Cordovilla A., E. Louis, A. Pamies, The Surface Tensión of Liquid p Al and Al-Mg Alloys, J.Mat. Sci. 21 (1986)2787
3. Gruslezki J.E., B. Closset, The treatment of liquid Al-Si Alloys, AFS (1990), Light Metals Annual TMS Publication,
4. Heusler L., Schneider W., Recents investigation of influence of P, Na and Sr modification of Al-Si alloys, AFS Trans., V. 105, (1998), 915-921
5. Kori SA, Murty BS, Chakraborty M., Development of an efficient grain refiner for Al-7Si alloy and its modification with Sr, Mat. Sci. and Eng A, 283, (1-2), (15 May 2000), 94-104
6. McComb D.W., X.G. Ning, G.C. Weatherly, J. Pan, D. J. Lloyd, Interfacial Reaction Chemistry in Al-based Metal-Matrix Composites, Philosophical Magazine A, V.80, No. 11 (2000)2509-2527
7. Rohatgi P.K., Asthana R., S. Das, Solidification Structures and properties of Cast Metal Ceramic Particle Composites, Int. Mat. Rev., V. 31, No. 3, (1986) 115
8. Salvo et al, Influence of particle oxidation on age-hardening behavior of as-fabricated and remelted SiC reinforced Al-1Mg alloy, Mat. Sci. and Eng. A 135 (1991) 129-133
9. Suerey M., L'Esperance, J. Mater. Eng and Perf. (1993) 5301
10. Sukumaran K. Et al The effect of Mg additions on the structure and properties of Al-7Si-10SiCp composites, Journal of Materials Science 30 (1995) 1469-1472

The Sr influence in manufactured composites.

Abstract

It is well known that the materials of high technology obtained by different factory routes, they should be investigated with bigger detail with the purpose to identify and understand the phenomenons involved during the production and predict the behavior during later factory stages. The materials made up of womb metallic slight base aluminum, obtained by economic production routes as those of liquid phase or foundry represent a promising option to make them competitive against traditional materials, in the field of diversity engineering applications. In this work the results of production and microstructural characterization of compound materials are presented strained with womb aluminum A356 bases reinforced with 10% in vol. of particles of SiC with different additions of Sr. The purpose was to determine the paper that carries out the addition of Sr. For that were manufactured composites with different contents of Sr, which microstructure was characterized in aspects related with the particles distribution in the womb, the presence of conglomerates, the spacing secondary interdendritic, morphology of the eutectic as well as interfacial studies in the ceramic main region. The obtained results were interpreted in the sense of explaining the paper that carries out the quantity of Sr on these compound materials.

Key words: Composites, liquid phase, engineering applications.