

PRODUCCIÓN Y SOLIDIFICACIÓN DIRECCIONAL DE COMPUESTO FIBROSO DE MATRIZ METÁLICA

A.E. Ares^{1,4*}, E.N. Gregolin², R. Caram³ and C.E. Schvezov⁴

1 CONICET - Becaria Postdoctoral Interna de Reinserción

2 Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Av. Prof. Mello Moraes 2463, Cidade Universitária, Sao Paulo SP, 05508-900.

3 Departamento de Engenharia de Materiais. Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas. C.P. 6122, CEP: 13083-970, Campinas, SP, Brazil.

4 Departamento Físico-Matemático, Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Misiones. Félix de Azara 1552. 3300 Posadas-Misiones.

aares@fceqyn.unam.edu.ar

Se observa un aumento creciente de las investigaciones de nuevas técnicas y procesos para la obtención de compuestos de matriz metálica. Estos materiales híbridos, que poseen una elevada resistencia mecánica, se presentan como una alternativa metalúrgica en relación a los materiales metálicos convencionales. Usualmente estos compuestos corresponden a matrices metálicas reforzadas con fases cerámicas discretas, de elevada dureza y resistencia, en forma de partículas o fibras. En el presente trabajo se obtienen compuestos metálicos con refuerzo fibroso cerámico en una matriz de aluminio y se analizan los resultados de la solidificación direccional. Para esto se investigó la utilización de la técnica de Infiltración Reactiva, donde un óxido de sacrificio es reducido por el metal de la matriz, dando origen a una fase mixta entre este metal y un nuevo óxido, resultado de la reacción de reducción. Para la validación de los resultados se realizaron ensayos de rayos-x de microdureza Vickers y de microscopía óptica. Los mismos dieron evidencia de la obtención de un micro-compuesto del tipo co - continuo en la microestructura de la matriz, que validan la reacción de reducción descrita. Como elemento de refuerzo / óxido de sacrificio se utilizaron fibras del sistema alumina - sílice.

It has been seen recently a progressive increase in the research of new techniques and processes for the obtention of MMC. These new materials, characterized by high mechanical strength, are shown to be metallurgical alternative towards the ordinary metallic materials. These composites usually correspond to metallic matrixes reinforced with discrete ceramic phases, of high hardness and strength, in the form of particles or fibers. This paper shows the research for obtention of metallic composites with fibrous ceramic reinforcement into an aluminum matrix and the results of the directional solidification. For this purpose, the possibility of utilizing the technique of Reactive Infiltration was investigated, where a sacrifice oxide is reduced by the matrix's metal, creating a mix phase between this metal and a new oxide, resulting from the reduction reaction. The following tests were carried out on the samples: EDS, Vickers microhardness and optical microscopy. The results obtained show the likely existence of a kind of co-continuous micro-composite into the matrix's microstructure.

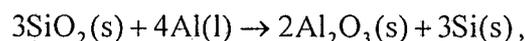
I. INTRODUCCIÓN

1.1. Infiltración reactiva

Breslin⁽¹⁾ desarrolló un método de preparación de un compuesto metálico de Al_2O_3 / Al en el cual un cuerpo macizo de SiO_2 puro se sumerge en aluminio fundido a temperaturas entre 700 y 1300 °C. En este método ocurre la reducción de la sílice por el aluminio líquido obteniéndose un material compuesto de aluminio y Al_2O_3 . Estas fases se interpenetran produciendo un compuesto íntegro con ambas fases continuas en su extensión (Figura 1), siendo denominado material co - continuo.

El proceso de formación de este nuevo compuesto se conoce usualmente como Infiltración Reactiva.

En este proceso de oxidación de la sílice por el aluminio, Breslin⁽¹⁾ observó la siguiente reacción que involucra a los siguientes elementos constituyentes:



el compuesto final obtenido, después de un tiempo suficiente para que ocurra toda la reacción, presenta una fracción volumétrica (% en volumen) de alumina de aproximadamente 65 %.

SILICE



ALUMINIO

Figura 1. Ilustración esquemática de la microestructura obtenida en un compuesto del tipo co-continuo por la transformación de sílice en alúmina. La fase oscura representa la alúmina.

En el ensayo, el cuerpo de sílice, además de servir como fuente de oxígeno para la formación de alúmina, define también la configuración final del compuesto deseado.

En los procesos convencionales de producción de compuestos de matriz metálica particulados o fibrosos, su microestructura presenta fases dispersas y aisladas de elemento de refuerzo, rodeadas por el material constituyente de la matriz. Como ejemplos se pueden citar, el proceso de Squeeze Casting, donde el metal líquido es forzado a penetrar en un preformado cerámico poroso formado por partículas o fibras, o también procesos involucrando la Metalurgia de Polvo, donde las partículas cerámicas se adicionan al polvo metálico antes de la compactación. Estos procesos convencionales con refuerzo disperso en la matriz, exigen una gran atención y cuidado con relación a la calidad de la unión metalúrgica entre la matriz y el refuerzo, de forma de garantizar una transmisión de esfuerzos apropiada entre ellos. Las reacciones indeseables en la interfase del compuesto, que degradan el elemento de refuerzo, precisan ser evitadas en las condiciones de proceso utilizadas. Las reacciones que mejoran la adhesión entre estos dos constituyentes, sin causar daño al refuerzo, son consideradas ideales y son inducidas cuando es posible, a fin de buscar un compuesto con propiedades optimizadas.

Según Liu⁽²⁾ en el proceso de infiltración reactiva desarrollado por Breslin se tiende primero a la formación de Al_2O_3 en la superficie del cuerpo de

sílice inmerso en el aluminio líquido. En seguida se observa el crecimiento de esta fase cerámica hacia el interior del cuerpo de sílice con el auxilio de canales que son originados por la alteración volumétrica de la transformación SiO_2 (2.20 g/cm^3) \Rightarrow Al_2O_3 (3.97 g/cm^3), provocando una reducción en el volumen de 25⁽⁵⁾ a 37,3 %⁽³⁾. Por estos mismos canales es liberado el silicio que se dirige hacia la matriz de aluminio, donde se disuelve y posteriormente precipita. En la Figura 2 se tiene una ilustración del proceso, donde vemos la existencia de un frente de reacción que avanza hacia la izquierda hasta que toda la sílice se haya transformado. Los ensayos realizados por Liu⁽⁴⁾ constatan claramente la presencia de este frente reactivo en la microestructura de los compuestos obtenidos.

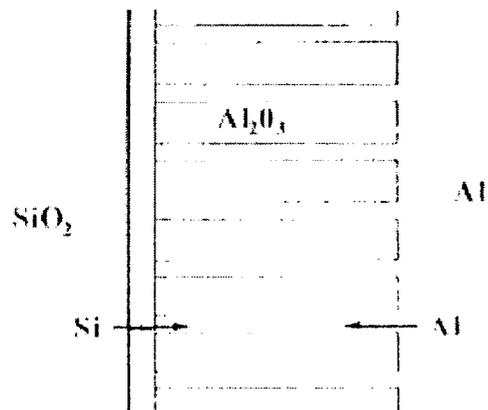


Figura 2. Ilustración del mecanismo de propagación del frente de reacción⁽³⁾.

Una de las características importantes en este nuevo proceso es la posibilidad de producción de compuestos near-net-shape. Los cuerpos cerámicos de sílice infiltrados en el aluminio líquido, cuando son retirados al final de la reacción de reducción de la sílice, presentan menos del 1 % de alteraciones en sus dimensiones lineales originales.

La cinética de la reacción de reducción de la sílice por el aluminio se puede considerar lineal⁽⁴⁾ de tal forma que $x = k \cdot t$, donde x representa el espesor de la capa de reacción y t es el tiempo de reacción. La constante k para la sílice/aluminio procesados a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ fue de 1.6 mm/h en el crecimiento de la capa de alúmina.

En función de las características morfológicas de entrelazamiento de las fases en el compuesto alúmina/aluminio, sus propiedades mecánicas tienen valores elevados muy superiores al obtenido en el aluminio puro. Yoshikawa⁽⁶⁾ encontró valores medios entre 400 y 550 MPa para la resistencia a la fractura de compresión en compuestos alúmina/Al obtenidos por la técnica de Breslin, procesados a temperaturas entre 1050 y 1550 K . La variación de la dureza Vickers en función de la temperatura de reacción

encontrada por el mismo autor, se reproduce en la Figura 3, donde se verifica que el compuesto presenta mayores durezas para temperaturas de proceso en torno de 850 °C.

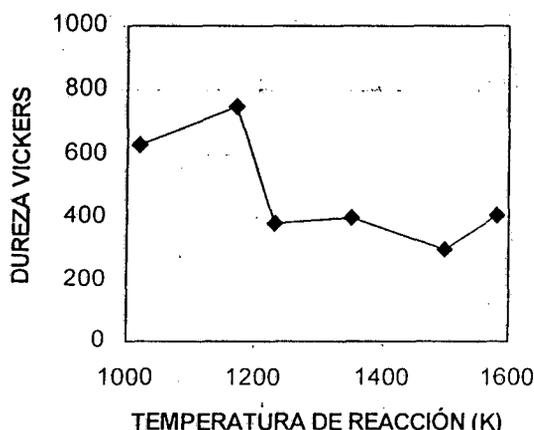


Figura 3. Dureza Vickers, en función de la temperatura de reacción entre $\text{SiO}_2/\text{Al}^{(6)}$.

1.2. Fibras sílico - aluminosas

Las fibras cerámicas sílico - aluminosas son el resultado de la mezcla de partes iguales⁽⁷⁾ de Al_2O_3 y SiO_2 de pureza industrial (> que 98 %) y existen en el mercado mundial desde 1942. La mezcla de los granos es fundida a temperaturas superiores a 2200 °C, donde un filete del fundido se somete a un fuerte chorro de aire, resultando en la fibralización y obtención de una fibra con microestructura amorfa, con composición química típica de 49-51 % Al_2O_3 y 49-51 % SiO_2 .

Usualmente estas fibras presentan una fracción elevada (40 a 60 % en peso) de partículas no fibralizadas denominadas shot⁽⁸⁾, resultado de la ineficiencia del proceso de fibralización, con un tamaño que varía entre 20 micrones y algunos milímetros (Figura 4). Estas partículas no fibralizadas presentan la misma composición química amorfa encontrada en las fibras.

Las aplicaciones tradicionales para estas fibras implican su uso como revestimiento refractario / aislante en equipamientos térmicos industriales a una temperatura por encima de 1000 °C, en hornos de forja, hornos de recocido, etc. Debido a sus características morfológicas con un diámetro inferior a 5 μm , una baja densidad con alta porosidad, además de la propia refractariedad de la composición; se han conseguido excelentes características de aislamiento en las aplicaciones a altas temperaturas.

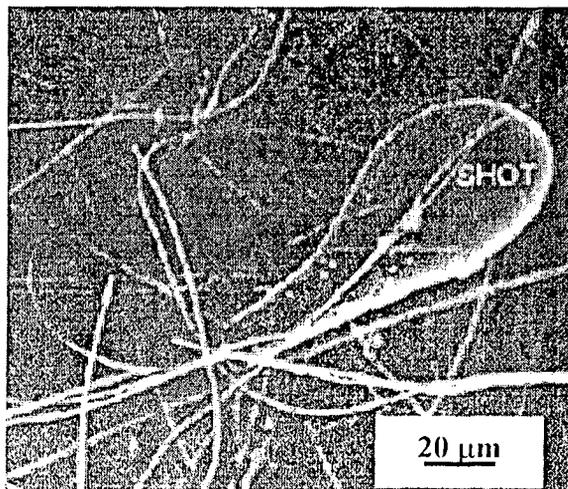


Figura 4. Imagen de MEB de fibra cerámica sílico - aluminosa mostrando la presencia de una partícula no fibralizada (shot).

En función de los problemas en el abastecimiento del mercado de fibras de vidrio ocurridos en la década del ochenta, comenzaron a surgir algunas aplicaciones más nobles de estas fibras implicando el refuerzo de compuestos poliméricos⁽⁹⁾ y metálicos⁽¹⁰⁾. En este período se realizaron los primeros ensayos para la obtención de compuestos de matriz metálica (CMM) por procesamiento Squeeze Casting, a partir de pre-formas cerámicas, infiltradas con aleación aluminio - silicio. Las fibras inicialmente utilizadas para estos ensayos poseían elevado tenor de alúmina (95 %) además de fibras de pura alúmina, destacándose el uso de las fibras Saffil (ICI) presentes en casi todos los estudios de la época.

En este período las fibras cerámicas sílico - aluminosas fueron vagamente introducidas en esta nueva aplicación en compuestos metálicos, aprovechándose la gran diferencia en precio en relación a las fibras con un mayor tenor de alúmina como la Saffil.

Su morfología se aproxima bastante a la de las fibras de alta alúmina en términos de diámetro medio (1 a 5 μm), ambas cilíndricas con superficie lisa, proporcionando preformados con características similares en cuanto a tamaño y distribución de poros.

1.3. Las fibras de sílice

Las fibras de sílice utilizadas en este trabajo se presentan como agujas cilíndricas, tubulares, transparentes y con ambos extremos afinados (Figura 5). Estas fibras tienen un origen natural geológico siendo más precisamente identificadas como espículas silicosas de espongiarios. Están constituidas por SiO_2 (>99 %) y Al_2O_3 (~0.5 %) y amorfas. Presentan un diámetro medio de 15

micrones ($\sigma = 3$) y una altura de 200 micrones ($\sigma = 120$), por lo tanto con baja relación L/D. Son materiales que se presentan en un cierto estado de abundancia en Brasil y con pocas aplicaciones comerciales desarrolladas.

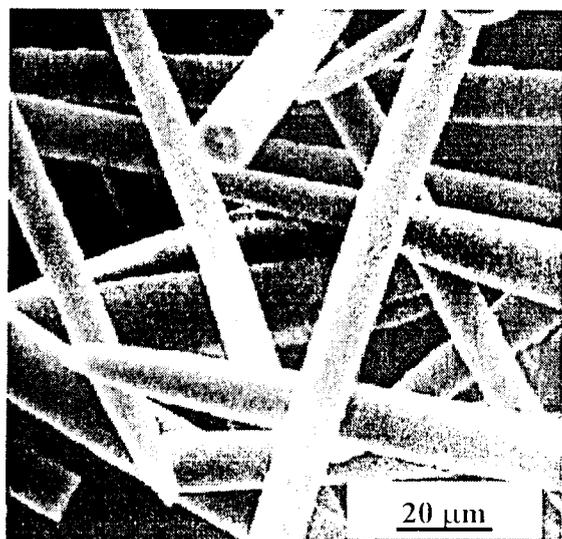


Figura 5. Imagen de MEB de microfibras de sílice amorfa de origen geológico utilizadas en el presente trabajo.

1.4. Solidificación direccional

No existen trabajos previos que reporten sobre el efecto de la solidificación direccional en la distribución de las fibras en la matriz de aluminio, y además, sobre el efecto del cambio de estructura columnar a equiaxial, TCE, en la distribución de las mismas.

Si bien no existen muchos datos sobre el efecto de los parámetros de solidificación direccional tales como gradientes de temperatura y velocidades de crecimiento; Dutta et al.⁽¹¹⁾, Rohatgi et al.⁽¹²⁾, y Stefanescu et al.⁽¹³⁾; analizaron del efecto de los parámetros de solidificación direccional sobre el espaciamiento dendrítico primario y sobre el radio de la punta de la dendrita.

1.5. Objetivos del Trabajo

El objetivo del presente trabajo es la producción de un compuesto metálico fibroso con matriz de aluminio donde las fibras de refuerzo se presentan dispersas y discontinuas en el metal. Para solucionar los problemas que involucran una perfecta adherencia metal/cerámica, se intenta transformar localmente las fibras, con composición silicosa y sílico - aluminosa, en un microcompuesto de tipo co - continuo, según la técnica de Breslin descripta.

valiéndose de la disponibilidad de sílice en ambas composiciones. Esta transformación en la estructura fibrosa posiblemente eliminaría los problemas de interfase discreta típicos de la inclusión de refuerzos en la matriz. Se espera que el aluminio de la matriz tenga una continuidad con el aluminio obtenido en el interior de las fibras, de tal forma que el compuesto final estará constituido de fibras total o parcialmente porosas de alúmina; envueltas, rellenas e interconectadas con la matriz.

Además, se contribuye al análisis del efecto de los parámetros de solidificación direccional sobre el espaciamiento dendrítico primario y sobre la distribución de las fibras en la matriz, en probetas que presentan transición de estructura columnar a equiaxial, TCE. Por último, los resultados obtenidos se compararon con los resultados obtenidos por Dutta et al.⁽¹¹⁾, Rohatgi et al.⁽¹²⁾, y Stefanescu et al.⁽¹³⁾; quienes observaron que la presencia de partículas de SiC alteran significativamente la morfología del avance de la interfase durante la solidificación direccional de compuestos de matriz de aluminio.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Preparación del material compuesto

Para las experiencias, polvo de aluminio atomizado (Figura 6) con composición química media (Tabla 1) determinada por microanálisis, fue mezclado mecánicamente utilizando las fibras de sílice y sílice - aluminosas en proporciones de 5 y 10 % (fracción volumétrica de fibra) sin adición de lubricantes. La mezcla fue prensada uniaxialmente en frío en un molde previamente lubricado, con presión de 325 MPa, produciendo cilindros de 24 mm de diámetro y 15 mm de altura. Las piezas producidas fueron posteriormente sinterizadas a temperatura de entre 610 - 620 °C por un período de 1 hora sin utilización de curva de calentamiento y con un enfriamiento al aire a partir de la temperatura de sinterización. Las fibras sílico - aluminosas utilizadas en los ensayos, presentan una cantidad no determinada de partículas no fibriladas. Las fibras de sílice no presentaron partículas no fibrosas.

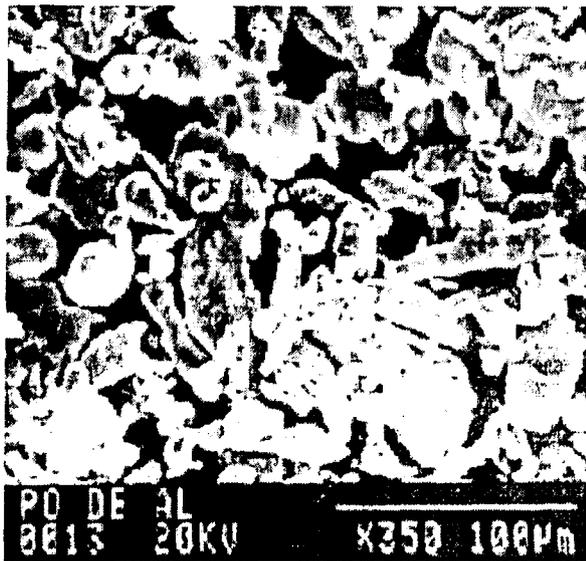


Figura 6. Polvo de aluminio atomizado utilizado en las experiencias.

Tabla 1. Composición química del polvo de aluminio utilizado en las experiencias.

Elemento	% en peso
Al	99.32
Fe	0.19
Cu	0.49

2.2. Solidificación direccional

Utilizando barras de 18 mm de diámetro y 120 mm de altura, se realizó una serie de seis experiencias de solidificación direccional en un dispositivo experimental consistente de una unidad de calentamiento, un sistema de control de temperaturas, un sistema de adquisición de datos, un sistema de movimiento de muestras y un sistema de extracción calórica direccional. El dispositivo experimental se describió previamente⁽¹⁴⁾. Pevio a la realización de los experimentos; las temperaturas líquidas, T_L , y sólidas, T_S , fueron determinadas mediante análisis térmico diferencial (DTA). Para el material compuesto fibroso, $T_L=639.05^\circ\text{C}$ y $T_S=555.91^\circ\text{C}$.

Luego de la solidificación direccional se cortaron las probetas en dirección longitudinal, se pulieron con lijas de diferentes granulometrías y se atacaron químicamente con reactivo Keller concentrado, conteniendo 15 volúmenes de HNO_3 , 10 volúmenes de HCl , 5 volúmenes de HF , 70 volúmenes de H_2O a temperatura ambiente por un tiempo de 20 segundos.

La caracterización de la microestructura se realizó a través de analizador de imágenes acoplado a microscopio óptico (Neophot). Para ello, una de las mitades longitudinales de la probeta fue cortada transversalmente en varias secciones. Las muestras, fueron embutidas, desbastadas y pulidas hasta paño

de $0.25\ \mu\text{m}$ y luego atacadas químicamente con reactivo Keller durante un tiempo de 5 segundos. En todos los casos la morfología obtenida fue dendrítica. En las muestras transversales y a través de la técnica de intersección lineal se realizó la medida de los brazos dendríticos primarios en las posiciones próximas a las termocuplas.

III. RESULTADOS

3.1. Microscopía Óptica

En la Figura 7 vemos la imagen de una partícula de shot sílico - aluminoso con tamaño aproximado de $40\ \mu\text{m}$, obtenida por microscopía óptica, donde podemos observar claramente la existencia de dos fases entrelazadas en la región de reacción de la partícula, así como la existencia de discontinuidad entre esta región de reacción y la matriz de aluminio. La apariencia general de esta microestructura se asemeja en mucho con la obtenida en procesos de infiltración reactiva descriptos anteriormente por Breslin⁽¹⁾ y Liu⁽⁴⁾. De forma general, las partículas encontradas en la microestructura con diámetro inferior a 10 micrones (incluidas todas las fibras con diámetro entre 1 y 5 micrones), se transformaron íntegramente en microestructuras con reacción similar a la de la Figura 7.

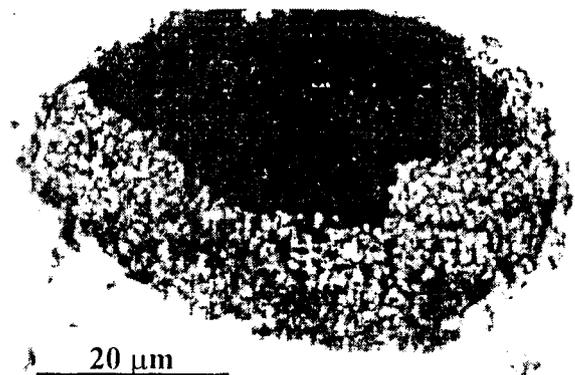


Figura 7. Partícula de shot ampliada donde es posible verificar la presencia de dos fases en la región de reacción.

En las Figuras 8 y 9 se muestran imágenes de fibras de sílice en reacción con la matriz de aluminio. Las imágenes fortalecen los indicios de que existe continuidad entre el aluminio de la matriz y el probable aluminio contenido en el interior de estas regiones reactivas.

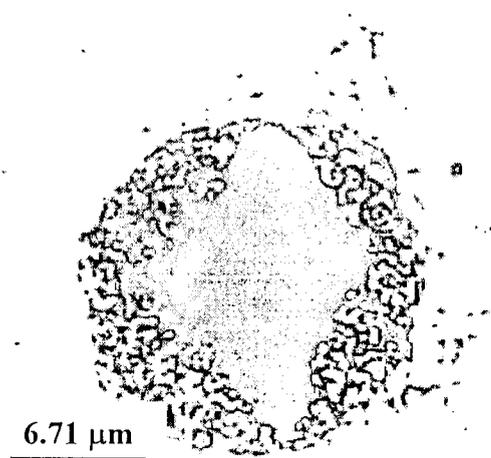


Figura 8. Detalle de fibra de sílice en microscopía óptica mostrando la región intacta (fase oscura), la región reactiva (entrelazamiento) y el depósito de Al-Fe-Si (fase gris).

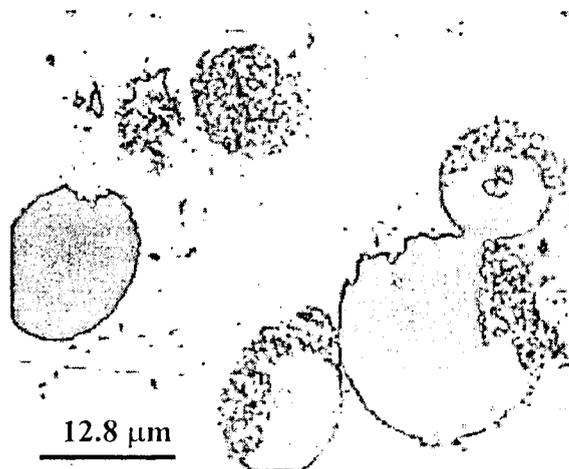


Figura 9. Algunas fibras de sílice que reaccionaron total o parcialmente con la matriz de aluminio. Imagen óptica.

3.2. Microanálisis

El pequeño diámetro de las fibras sílico - aluminosas imposibilita un análisis composicional preciso utilizando la técnica de microanálisis de rayos - x, debido a la dificultad en posicionar un haz en su interior, sin incluir parte de la matriz de aluminio. Como la composición química de las partículas no fibralizadas (shot) es la misma que se encontró en las fibras y como algunas de estas partículas se encuentran en la microestructura del compuesto, se decidió realizar en estas los ensayos de microanálisis. La Figura 10 corresponde a la microscopía electrónica hecha en el compuesto a partir de las fibras sílico - aluminosas, se observa la presencia de cuatro regiones distintas enumeradas en la foto. Estas regiones fueron microanalizadas y los resultados se observan en la Tabla II.

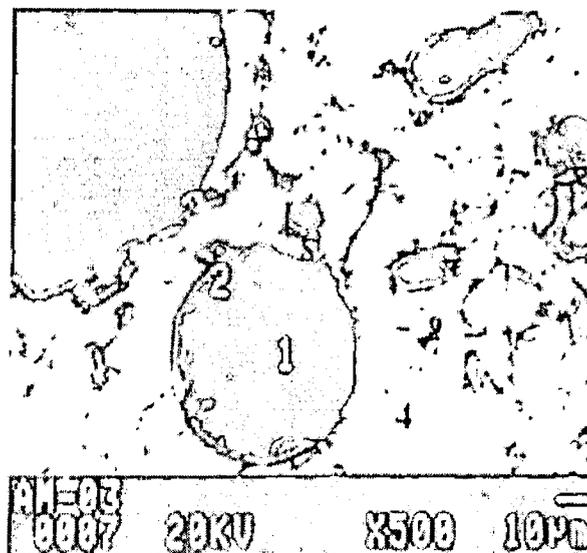


Figura 10. Imagen de la microestructura obtenida mostrando regiones de microanálisis en: partículas de shot (1), con región atacada (2), precipitado Al-Fe-Si (3), y matriz de aluminio (4).

Tabla II. Resultados del microanálisis efectuado en las regiones 1, 2, 3 y 4 (%) identificados en la figura 10.

Elemento	1	2	3	4
Al	45.98	89.74	67.88	99.31
Si	54.02	8.55	7.05	0.63
Fe	0	1.71	25.07	0.06

La región 1, más oscura, representa el interior de una partícula shot con cerca de 40 micrones de diámetro. Esta región se presenta inalterada en relación al material original en lo que se refiere a posibles reacciones de transformación en su microestructura, con composición química idéntica a la de la materia prima fibrosa utilizada. En la región 2 tenemos una pequeña fracción del mismo shot, en la interfase con la matriz de aluminio, que sufrió una visible reacción y donde el microanálisis detectó menos del 9 % de Si en su composición. Por la pronunciada disminución en la cantidad de silicio y también por la gran concentración de aluminio en esta región, se cree que ocurrió una reacción de reducción de la sílice presente en la composición de la fibra con formación de un compuesto a base de Al, probablemente un óxido estable a la temperatura utilizada, por los mismos mecanismos descritos por Breslin en la técnica de infiltración reactiva. Un análisis de la región 3 (fase clara) sostiene aún más el indicio de que los mecanismos de reacción sean similares. Su composición Al-Fe-Si, sólo podría ser obtenida con silicio proveniente de la reacción de reducción de la sílice, ya que este elemento existe en una baja concentración en el polvo de aluminio utilizado, y no existe en la fibra en forma de Si metálico. En la observación de la microestructura del

compuesto, alrededor de toda la partícula o fibra donde ocurre una reacción similar, puede constatar la presencia de este precipitado, en distancias del orden de 2 a 5 veces el tamaño de grano del aluminio, indicando que posiblemente el silicio caminó por el contorno de grano desde la fibra, de donde fue liberado. La presencia de algún silicio en la región 4 (matriz de aluminio) posiblemente se debe a la difusión del mismo ocurrida hacia el interior del grano, cuando ocurre su paso por el contorno.

La Figura 11 obtenida por electrones retrodifundidos muestra un compuesto obtenido con fibra de sílice donde una fibra aislada se presenta

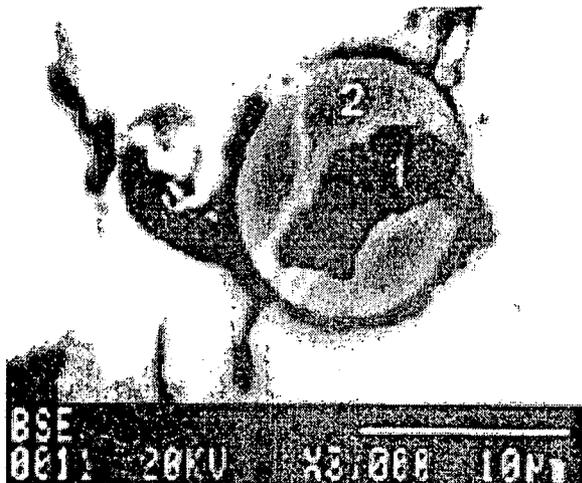


Figura 11. Imagen de electrones retrodifundidos del compuesto hecho con fibra de sílice.

3.3. Microdureza Vickers

Para evaluar las propiedades mecánicas de la región que reaccionó, se escogió una partícula de shot (Figura 13) en el compuesto hecho con fibras silico - aluminosas, que presenten una gran área de ataque, haciendo posible la comparación de microdureza Vickers entre esta región y puntos no reforzados de la matriz con cargas de 40 y 65 gramos. En la Figura 13 se observa la parte de la marca de indentación hecha en la matriz sin refuerzo en la esquina superior derecha de la foto, así como dos indentaciones hechas en la parte inferior de la partícula de shot.

Los resultados medios de microdureza encontrados en mediciones de varios puntos de la microestructura se pueden ver en la Figura 14. La matriz no reforzada presentó una dureza media de 42.4 Hv ($\sigma = 6.3$), en tanto que en las regiones de reacción se encontraron valores medios de 995 Hv ($\sigma = 140$). A pesar de que no sea posible visualizar

rodeada por la matriz de aluminio. En la región 1 (fase oscura de la fibra) no hubo ocurrencia de reacción, siendo visibles apenas los picos característicos de SiO_2 (Figura 12 (a)). En la región 2 verificamos la presencia de algún silicio, que probablemente permaneció en la región sin transformarse. La gran concentración de aluminio (Figura 12 (b)) nos da evidencia de que ahí ocurrió reducción de sílice y formación de una nueva fase, probablemente un óxido de aluminio, similarmente al ya obtenido en el compuesto con fibras silico - aluminosas.

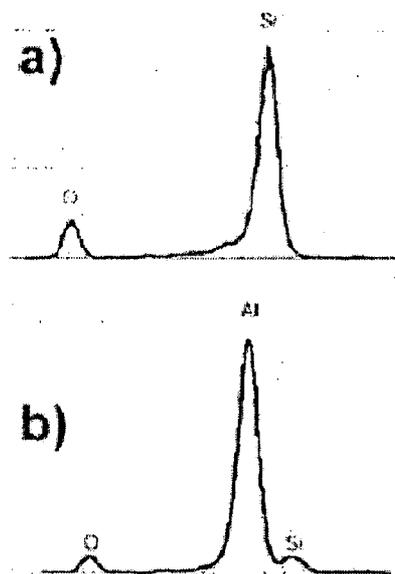


Figura 12. Resultados del microanálisis por rayos - x realizados en el compuesto hecho con fibras de sílice. a) región no reactiva. b) Región reactiva.

con perfección las indentaciones en las regiones de reacción de la Figura 13 (las marcas visibles fueron obtenidas por retoques) las observaciones microscópicas demostraron que esta región es capaz de sufrir deformación plástica, presentando indentaciones perfectas, con cantos vivos y aristas bien definidas. No se constató la propagación de rajaduras a partir de las indentaciones hacia el interior de la partícula shot, lo que ocurriría si intentásemos realizar una indentación directamente en la región oscura de la foto donde no hubo transformación, permaneciendo una fase cerámica dura.

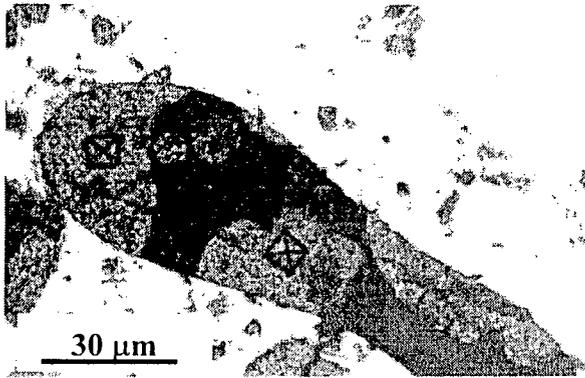


Figura 13. Detalle del shot utilizado para el ensayo de microdureza.

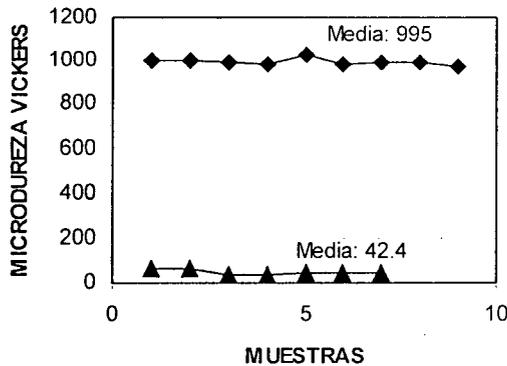


Figura 14. Microdureza Vickers en la matriz de aluminio en la región reactiva.

3.4. Solidificación Direccional

3.4.1. Parámetros de solidificación direccional

3.4.1.1. Posición de la TCE

Se determinaron las posiciones en las que ocurrió la transición de estructura columnar a equiaxial (TCE) en las probetas, las que se presentaron entre 2.7 cm y 6.8 cm desde la base.

En las Figuras 15 (a-c) se observan las posiciones de la transición de estructura de tres probetas obtenidas (a) en la experiencia N°1 con el material compuesto fibroso, (b) experiencia N° 3 con Al-5%Si sin fibras, y (c) experiencia N°5 con Al-10%Si-2.5%Cu. Se puede apreciar en las tres figuras que la TCE no ocurre en una línea sino en una zona de transición del orden de 1 cm o mayor.

En las Figuras 15 (d-g) se observan las micrografías de distintas zonas de la probeta obtenida en la experiencia N°1. En la Figura 15 (d) se pueden apreciar las fibras, las mismas están distribuidas uniforme y regularmente en la zona de la probeta que quedó sin solidificar direccionalmente, ya que

permaneció dentro del sistema de enfriamiento (zona debajo de la regla en la Figura 15(a)). Posteriormente a la solidificación direccional, se observó una diferencia en el ordenamiento de las fibras entre la zona solidificada direccionalmente (parte superior de la micrografía 15(e)) y el compuesto sin solidificar (parte inferior de la micrografía 15(e)). En la zona superior las fibras se distribuyen en forma irregular, además, se puede observar la gran cantidad de poros que se forman en esa zona (Figura 15 (f)). Existe una gran cantidad de fibras distribuidas desordenadamente hasta aproximadamente los 2.5 cm de probeta. En la zona superior, y hasta aproximadamente los 5 cm de probeta, las fibras se distribuyen solamente en los bordes. Más arriba, el número de fibras observado fue escaso, sólo se visualizaron algunas pocas fibras en los bordes de las dendritas equiaxiales. También, disminuye la porosidad en la parte superior de las probeta (Figura 15 (g)).

En la experiencia realizada con aleación Al-5%Si sin fibras (Figura 15 (b)), bajo las mismas condiciones de extracción calórica que en el caso de la experiencia N°1, se obtuvo la misma posición de TCE en la probeta, que en caso de la aleación con fibras (Figura 15 (a)). Esto indica que la presencia de fibras en la matriz del compuesto no afecta a la posición de la TCE. Además, no se observó formación de poros en la longitud de la probeta.

Por último, en la Figura 15 (c) se aprecia la macrografía obtenida en la experiencia N°5 con aleación Al-10%Si-2.5%Cu. También, se obtuvo la TCE en aproximadamente la misma zona de la probeta (entre 4 y 5 cm desde la base).

3.4.1.2. Determinación de las temperaturas liquidus y solidus

Mediante análisis térmico diferencial (DTA) se determinaron las temperaturas liquidus y solidus de la aleación compuesta. Los valores obtenidos en el análisis fueron: $T_{Liquidus} = 639.05 \text{ } ^\circ\text{C}$ y $T_{Solidus} = 555.9^\circ\text{C}$.

3.4.1.3. Velocidades de enfriamiento

Las velocidades de enfriamiento en estado líquido de la aleación se determinaron tomando los valores promedios de las pendientes de las gráficas de temperatura versus tiempo para cada posición de termocupla. En la Figura 16 se observa la curva de variación de la temperatura en función del tiempo o curva de enfriamiento registrada por cada termocupla en la experiencia N°1 con la aleación compuesta fibrosa.

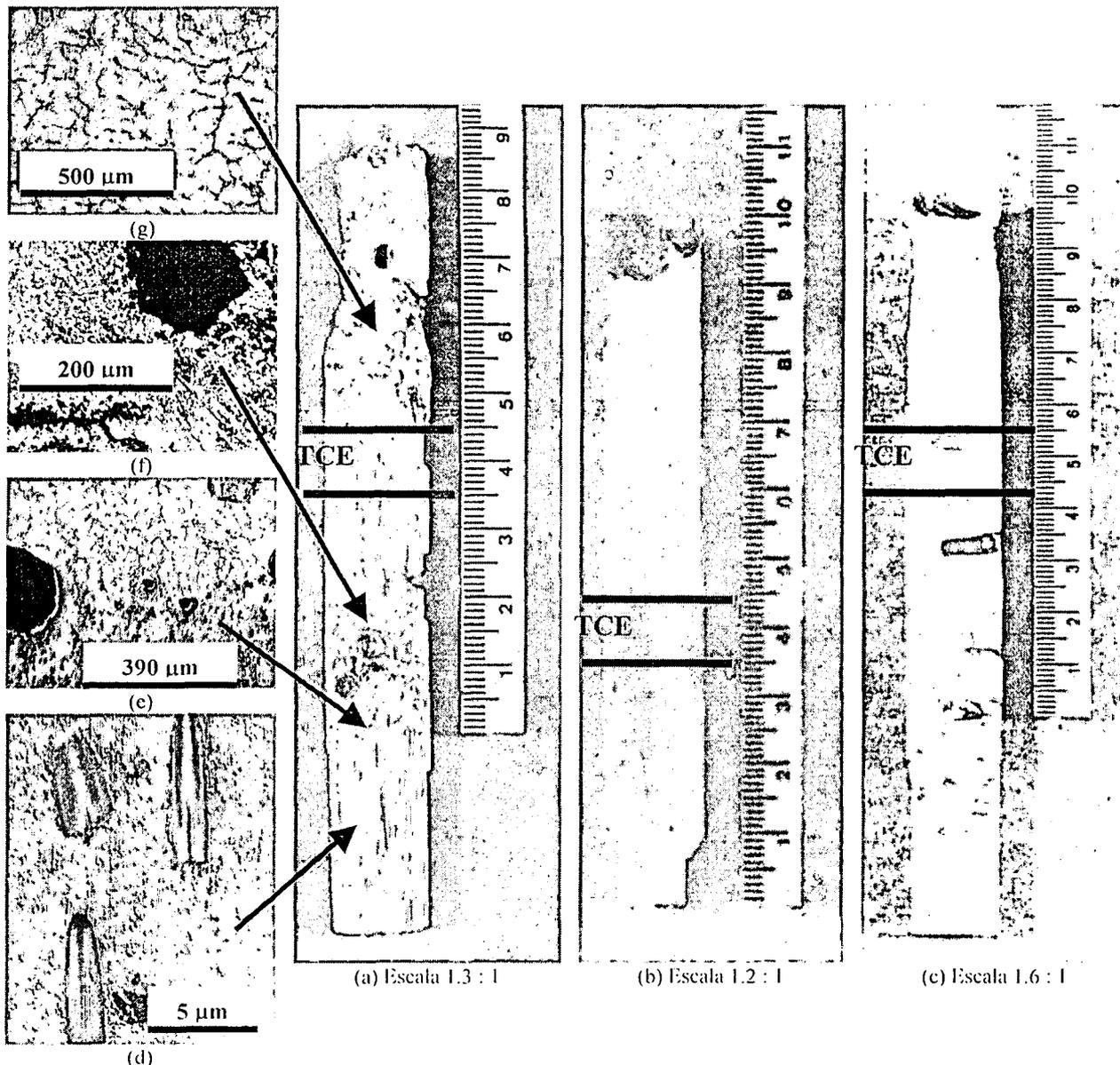


Figura 15. Macroestructuras. (a) Compuesto fibroso. (b) Al-5%Si. (c) Al-10%Si-2.5%Cu. (d-g) Microestructuras de las distintas zonas de la probeta de material compuesto.

En la curva de la Figura 16 es posible identificar un período correspondiente al enfriamiento del líquido, un segundo período de solidificación y el período final de enfriamiento del sólido. También, fue posible identificar un corto período de recalentamiento en la posición de la termocupla más próxima a donde ocurre la TCE, los valores medidos de recalentamiento para las experiencias se detallan en la Tabla I.

3.4.1.4. Gradientes de temperatura

Los gradientes de temperatura para cada par de termocuplas contiguas se calcularon como el cociente entre la diferencia de temperaturas a la diferencia de distancias entre termocuplas⁽¹⁴⁾. En la Figura 17 se puede observar la gráfica de variación

de gradientes en función del tiempo para la experiencia N°1 con material compuesto.

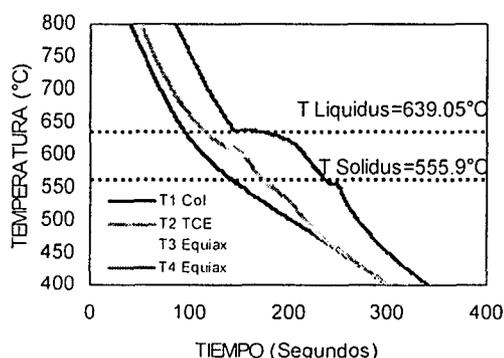


Figura 16. Curva de temperatura versus tiempo. Experiencia N°1. Material compuesto fibroso.

Se observa que el gradiente G_1 mantiene valores por encima de $15^\circ\text{C}/\text{cm}$ hasta un tiempo de aproximadamente 220 segundos, cuando se vuelve negativo hasta el final de la experiencia. El gradiente G_3 mantiene valores positivos durante toda la experiencia, en cambio, el gradiente G_2 calculado entre las posiciones de las termocupas ubicadas más próximas a la zona de TCE, alcanza un valor mínimo de $-2.701^\circ\text{C}/\text{cm}$ a $\cong 160$ segundos y posteriormente alcanza un valor positivo de $\cong 30^\circ\text{C}/\text{cm}$ y luego disminuye hasta finalizar la experiencia. Similares resultados se obtuvieron en el análisis de las curvas de gradientes versus tiempo de las experiencias realizadas con Al-5%Si y Al-10%Si-2.5%Cu. En la Tabla III se detallan los valores de gradientes críticos para todas las experiencias, así como los valores de velocidad de enfriamiento y posiciones mínima y máxima de TCE.

3.4.1.5. Velocidades de solidificación

Las velocidades de solidificación se determinaron a partir de los tiempos de inicio y de fin de la solidificación y a partir de las posiciones de las termocupas. Con los datos obtenidos se elaboraron gráficos de posición de la interfase en función del tiempo para cada termocupla o velocidad de solidificación. A partir de las gráficas de posición de las interfases en función del tiempo se determinaron los valores de velocidades de las interfases líquida y sólida, como las pendientes de las curvas posición versus tiempo⁽¹⁴⁾. Los valores numéricos de las velocidades de las interfases líquida (V_L) y sólida (V_S) se presentan en la Tabla IV. Los valores resaltados en la Tabla IV corresponden a los valores críticos, $V_{L,C}$, esto es cuando ocurre la TCE. Se puede apreciar en la Tabla IV que los valores de $V_{L,C}$ son similares en las aleaciones de Al-5%Si con fibras (experiencia N°1) y sin fibras (experiencia N°3), y son del mismo orden que los obtenidos en aleaciones Al-10%Si-2.5%Cu (experiencias N°5 y 6).

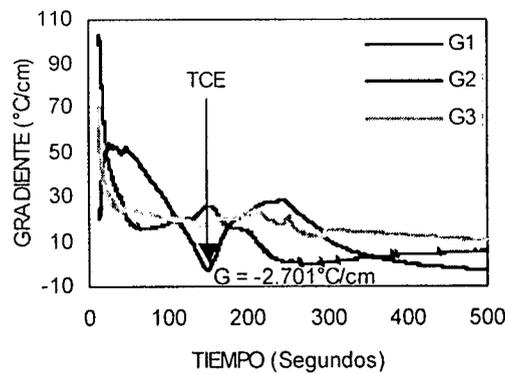


Figura 17. Gradiente versus tiempo. Experiencia N°1. Material compuesto.

Tabla III. Temperatura liquidus (T_L), temperatura solidus (T_S), velocidades de enfriamiento del líquido ($V.E.LIQ.$) y del sólido ($V.E.SOL.$), posiciones de la TCE mínima ($TCE_{MIN.}$) y máxima ($TCE_{MAX.}$), gradientes críticos (G_C) y valores de recalcencia ($REC.$) obtenidos a partir de las curvas de temperatura versus tiempo de cada aleación.

N°	ALEACIÓN	T_L (°C)	T_S (°C)	$V.E.LIQ.$ (°C/seg)	$V.E.SOL.$ (°C/seg)	$TCE_{MIN.}$ (cm)	$TCE_{MAX.}$ (cm)	G_C (°C/cm)	$REC.$ (°C)
1	Compuesto fibroso	639.05	555.9	2.63	1.21	3.2	4.4	-2.701	0.81
2	Compuesto fibroso	639.05	555.9	2.42	1.37	2.7	3.9	-1.15	1.12
3	Al-5%Si	630	577.2	2.68	1.15	3.2	4.3	0.09	0.63
4	Al-5%Si	630	577.2	3.10	2.55	3.8	4.9	-0.42	0.72
5	Al-10%Si-2.5%Cu	585.8	578.5	2.65	1.32	4.3	5.7	0.49	0.58
6	Al-10%Si-2.5%Cu	585.8	578.5	3.23	2.16	5.4	6.8	-3.1	1.1

Tabla IV. Velocidades de las interfases líquida (V_L) y sólida (V_S) en las posiciones de cada termocupla.

N°	ALEACIÓN	V_L (cm/s)				V_S (cm/s)			
		$V_L(T1)$	$V_L(T2)$	$V_L(T3)$	$V_L(T4)$	$V_S(T1)$	$V_S(T2)$	$V_S(T3)$	$V_S(T4)$
1	Compuesto fibroso	0.02	0.04	0.06	0.11	0.02	0.03	0.06	0.09
2	Compuesto fibroso	0.102	0.25	0.38	0.50	0.06	0.12	0.22	0.35
3	Al-5%Si	0.02	0.04	0.16	0.31	0.09	0.10	0.11	0.13
4	Al-5%Si	0.14	0.33	0.55	0.72	0.14	0.23	0.41	0.62
5	Al-10%Si-2.5%Cu	0.02	0.04	0.11	0.16	0.02	0.03	0.06	0.1
6	Al-10%Si-2.5%Cu	0.14	0.21	0.27	0.40	0.07	0.09	0.14	0.22

3.4.5. Espaciamiento dendrítico primario.

La Figura 18 muestra la variación del espaciamiento dendrítico primario con la velocidad de crecimiento del material compuesto fibroso solidificado con diferentes gradientes de temperatura. Como es de esperar, el espaciamiento dendrítico primario, λ_1 , disminuye con un incremento de la velocidad de crecimiento y/o un incremento del gradiente de temperatura (rombos blancos). Resultados experimentales de la solidificación de aleaciones Al-5%Si en las mismas condiciones que las del material compuesto, también se colocaron en la gráfica a fin establecer una comparación (rombos grises). Se puede apreciar que para una determinada condición de solidificación, el λ_1 del compuesto fibroso es menor que el de la aleación base. Este efecto es más pronunciado a bajas velocidades de crecimiento. También se incluyeron en el gráfico los resultados obtenidos por Dutta y Surappa⁽¹¹⁾ en el material compuesto Al-4.5%Cu-%SiC (los rombos negros corresponden al compuesto y la línea llena a la aleación sin partícula). Se puede apreciar que si bien la tendencia en la variación de λ_1 con la velocidad de crecimiento es la misma, los valores son mucho menores que los obtenidos en el compuesto fibroso.

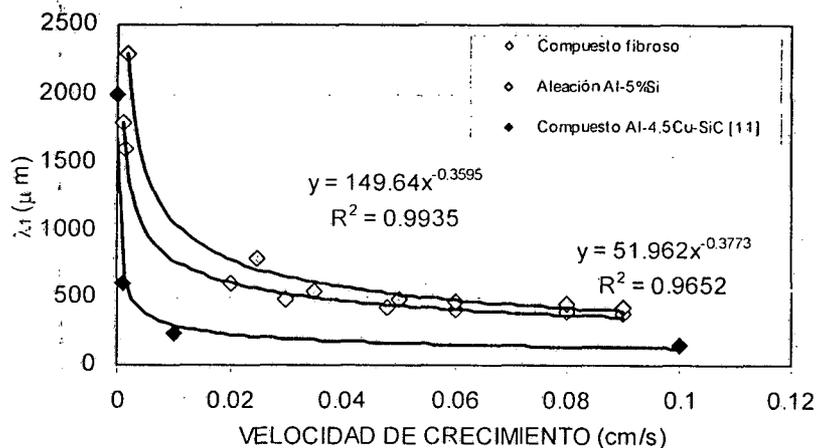
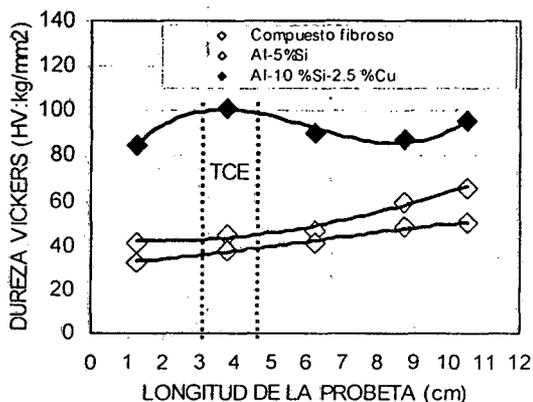
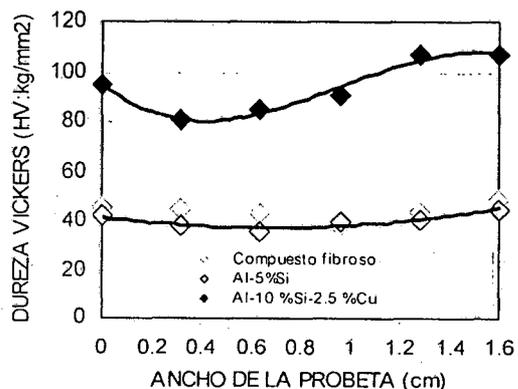


Figura 18. Variación del espaciamiento dendrítico primario, λ_1 , con la velocidad de crecimiento.



(a)



(b)

Figura 19. Variación de la microdureza. (a) con la longitud, (b) con el ancho de las probetas.

Los valores de microdureza posteriores a la solidificación direccional del material compuesto

Similares resultados fueron obtenidos por Rohatgi et⁽¹²⁾ al., y Stefanescu et al.⁽¹³⁾

3.4.6. Microdureza Vickers

Se analizó la variación de la microdureza en la longitud y el ancho de las probetas solidificadas direccionalmente. En la Figura 19 (a) se observa la variación de la microdureza en la longitud de la probeta obtenida en la experiencia N°2 con aleación compuesta fibrosa. Se puede apreciar que la microdureza va aumentando desde la zona columnar a la zona equiaxial de la probeta. Similar comportamiento se observó para la aleación Al-5%Si; en cambio, en el caso de la aleación Al-10%Si-2.5%Cu, la microdureza es mayor en la zona de TCE y luego disminuye levemente hacia la zona equiaxial. En la Figura 19 (b) se graficó la variación de la microdureza con el ancho de la probeta, se puede apreciar que la microdureza es menor en el centro de la probeta, obteniéndose los mayores valores en los bordes, en las tres aleaciones. Se puede apreciar también que la aleación con fibras solidificada direccionalmente tiene un mayor valor de microdureza que la aleación Al-5%Si sin fibras.

la matriz no reforzada previo a la solidificación direccional, $\cong 42.4$ Hv (ver Figura 13).

IV CONCLUSIONES

1. El método de infiltración reactiva de un óxido de sacrificio se presenta como una alternativa tecnológica interesante debido a las propiedades morfológicas inéditas obtenidas en la microestructura del compuesto, donde el entrelazamiento mecánico de las fases ofrece una nueva solución para los problemas interfaciales típicos de estos materiales.
2. Las fibras cerámicas sílico - aluminosas y las fibras / espículas de sílice utilizadas en este trabajo demostraron ser candidatos viables para la utilización como óxido de sacrificio, donde la sílice amorfa presente en su composición puede utilizarse en la reacción de reducción del método de breslin.
3. El contenido de fibras del material compuesto no afecta a la posición de la TCE.
4. Cuando ocurre la TCE, el gradiente de temperatura adelante de la interfase alcanza valores mínimos entre $-2.701^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ y $-1.15^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ para el material compuesto fibroso.
5. Los valores de velocidades de interfase crítica obtenidos en las experiencias con material compuesto fibroso están entre 0.04 cm/s y 0.25 cm/s.
6. Un aumento de la velocidad de crecimiento produce una disminución del espaciamiento dendrítico primario, λ_1 .
7. El cálculo del espaciamiento dendrítico primario indica una disminución en el λ_1 del material compuesto fibroso comparado con el de la aleación base, coincidiendo con los resultados obtenidos por Dutta y Surappa⁽¹¹⁾.
8. En la aleación con fibras la microdureza aumenta de la zona columnar a la equiaxial de la probeta. También, la microdureza aumenta desde el centro a los bordes de las probetas.
9. Los valores de microdureza posteriores a la solidificación direccional del material compuesto fibroso son similares a los valores de microdureza de la matriz no reforzada previo a la solidificación direccional ($\cong 42.4$ Hv).
10. Los resultados obtenidos en el presente trabajo están en buena concordancia con los obtenidos por Dutta et al.⁽¹¹⁾, y además, con los de Rohatgi et al.⁽¹²⁾, y Stefanescu et al.⁽¹³⁾; quienes observaron que la presencia de partículas de SiC alteran significativamente la morfología del avance de la interfaz durante la solidificación direccional de compuestos de matriz de aluminio.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CONICET y a FAPESP por el soporte financiero.

Referencias

- 1- Breslin, M.C., Ringnalda, J., Xu, L., Fuller, M., Seeger, J., Daehn, G.S., Otani, T., Fraser, H.L., *Materials Science and Engineering, A*, **195**, 113 (1995).
- 2- Breslin, M.C., US Patent 5,214,011, May 25, 1993.
- 3- Liu, W., Koster, U., *Scripta Materialia*, **35**, 1, 35 (1996).
- 4- Liu, W., Koster, U., *Materials Science and Engineering, A*, **210**, 1 (1996).
- 5- Dahn, G.S., Starck, B., Xu, L., Elfishawy, K.F., Ringnalda, J., Fraser, H.L., *Acta Materialia*, **44**, 1, 249 (1996).
- 6- Yoshikawa, N., Watanabe, Y., Velloza, Z.M., Taniguchi, S., Kikuchi, A., *Journal of Materials Science Letter*, **16**, 1547 (1997).
- 7- Smith, R.D., *Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook*. 1 ed. Reading: The American Ceramic Society, Inc., Section IV: Refractory Ceramic Fiber, 385 (1990).
- 8- Fryatt, J., *Production, Properties and Applications for Ceramic Fibres*. In: Pira Paper and Board Division Seminar on High Performance Fibres and Structures, 2, *Proceedings...*, 9 páginas (1998).
- 9- Durant, Y., *Short Ceramic Reinforcing Fibres*. *British Ceramic Review*, **72**, 41, (1987).
- 10- Mello, M., C.A., Gregolin, E.N., Santos, R.G., Merkle, J., Mendes, P.A., *Metalurgia and Materials*, 794 (1995).
- 11- Dutta, B. and Surappa, M.K., *Metallurgical Transactions, A*, **29**, 1319 (1998).
- 12- Rohatgi, P. K., Pasciak, K., Narendranath, C.S., Ray, S. and Sachdev, A., *J. Mater. Sci.*, **29**, 5357 (1994).
- 13- Stefanescu, D.M., Moitra, A., Kakar, A.S. and Dhindaw, B.K., *Metallurgical Transactions, A*, **21**, 231 (1990).
- 14- Ares, A.E., Rios, C.T., Caram, R. y Schvezov, C.E., *Anales AFA*, **13**, 102 (2001).