



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**ÁREA ACADÉMICA DE MATERIALES Y
METALURGIA**

**“OBTENCION DE BLANCOS DE Al/Si MEDIANTE
PULVIMETALURGIA PARA LA PRODUCCION DE
RECUBRIMENTOS Si-Al-O-N”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO
DE
INGENIERO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

**PRESENTA
PAULINO OLGUIN OLVERA**

**ASESORES DE TESIS
DR. FELIX SANCHEZ DE JESUS
DRA. ANA MARIA BOLARIN MIRO**

NOVIEMBRE 2007

AGRADECIMIENTOS

DOY GRACIAS A DIOS POR DARME LA FUERZA Y LA ENTEREZA DE PERMITIRME LLEGAR A LA CULMINACIÓN DE ÉSTA META EN MI VIDA.

A MI MADRE LA SRA. BERTHA OLVERA RUIZ POR SU APOYO INCONDICIONAL Y COMPRENSIÓN A LO LARGO DE TODO ESTE TIEMPO Y POR DARME ANIMO, CARIÑO Y AMOR EN LOS MOMENTOS MÁS DIFÍCILES DE MI VIDA. GRACIAS MAMÁ.

A MIS HERMANOS POR SU APOYO Y CARIÑO Y POR SER MIS MEJORES AMIGOS.

A LA DRA. ANA MARIA BOLARIN MIRÓ Y AL DR. FÉLIX SÁNCHEZ DE JESÚS POR SU APOYO EN EL DESARROLLO DE ESTA TESIS POR SER UNA INSPIRACIÓN PARA SER UNA PERSONA CON GRAN SENTIDO DE RESPONSABILIDAD ÉTICA Y RESPETO.

AL SR. ILDEFONSO MARTÍNEZ SÁNCHEZ POR SU INCONDICIONAL APOYO Y AMISTAD EN LA CULMINACIÓN DE ESTA META.

A MIS GRANDES AMIGOS POR SU TIEMPO Y COMPRENSIÓN EN LOS MOMENTOS MÁS DUROS DE ESTE CAMINO: DIANA, JUAN, RODRIGO, ISHAC, IVÁN, JAVIER, NERI, BENJAMÍN, FAUSTO, FERNANDO, ROBERTO, RAÚL Y STOLKIN.

A TODOS MIS PROFESORES POR HABER CONTRIBUIDO EN MI FORMACIÓN PROFESIONAL Y POR COMPARTIR SUS CONOCIMIENTOS Y EXPERIENCIAS.

A MIS COMPAÑEROS Y AMIGOS ALEJANDRO PÉREZ, JAIME MENESES Y JORGE BARUETA POR BRINDARME SU APOYO

A MIS SINODALES POR SU APOYO EN LA REVISIÓN DE ESTE TRABAJO DE TESIS.

A LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO POR FORMAR PROFESIONISTAS DE CALIDAD.

ÍNDICE

RESUMEN	I
OBJETIVO	II
JUSTIFICACIÓN	III
INDICE DE FIGURAS	IV
INDICE DE TABLAS.....	VII
CAPITULO I. ANTECEDENTES.....	1
CAPITULO II. DESCRIPCIÓN TEÓRICA.	3
2.1 Aleaciones aluminio-silicio.	3
2.1.1 Clasificación.	3
2.1.2 Definición.....	5
2.1.3 Propiedades y aplicaciones.....	8
2.2 Pulvimetalurgia.....	10
2.2.1 Definición y desarrollo histórico.....	10
2.2.2 Etapas del proceso de metalurgia de polvos.....	12
2.2.3 Técnicas de producción de polvos	13
2.2.4 Técnicas de producción mecánica.	13
2.2.5 Tipos de molinos.	15
2.2.6 Molienda mecánica en molino de rodillos horizontales.	19
2.3 Técnicas de conformado o consolidación de polvos.	22
2.3.1 Mezclado de polvos.....	22
2.3.2 Consolidación.....	24
2.3.3 Compactación uniaxial en molde (CUM)	25
2.3.4 Sinterización.....	27
2.3.5 Hornos de sinterizado.	30
CAPITULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL	32
3.1 Materiales de partida. (Materias primas)	32
3.2. Instrumentos y equipos	32
3.2.1. Obtención y Caracterización de los polvos	32
3.2.2. Conformado del los blancos Al-XSi	36

3.2.3. Caracterización de los compactos.....	38
3.3. Ensayos.....	40
3.3.1. Densidad teórica máxima	40
3.3.2. Porosidad y densidad relativa	41
3.3.3. Ensayo de resistencia a la compresión	42
3.4. Diseño experimental	43
3.4.1. Polvos de partida.....	43
3.4.2. Caracterización de polvos de partida	44
3.4.3. Composición de los compactos.....	44
3.4.4. Compactos en verde (sin sinterizar)	44
3.4.5. Selección de polvos y de las condiciones de sinterización.....	44
 CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	 45
4.1. Caracterización de los polvos de partida.....	45
4.1.1. Composición Química	45
4.1.2. Morfología	47
4.1.3. Estructura cristalina.....	49
4.1.4. Distribución de tamaño de partícula	49
4.1.5. Microestructura.....	52
4.2. Obtención y Caracterización de los compactos de Al-XSi en verde (blancos sin sinterizar)	53
4.2.1. Resistencia en verde	54
4.2.2. Densidad y Porosidad	57
4.2.3. Análisis térmico	58
4.3. Sinterización y Caracterización de los blancos de Al-XSi	62
4.3.1 Análisis macroscópico	63
4.3.2 Análisis metalográfico (distribución de fases en el compacto)	66
4.3.3 Análisis químico (distribución de los componentes en el compacto)...	71
 CONCLUSIONES	 72
 PROBLEMÁTICA PENDIENTE	 74
 GLOSARIO	 75
 BIBLIOGRAFÍA	 78

RESUMEN

El presente trabajo describe la elaboración, mediante metalurgia de polvos, y caracterización de blancos de Al/XSi usando distintos polvos comerciales de ambos materiales.

Este estudio se realizó usando polvos de Aluminio y Silicio en proporciones de 70/30, 50/50 y 30/70, porcentajes expresados en peso, para la elaboración de blancos empleados en la técnica de pulverización catódica en alto vacío (sputtering). Las mezclas de polvos se compactaron uniaxialmente aplicando una presión de 800 MPa.

Los polvos de partida y los compactos obtenidos se caracterizaron mediante diferentes técnicas de Microscopia electrónica de barrido, Análisis de tamaños de partícula, Difracción de Rayos X y Metalografía.

El sinterizado consistió en el calentamiento de los compactos en un horno de tubo alrededor de 550 °C, en atmósfera controlada 80H₂-20N₂ durante tiempos entre 60 y 180 minutos, marca Lindberg Blue modelo STF5449C está equipado con paneles laterales desprendibles, aislamiento de alta temperatura con vestíbulos aislados para una uniformidad y un rendimiento energético, el rango de trabajo del horno va desde 400 °C hasta 1500 °C y tiene controlador de temperatura por zonas.

Los resultados muestran que los compactos de Al-XSi en la proporción 70/30 son los más adecuados para la obtención de los recubrimientos, debido a sus propiedades de homogeneidad en la distribución de los elementos y la resistencia mecánica requerida 258 Mpa correspondientes al esfuerzo máximo ($\sigma_{\max}$) para el empleo como blancos.

OBJETIVO

Obtener compactos de polvos Al-XSi haciendo uso del proceso pulvimetalurgico y caracterizarlos mediante el empleo de métodos cuantitativos y cualitativos, con la finalidad de aplicarlos como blancos en el proceso de pulverización catódica en alto vacío (sputtering).

OBJETIVOS ESPECIFICOS

1. Caracterizar física y químicamente los polvos comerciales de Aluminio y Silicio.
2. Compactar mezclas de polvos Al-XSi, modificando el tipo de polvo y la proporción, para evaluar las mezclas con mejor resistencia en verde.
3. Obtener mediante metalurgia de polvos convencional, blancos (compactos) de Al-XSi, (siendo una composición experimental X= 30, 50 y 70 por ciento en peso), utilizando las condiciones óptimas de sinterización.
4. Caracterizar química, mecánica y metalográficamente los blancos Al-XSi obtenidos.

JUSTIFICACION

Para el desarrollo de recubrimientos duros, del tipo SiAlON por técnicas de evaporación física, el manejo adecuado de blancos Al-XSi permite ampliar el rango de posibilidades en lo referente a composiciones químicas.

La fabricación de blancos Al-XSi mediante el sinterizado de los polvos compactados se convierte en esencial para el desarrollo de este trabajo. La gran cantidad de silicio, hasta el 70 % en peso, que contienen los blancos hace prácticamente imposible obtenerlos por métodos tradicionales como por ejemplo fundición.

Es por lo anterior que se considera de gran importancia la caracterización de estos blancos Al-XSi para un mejor aprovechamiento de sus propiedades mecánicas. Motivo por el cual este trabajo de tesis esta enfocado a conocer más de los blancos Al-Si, cuando son conformados mediante metalurgia de polvos.

En la actualidad se cuenta con información limitada acerca de este tipo de aleaciones con altas proporciones de silicio; por esta razón con este trabajo de tesis se pretende determinar las condiciones del proceso pulvimetalurgico necesarias para obtener blancos de Al-XSi requeridos en la producción de recubrimientos tipo Si-Al-O-N.

INDICE DE FIGURAS

Fig. 2.1. Diagrama de equilibrio del sistema binario aluminio-silicio en el rango de 0 a 20 % de silicio en peso.....	5
Fig. 2.2. a) Aleación vaciada de aluminio-12% de silicio vaciada antes de la modificación, que muestra los grandes cristales de silicio en forma de placas. x 600. b) Aleación de aluminio-12% de silicio vaciada después de la adición de sodio y lo que da el eutéctico del silicio. x 60.	6
Fig. 2.3. Etapas del proceso pulvimetalúrgico.	12
Fig. 2.4. Molino de barras.	15
Fig. 2.5. a) Grafico: Molino Planetario de Bolas. Relación de velocidad 1:2.....	16
Fig. 2.6. Molino mezclador [Retsch GmbH].....	17
Fig. 2.7. Molino Vibratorio [Retsch GmbH].....	17
Fig. 2.8. a) Molino por sacudimiento (spex), b) contenedor de bolas de acero para molienda, c) Diagrama de fricción entre las bolas.....	18
Fig. 2.9. a) Molino atricionador, b) Esquema del contenedor de bolas.	18
Fig. 2.10. a) Dibujo que muestra la forma de operar del molino de bolas, b) Molino horizontal de bolas de poca capacidad, C) Molino horizontal de bolas para aplicaciones industriales.....	19
Fig. 2.11. (a) Efecto de cascada, (b) Esquema del contenedor del efecto de cascada.	21
Figura 2.12. a) Deslizamiento: $N \ll N_c$, b) Rodadura: $N < N_c$, c) Cascada: $N = N_c$, d) Rotación completa: $N > N_c$	21
Fig. 2.13. Molino mezclador RESTCH MM 200	23
Fig. 2.14. Molino mezclador RESTCH MM 301.	24
Fig. 2.15. Ciclo de prensado uniaxial en molde.	25
Fig. 2.16. Compresibilidad de dos polvos diferentes A y B.	26
Fig. 3.1. Molino de bolas.	33
Fig. 3.2. Difractómetro de Rayos X (DRX), Philips X'pert.	34
Fig. 3.3. Microscopio electrónico de barrido.....	34
Fig. 3.4. Analizador de tamaño de partículas.....	35

Fig. 3.5. Calorímetro diferencial de barrido (DSC).	35
Fig. 3.6. Analizador térmico.	36
Fig. 3.7. Prensa Hidráulica.....	36
Fig. 3.8. Matriz de acero.	37
Fig. 3.9. Balanza Digital.	37
Fig. 3.10. Horno de sinterización.	38
Fig. 3.11. Equipo de Pulido.	39
Fig. 3.12. Microscopio metalográfico.	39
Fig. 3.13. Maquina universal.	42
Fig. 3.14. Diagrama del diseño experimental.....	43
Fig. 4.1. Zonas de análisis por EDS de las partículas de los polvos.....	46
Fig. 4.2. Morfología de las partículas de los polvos de partida: (a) polvo de Al-A, (b) polvo de Al-B, (c) polvo de Si-A y (d) polvo de Si-B.....	48
Fig. 4.3. Patrones de difracción de los polvos de partida.....	49
Fig. 4.4. Distribución de tamaño de partícula del polvo de (a) Al-A y (b) Al-B.	50
Fig. 4.5. Distribución de tamaño de partícula del polvo de (a) Si-A y (b) Si-B.	51
Fig. 4.6. Microestructura de los polvos de partida obtenidas mediante microscopía óptica: (a) polvo de Al A, (b) polvo de Al B, (c) polvo de Si A y (d) polvo de Si B.	52
Fig. 4.7. Macrofotos de compactos en verde obtenidos a partir de mezclas de polvos de Al y Si, en diferentes proporciones y tipos de polvos de partida.	55
Fig. 4.8. Diagrama de equilibrio Al-Si.....	59
Fig. 4.9. Análisis térmico mediante SDTA de compactos en verde 70Al-30Si.	60
Fig. 4.10. Análisis térmico mediante SDTA de compactos en verde 50Al-50Si. ...	60
Fig. 4.11. Análisis térmico mediante SDTA de compactos en verde 30Al-70Si. ...	61
Fig. 4.12. Macrofotos de compactos de Al-Si sinterizados bajo diferentes condiciones de tiempo y temperatura.....	65
Fig. 4.13. Microestructura de compactos sinterizados a 520°C durante 180 min., a diferentes proporciones de Si (a) Al-30Si, (b) Al-50Si y (c) Al-70Si. Microscopía óptica (sin ataque).....	67

Fig. 4.14. Microestructura de compactos sinterizados a 550°C durante 180 min., a diferentes proporciones de Si (a) Al-30Si, (b) Al-50Si y (c) Al-70Si. Microscopía óptica (sin ataque).....	68
Fig. 4.15. Composición de las fases de compactos Al-50Si sinterizados a 520°C durante 180 min.	70
Fig. 4.16. Composición de las fases de compactos Al-50Si sinterizados a 550°C durante 180 min.	70
Fig. 4.17. Distribución de elementos en el compacto Al-50Si sinterizado a 550°C durante 180 min.	71

INDICE DE TABLAS

Tabla I. Sistema de clasificación para las aleaciones de aluminio.....	3
Tabla II. Designaciones de temple para aleaciones de aluminio.	4
Tabla III. Propiedades y aplicaciones comunes de aleaciones de aluminio.....	7
Tabla IV. Efecto de los mecanismos de endurecimiento en el aluminio y sus aleaciones.	8
Tabla V. Desarrollo histórico de la metalurgia de polvos (M/P).....	11
Tabla VI. Técnicas de consolidación o conformado de piezas mediante metalurgia de polvos (M/P).....	25
Tabla VII. Tipos de prensas.	27
Tabla VIII. Clasificación de los tipos de hornos de sinterizado con base en su modo de operación.....	31
Tabla IX. Análisis químico de los polvos de partida	46
Tabla X. Porcentaje de oxígeno obtenido mediante Microanálisis por dispersión de energía (EDS)	47
Tabla XI. Mezclas o combinaciones entre los 4 polvos de Al y Si. (Valores expresados como porcentaje en peso)	53
Tabla XII. Evaluación cualitativa de los compacto en verde (sin sinterizar).....	56
Tabla XIII. Resistencia a la compresión (cuantitativa).	57
Tabla XIV. Densidad y porosidad de los elementos y compactos.....	58
Tabla XV. Temperaturas ideales de fusión de las mezclas Al-A y Si-A.	62
Tabla XVI. Cambios de dimensiones de los sinterizados.	64

CAPITULO I

ANTECEDENTES.

El desarrollo de nuevas aleaciones se ha extendido en la actualidad, debido a la necesidad de materiales con propiedades muy específicas, en este sentido actualmente se cuenta con una gran variedad de aleaciones que se usan para diversos propósitos, que van desde aplicaciones mecánicas o estructurales, anticorrosivas, ópticas, magnéticas, eléctricas y en diversas ocasiones sólo con fines decorativos.

Existen diversas técnicas para desarrollar nuevas aleaciones, como por ejemplo el proceso de fundición, molienda de alta energía para formar intermetálicos, fabricación de monocristales, fusión de alto vacío, etc; Sin embargo, destaca por su versatilidad la metalurgia de polvos^[1], debido a que permite generar materiales que por otras técnicas es prácticamente imposible obtener, tal sería el caso de las aleaciones aluminio-silicio o silicio-aluminio, dependiendo del elemento mayoritario, donde, como es sabido, existe escasa solubilidad entre dichos elementos y por lo tanto conseguir una distribución homogénea puede resultar complicado como en el caso de un proceso de fundición.

La obtención de estos materiales tan inusuales, tiene como finalidad fabricar “blancos” que servirán como material de aporte para la obtención de recubrimientos **Si-Al-O-N** mediante la técnica de Erosión Catódica Reactiva CD, utilizando un sistema de pulverización catódica en alto vacío (Sputtering).

La gran mayoría de aleaciones aluminio-silicio comerciales, contienen rangos que no sobrepasan el 15% en peso de silicio, como consecuencia de la baja solubilidad entre estos componentes, aunque la cantidad máxima de silicio en fundiciones puede llegar al 24 %, en tal sentido no existe disponibilidad de aleaciones que alcancen un 30% ni mucho menos que contengan un 70% de silicio en peso. Esta necesidad de disponer de materiales con alto contenido de silicio, fue el motivo para llevar a cabo este trabajo empleando para ello la técnica de metalurgia de polvos.

Estos tipos de recubrimientos del sistema **Si-Al-O-N** ya han sido preparados por la técnica de Erosión Catódica Reactiva CD, pero los autores^[2] reportan que emplearon como blanco una pastilla cilíndrica de aluminio de 5.0 cm de diámetro, la cual se cubrió parcialmente con trozos de Si, de manera que se definiera una fracción de área Al-XSi. Los segmentos (trozos) de oblea de silicio cubren parcialmente el área (área efectiva de erosión) del Blanco de aluminio.

En los estudios realizados para la obtención de recubrimientos de **Si-Al-O-N** en atmósfera de argón-nitrógeno-oxígeno, refiere Vargas-Ortiz^[2], utilizar altas proporciones de Si para la fabricación de blancos, en proporciones de 40-60 Al-XSi, 50-50 Al-XSi y 85-15 Al-XSi. Éste autor utilizó blancos de aluminio-silicio de 5 cm de diámetro base Al, colocando partículas grandes de Si sobre la matriz, pero no hace referencia de cual fue el proceso que utilizó para obtención o fabricación de los blancos.

Como se puede apreciar, son muy pocas las referencias acerca del tema objeto de estudio, únicamente se han encontrado los estudios desarrollados por Vargas-Ortiz^[2], lo cual muestra de modo general, el interés de la obtención de estos recubrimientos **Si-Al-O-N** y justifica ampliamente el estudio planteado sobre la búsqueda de las condiciones de obtención de blancos Al-XSi mediante metalurgia de polvos.

CAPITULO II

DESCRIPCIÓN TEÓRICA.

2.1 Aleaciones aluminio-silicio.

2.1.1 Clasificación.

En la actualidad son diversas las aleaciones de aluminio que existen comercialmente, para facilitar su identificación se ha desarrollado una nomenclatura, que permite de un modo sencillo su clasificación.

Las aleaciones de aluminio se designan siguiendo el sistema (ASM American Society for Metals) que aparece en la Tabla I. Como se puede observar, el primer número define los principales elementos de la aleación; los números restantes se refieren a la composición específica de la aleación.

Tabla I. Sistema de clasificación para las aleaciones de aluminio^[3].

Aleaciones para forja:	
Nomenclatura	Características
1xxx Aluminio comercialmente puro (>99% Al)	No es endurecible por envejecimiento.
2xxx Al-Cu y Al-Cu-Li	Endurecibles por envejecimiento.
3xxx Al-Mn	No es endurecible por envejecimiento.
4xxx Al-Si y Al-Mg-Si	Endurecible por envejecimiento si esta presente el magnesio
5xxx Al-Mg	No es endurecible por envejecimiento.
6xxx Al-Mg-Si	Endurecible por envejecimiento.
7xxx Al-Mg-Zn	Endurecible por envejecimiento.
8xxx Al-Li, Sn, Zr o B	Endurecible por envejecimiento.
Aleaciones para fundición:	
Nomenclatura	Características
1xx Aluminio comercialmente puro	No endurecible por envejecimiento.
2xx Al-Cu	Endurecible por envejecimiento.
3xx Al-Si-Cu o Al-Mg-Si	Algunos son endurecibles por envejecimiento.
4xx Al-Si	No endurecibles por envejecimiento.
5xx Al-Mg	No endurecibles por envejecimiento.
7xx Al-Mg-Zn	Endurecibles por envejecimiento.
8xx Al-Sn	Endurecible por envejecimiento.

El grado de endurecimiento queda definido por la posibilidad de que la aleación sea tratada térmicamente o endurecida por deformación (Tabla II). Otras designaciones indican si la aleación está recocida (O), tratada por solución (W) o utilizada tal y como fue fabricada (F).

Los números que siguen a la T o a la H indican el tipo exacto de tratamiento térmico o la cantidad de endurecimiento por deformación, u otros aspectos del procesamiento de la aleación.

Tabla II. Designaciones de temple para aleaciones de aluminio^[4].

F	Tal como se fabricó (trabajo en caliente, forja, fundición, etc.).
O	Recocido (en el estado más blando posible)
H	Trabajo en frío
H1x	trabajo en frío solamente (la x se refiere a la cantidad de trabajo en frío y de endurecimiento)
H12	trabajo en frío que proporciona una resistencia a la tensión intermedia entre O y H14 .
H14	trabajo en frío que aporta una resistencia a la tensión intermedia entre O y H18 .
H16	trabajo en frío que proporciona una resistencia a la tensión intermedia entre H14 y H18 .
H18	trabajo en frío que resulta en una reducción de aproximadamente 75%.
H19	trabajo en frío que proporciona una resistencia a la tensión superior a los 2000 psi de la obtenida mediante el H18.
H2x	trabajo en frío y parcialmente recocida.
H3x	trabajo en frío y estabilizado a una temperatura baja, para evitar endurecimiento por envejecimiento de la estructura.
W	Tratada por solución
T	Endurecida por envejecimiento
T1	enfriada desde la temperatura de fabricación y envejecida naturalmente.
T2	enfriada desde la temperatura de fabricación, trabajada en frío y envejecida naturalmente.
T3	tratada por solución, trabajada en frío y envejecida naturalmente.
T4	tratada por solución y envejecida naturalmente.
T5	enfriada desde la temperatura de fabricación y envejecida naturalmente.
T6	tratada por solución y envejecida artificialmente.
T7	tratada por solución, estabilizada por sobre envejecimiento.
T8	tratada por solución, trabajada en frío y envejecida artificialmente.
T9	tratada por solución, envejecida artificialmente y trabajada en frío.
T10	enfriada desde la temperatura de fabricación, trabajada en frío y artificialmente envejecida.

Las aleaciones de aluminio pueden dividirse en dos grandes grupos: aleaciones para forja y aleaciones de fundición, dependiendo de su método de fabricación como se muestra en la tabla III.

Las aleaciones para forja, a las cuales se les da forma mediante deformación plástica, tienen composiciones y microestructuras significativamente distintas a las aleaciones de fundición, lo que refleja los diferentes requerimientos del proceso de manufactura. Las aleaciones para forja 1xxx, 3xxx, 5xxx y la mayoría de las 4xxx no son endurecibles por envejecimiento.

Las aleaciones 1xxx y 3xxx son monofásicas, a excepción de la presencia de pequeñas cantidades de inclusiones o de compuestos intermetálicos.

Dentro de cada grupo se pueden dividir las aleaciones en dos subgrupos: las tratables térmicamente y las no tratables térmicamente^[5].

2.1.2 Definición.

El aluminio y el silicio forman un eutéctico simple a un valor de 11.7% en peso de Si, presentando una pequeña solubilidad entre los metales, lo cual se puede apreciar en ambos extremos del diagrama de equilibrio Al-Si (Figura 2.1). El eutéctico de aluminio y silicio contiene 11.7% de silicio y solidifica a 577 °C. El componente rico en aluminio, en condiciones de equilibrio, tiene 1.65% de silicio a esta temperatura y el constituyente rico en silicio contiene 0.015% de aluminio. La solubilidad del silicio sólido en aluminio baja a 1.3% a 550 °C, 0.8% a 500 °C, y 0.05-0.008% a 250 °C^[7].

Aproximadamente el 25% del aluminio que se produce hoy día se utiliza en la industria del transporte, otro 25% en la manufactura de latas para bebidas y otros empaques, 15% en la construcción, 15% en aplicaciones eléctricas y 20% en otras aplicaciones^[8].

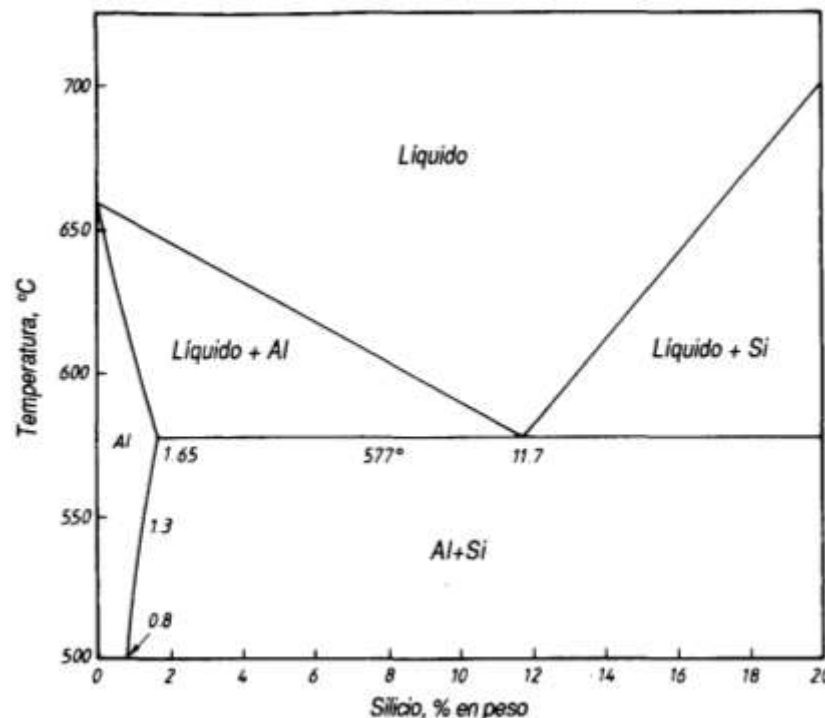


Fig. 2.1. Diagrama de equilibrio del sistema binario aluminio-silicio en el rango de 0 a 20 % de silicio en peso^[9].

El silicio puede existir de dos maneras en las aleaciones Al-Si:

- i Como resultante de la precipitación de una solución sólida.
- ii Asociado a la solidificación directa de la fusión eutéctica.

Ambas son cristalográficamente equivalentes debido a que son cúbicas centradas en las caras, aunque difieren en la forma y distribución de los átomos. No hay compuestos intermetálicos entre el aluminio y el silicio. Como el vaciado se lleva a cabo de manera común del crisol al molde, las aleaciones de aluminio-silicio no están en equilibrio estructural: la solución sólida rica en aluminio tiene núcleos y es posible detectar silicio libre en las microsecciones cuando el contenido de silicio es tan bajo como un 0.25%. Otros elementos que pueden estar presentes en las aleaciones Al-XSi, considerados los más importantes desde el punto de vista de la estructura y de las propiedades mecánicas, son el sodio y el hierro. El primero se añade intencionalmente a la fusión antes del vaciado, para producir la reacción conocida como “modificación”. El sodio hace que se elimine la cristalización del silicio, con el resultado que el compuesto eutéctico se desplace a cerca del 14% de silicio y baje su temperatura aproximadamente a 550 °C, mientras que el constituyente del silicio, en lugar de solidificarse en placas grandes frágiles y delgadas, se dispersa bastante, lo que da lugar a una resistencia mejorada de manera significativa, como se muestra en la Figura 2.2. Si se añade una gran cantidad de sodio, las partículas de silicio tienden a hacerse más gruesas y las porciones exteriores de cada grano eutéctico son propensas a quedarse sin silicio, lo que causa un deterioro en las propiedades mecánicas^[7].

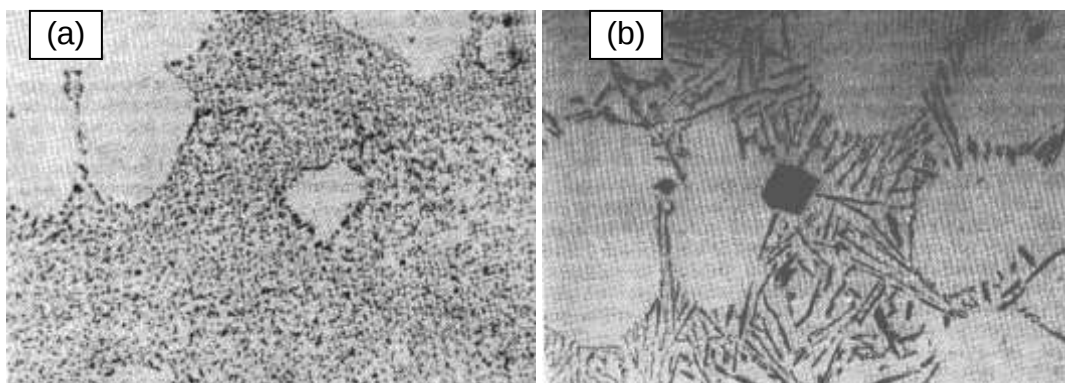


Fig. 2.2. a) Aleación vaciada de Al-2% Si vaciada antes de la modificación, que muestra los grandes cristales de silicio en forma de placas. X 600. b) Aleación de Al-2% Si vaciada después de la adición de sodio y lo que da el eutéctico del silicio. X 600^[10].

El hierro es insoluble en estas aleaciones y está presente como el compuesto ternario β (FeSi). Si la cantidad de hierro es inferior del 0.6%, el compuesto se encuentra como agujas y placas en el eutéctico; a un valor más elevado del 0.6% de hierro, causa fragilidad y la llamada fractura “cristalina gruesa”, lo que conduce a una muy notable disminución de las propiedades mecánicas.

Tabla III. Propiedades y aplicaciones comunes de aleaciones de aluminio [3].

Aleación		Resistencia a la tensión (psi)	Esfuerzo de cedencia (psi)	% de elongación	Aplicaciones
Aleaciones para forja no tratables térmicamente:					
1100-0	>99% Al	13,000	5,000	40	Componentes eléctricos, forja
1100-H18		24,000	22,000	10	Procesamiento de alimentos.
3004-0	1.2% Mn-1.0% Mg	26,000	10,000	25	Cuerpos de latas de bebidas,
3004-H18		41,000	36,000	9	usos arquitectónicos
4043-0	5.2% Si	21,000	10,000	22	Metal de relleno para soldadura
4043-H18		41,000	39,000	1	
5182-0	4.5% Mg	42,000	19,000	25	Tapas de las latas de bebidas,
5182-H19		61,000	57,000	4	Componentes marinos.
Aleaciones para forja tratables térmicamente:					
2024-T4	4.4% Cu	68,000	47,000	20	Ruedas de camión
2090-T6	2.4% Li-2.7% Cu	80,000	75,000	6	Lamina externa de aeronaves
4032-T6	12% Si-1% Mg	55,000	46,000	9	Pistones
6061-T6	1% MG-0.6% Si	45,000	40,000	15	Canoas, carros de ferrocarril
7075-T6	5.6% Zn-2.5% Mg	83,000	73,000	11	Bastidores de aeronaves
Aleaciones para fundición:					
201-T6	4.5% Cu	70,000	63,000	7	Carcasas de transmisores
319-F	6% Si-3.5% Cu	27,000	18,000	2	Fundiciones de uso general
356-T6	7% Si-0.3% Mg	33,000	24,000	3	Acoplamiento para aeronaves
380-F	8.5% Si-3.5% Cu	46,000	23,000	3	Carcasas para motor
390-F	17% Si-4.5% Cu	41,000	35,000	1	Motores automotrices
443-F	5.2% Si (fun. De arena)	19,000	8,000	8	Equipo para manejo de alimentos
(molde permanente)		23,000	9,000	10	acoplamiento marinos
(fundición de a presión)		33,000	16,000	9	

2.1.3 Propiedades y aplicaciones.

Las propiedades de las aleaciones aluminio-silicio se controlan mediante endurecimiento por solución sólida de la matriz de aluminio α , Tabla III con endurecimiento por dispersión de la fase β y con la solidificación del silicio la cual controla el tamaño y la forma del grano primario, así como la naturaleza del microconstituyente eutéctico

Las aleaciones de aluminio-silicio son de gran importancia en la industria de la fundición debido a su elevada fluidez. En la Tabla IV se mencionan los efectos de los mecanismos de endurecimiento en el aluminio y sus aleaciones.

Tabla IV. Efecto de los mecanismos de endurecimiento en el aluminio y sus aleaciones ^[3].

Limite elástico (puro)	Resistencia a la tensión (psi)	Esfuerzo de cedencia (psi)	% de elongación	Limite elástico (aleación) (%)
Aluminio puro	6,500	2,500	60	
Aluminio Puro comercial	13,000	5,000	45	2.0
Aleación de Aluminio endurecida Por solución sólida	16,000	6,000	35	2.4
Aluminio trabajado en frío	24,000	22,000	15	8.8
Aleación de Aluminio endurecida Por dispersión	42,000	22,000	35	8.8
Aleación de Aluminio endurecida Por envejecimiento	83,000	73,000	11	29.2

Las aleaciones de aluminio-silicio son de gran aplicación por sus excelentes cualidades para la fundición y su resistencia a la corrosión, no son quebradizas en caliente y es fácil obtener con ellas fundiciones sólidas en secciones gruesas o delgadas, la más comúnmente utilizada es la que contiene 5% de silicio, se solidifica normalmente con una gruesa estructura hipereutéctica que se modifica antes de fundirse por la adición de una pequeña cantidad de sodio para darle una

estructura fina eutéctica de mayor resistencia mecánica y tenacidad, el contenido de hierro debe ser bajo para evitar la fragilidad^[11].

Al alear el aluminio con el silicio, en proporciones variadas, pueden cambiarse radicalmente las propiedades y características del metal original con esta ventaja se podrá obtener la pieza, parte o elemento que se requiera como por ejemplo cilindros de freno, válvulas de freno antibloqueo, calibres de freno de disco, cajas mecánicas de bombas de dirección, pistones de motor, bastidores de compresores, componentes de aire acondicionado, válvulas que proporcionan frenos de dirección, conectores eléctricos, bielas, tambores de freno, rótulas de dirección, soportes de motor, carcasas de motor, balancines, ejes de suspensión, poleas, componentes del ABS y componentes del chasis de autos.

Las aleaciones aluminio silicio de fundición tienen excelente capacidad (facilidad) de fundido. Las aleaciones que contienen 12% de silicio y 5% de silicio se utilizan para piezas fundidas complicadas, equipos para manejo de alimentos y accesorios marinos.

En la actualidad se emplean ciertas aleaciones forjadas de aluminio-silicio las cuales se utilizan para pistones forjados para automóvil; se usaron antes para fines arquitectónicos, como por ejemplo para las pantallas de súper construcciones, domos y fachadas integrales de edificios, donde la película anodizada de color gris oscuro ha demostrado tener aceptación^[6]. Estas aleaciones también se utilizan para varillas de soldar, de manera que el metal de soldadura resultante se comporte de una manera muy semejante a un vaciado que se ha templado por enfriamiento brusco de la misma composición y revestimientos de baja temperatura de fusión.

La aleación 4032 tiene 12.5% de silicio y 1% de hierro, cobre, magnesio y níquel, respectivamente; es una aleación que tiene un bajo coeficiente de dilatación térmica. Responde al tratamiento térmico de la solución seguido por el tratamiento de precipitaciones a temperaturas elevadas y se usa para forjados como los cuerpos de los cilindros en los motores radiales de aviación y otros de combustión interna.

Aleación 4043 de aluminio-silicio para uso en muchas aleaciones soldables de aluminio vaciado y forjado. La adición de silicio, mejora la fluidez del metal líquido, lo que lo hace una aleación preferida.

Aleación 5356 de aluminio-silicio tienen gran aplicación en aleaciones soldables de aluminio vaciado y forjado. La aleación aluminio-silicio 5356 se eligen generalmente por su alta resistencia al corte.

Tal como se ha señalado en los puntos anteriores, las aleaciones comerciales aluminio-silicio pueden llegar a contener valores máximos de silicio del 25 % en peso y se obtienen principalmente por vaciado o forjado, sin embargo cuando se requieren porcentajes más altos de silicio estas técnicas ya no son apropiadas. Para solventar tal situación se recurre a la denominada metalurgia de polvos o pulvimetalurgia de la cual se mencionaran a continuación sus principales características:

2.2 Pulvimetalurgia.

2.2.1 Definición y desarrollo histórico.

La metalurgia de polvos, M/P; se puede definir como el arte y/o técnica de producir polvos de metal y emplearlos para hacer objetos útiles. Cabe señalar que en la actualidad esta definición ha quedado anticuada, debido a la gran ampliación en el tipo de materiales que se pueden producir y procesar.

Teniendo como base los principios de la metalurgia de polvos tradicional, definiciones mas modernas consideran que es más apropiado considerar que se trata de la Producción y Procesamiento de Materiales Particulados, por sus siglas en ingles se conoce como M/P, Production and Processing of Particulate Materials, con lo cual quedan contenidos todos los tipos de materiales que se encuentren en forma de agregados de partículas o polvo. Para esta tesis se hará uso de la definición tradicional, ya que en este trabajo se han elaborado probetas con polvos metálicos de aluminio y silicio, con el fin de obtener un objeto útil, los blancos.

Tabla V. Desarrollo histórico de la M/P^[12].

AÑO	ACONTECIMIENTO	DESARROLLADO POR
3000 A. C.	Utensilios de hierro	Egipcios
300 D. C.	Polvo de hierro reducido	Hindúes
1800	Fabricación de piezas de platino (forjadas)	Rusia e Inglaterra
1829	Proceso para producir platino compacto	Woolaston
1879	Fabricación de filamento a partir de polvos de osmio, tantalio y tungsteno.	Tomas Alba Edison
1910	Fabrico el primer hilo de tungsteno	Coolidge
1929	Carburos cementados	Shaupy y Shröter
1940	Superalaciones Ni, composites Al y aleaciones Al.	NASA

En la tabla V se muestra un esquema de la evolución de la metalurgia de polvos. Inicialmente, todas las piezas M/P eran pequeñas y las propiedades mecánicas comparables con los materiales convencionales; sin embargo en la actualidad piezas con más de 30 cm de diámetro y con un peso mayor a 23 kilos se producen en grandes cantidades.

Un desarrollo importante ha sido el creciente uso de piezas de M/P para la industria automotriz. Materiales con propiedades mecánicas muy superiores a las de los materiales convencionales se han conseguido mediante: tratamientos térmicos, las composiciones químicas de los polvos y los métodos de procesamiento para lograr densidades mayores. En las piezas elaboradas mediante M/P se puede obtener alta resistencia, ductilidad y tenacidad, de manera que la vieja idea de contar con piezas frágiles ya no es válida.

2.2.2 Etapas del proceso de metalurgia de polvos.

En la Figura 2.3 se muestra esquemáticamente las etapas que constituyen el proceso pulvimetalúrgico.

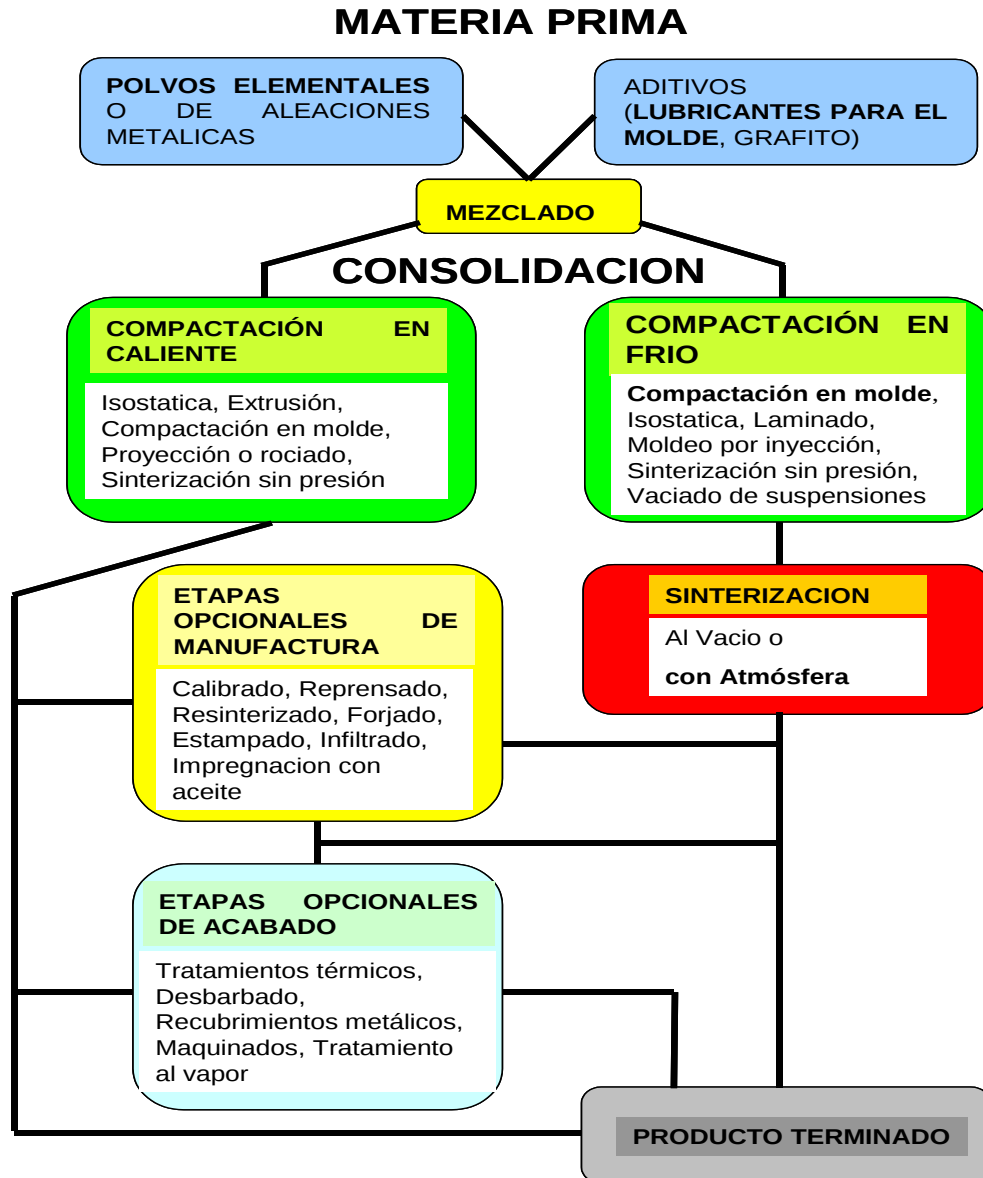


Fig. 2.3. Etapas del proceso pulvimetalúrgico^[13].

Haciendo referencia a la figura anterior, podríamos decir, en términos generales, que el proceso pulvimetalúrgico está constituido por dos grandes grupos de procesos o técnicas:

- A) Producción de polvos
- B) Conformado o consolidación de polvos

2.2.3 Técnicas de producción de polvos.

Son numerosas las técnicas que se han desarrollado para producir polvos metálicos y no metálicos, de modo que sería muy extenso describir a cada una de ellas en este trabajo, no obstante se muestra a continuación una clasificación general de las mismas^[14]:

- 1) **Producción mecánica**
- 2) Depositación Electrolítica
- 3) Producción química
- 4) Atomización de metales líquidos

Cada una de las técnicas mencionadas anteriormente, dan como resultado partículas con tamaños, morfología y composición química definidos por los parámetros del proceso de producción. En los antecedentes y en las referencias bibliográficas señaladas al final de este trabajo, se puede encontrar información más amplia sobre dichas técnicas de producción de polvos. Para los fines que se persiguen en esta tesis es más conveniente destacar las técnicas de producción mecánica, ya que una de ellas fue usada para acondicionar los polvos empleados como materia prima.

2.2.4 Técnicas de producción mecánica.

Dentro de las técnicas de producción mecánica se destacan tres que se mencionan a continuación:

- Maquinado
- **Molienda**
- Aleado mecánico

La obtención de polvos mediante maquinado es común para materiales metálicos o dúctiles que poseen durezas relativamente pequeñas, mediante la acción de corte se generan “virutas” muy bastas con forma irregular, a estas virutas se puede refinar su tamaño posteriormente mediante operaciones de molienda, pero esta no es la mejor técnica para producir polvos, debido a que la pulvimetalurgia

emplea polvos de tamaño medio inferior a 150 μm y el maquinado produce virutas milimétricas.

El aleado mecánico es resultado de la evolución de las técnicas de molienda donde, no sólo se consigue disminuir el tamaño de partícula, sino también producir aleaciones metálicas sin llevar al estado de fusión los elementos que la constituyen; se producen polvos metaestables muy pequeños, incluyendo tamaños micrométricos y/o nanoescalares (tamaño de partícula inferior a 100 nm) y en algunos casos amorfos (sin estructura cristalina). Uno de sus usos principales es como óxidos dispersos para generar gran resistencia a la fluencia a temperaturas elevadas^[15].

Molienda: La molienda mecánica es una de las técnicas más sencillas y versátiles para producir polvos de materiales frágiles, debido a ello uno de sus principales campos de aplicación ha sido la minería. Donde se utiliza para reducir de tamaño las grandes rocas que se extraen de las minas, para su posterior procesamiento y la final obtención de metales o minerales que se emplearan como materia prima de productos más elaborados. Así pues, dadas sus características, esta técnica de producción de polvos también ha encontrado aplicación para reducir los tamaños de partícula de polvos metálicos frágiles, incluyendo aquellos en los cuales disminuye su tenacidad debido al trabajo en frío o acritud inherentes al proceso de molienda. La pulverización supone transmitir energía al material para formar una nueva superficie específica^[16].

Los mecanismos que pueden generar la molienda o reducción de tamaño de partícula son cuatro, que generalmente se hacen presentes de manera combinada durante el proceso.

Impacto. Aplicación de cargas o fuerzas a velocidades muy elevadas sobre el material para fracturarlo.

Atricción. Reducción de tamaño por frotamiento es decir por arranque de material superficial debido a la fricción generada por la rugosidad de los materiales a moler.

Cizalladura. Rotura por procesos de corte debido a la aplicación de cargas o fuerzas paralelas a los planos de corte o fractura del material a ser molido.

Compresión. Fractura de las partículas asociada a la aplicación de cargas a velocidades más lentas que por impacto, que sobrepasan el esfuerzo de fluencia del material y posteriormente el de fractura.

Dependiendo del tipo de molino, los mecanismos señalados anteriormente son predominantes durante el proceso de molienda. Los tipos de molinos más comunes se mencionan a continuación.

2.2.5 Tipos de molinos.

Molino de barras: Son molinos con barras cilíndricas que tienen en su interior barras de acero, que cuando el molino gira caen sobre el material, la Figura 2.4 muestra un molino de barras. Los molinos de barras realizan la molienda fina, que es la última etapa de molienda en la que el material que se entrega pasa por un tamiz de malla de $1\ \mu\text{m}^2$ de sección.

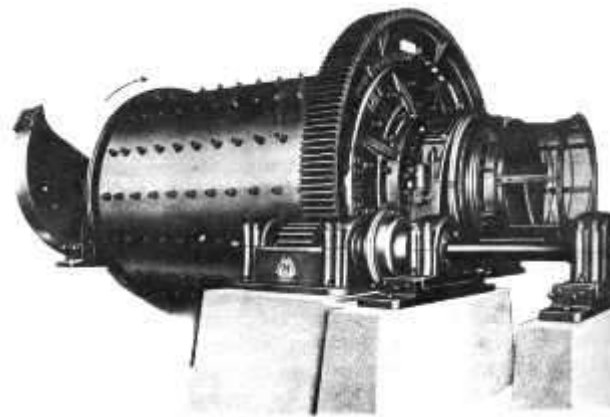


Fig. 2.4. Muestra un molino de barras

Molino planetario de bolas: Este molino mostrado en la Figura 2.5 tritura y mezcla materiales blandos, semiduros, duros y extremadamente duros, frágiles o fibrosos, pudiendo usarse para todas aquellas aplicaciones en las que se necesite en tiempo muy corto, granulometrías muy finas que alcancen el rango submicrónico. Es apto para moliendas por vía seca y húmeda.

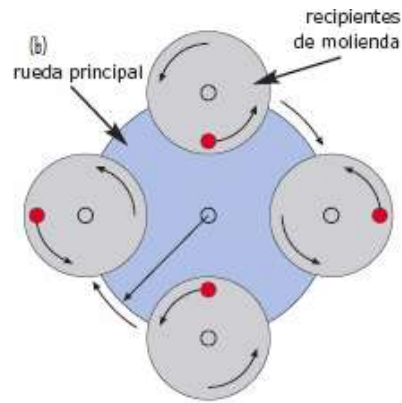


Fig. 2.5. Gráfico: Molino Planetario de bolas. Relación de velocidad 1:2.

Los recipientes de molienda se encuentran colocados de forma excéntrica sobre la rueda principal. La rueda principal gira en sentido contrario que los recipientes de molienda con una relación de velocidad de 1:2.

El movimiento de las bolas dentro de los recipientes es afectado por un efecto Coriolis que es una fuerza aparente que hace que un objeto que se mueve sobre un radio de un disco en movimiento en dirección al eje de giro, abandone dicho radio acelerándose con respecto al disco en la dirección del giro, debido al movimiento giratorio diferente de éstos con respecto a la rueda principal, véase el grafico de la Figura. 2.5. La diferencia de velocidad entre las bolas y los recipientes se traduce en una acción combinada de fuerzas de choque y fricción que libera gran cantidad de energía dinámica. La gran interacción entre dichas fuerzas es responsable del alto grado de trituración de los molinos de bolas planetarios.

Molino mezclador: Éstos han sido especialmente desarrollados para la molienda por vía seca, húmeda y criogénica de pequeñas cantidades de muestra, y pueden mezclar y homogeneizar polvos y suspensiones en cuestión de segundos, por ejemplo los recipientes de molienda del modelo MM 200 Retsch, mostrado en la Figura 2.6 que están en posición horizontal, realizan un movimiento en forma de arco circular. Las bolas que se encuentran en su interior se mueven por inercia chocando con gran energía contra el material que se encuentra en las concavidades a ambos extremos del recipiente.

El material es mezclado intensamente debido al movimiento de los recipientes y a la trayectoria de las bolas^[17].



Fig. 2.6. Molino mezclador [Retsch GmbH]

Molino vibratorio: Sirve para pulverización (de 5 a 10 μm) y homogenización de muestras de pequeño tamaño. Se utiliza para la preparación de muestras para análisis de rayos X, espectrofotometría IR y análisis de trazas. En la Figura 2.7 se muestra un molino vibratorio.



Fig. 2.7. Molino Vibratorio [Retsch GmbH]

Molino por sacudimiento (SPEX): El molino opera por la agitación de pequeños contenedores a alta frecuencia en ciclos complejos que involucran movimientos en tres dimensiones. Este tipo de molinos que es de más alta energía comparado con los molinos atricionadores, fue desarrollado originalmente para pulverizar muestras de espectrografías, mostrado en la Figura 2.8. El contenedor tiene una capacidad superior a $55 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ haciéndolo ideal para propósitos de investigación, puesto que se producen pequeñas cantidades de polvo (menores de 15 gramos) en tiempos relativamente cortos entre 5 y 90 minutos.

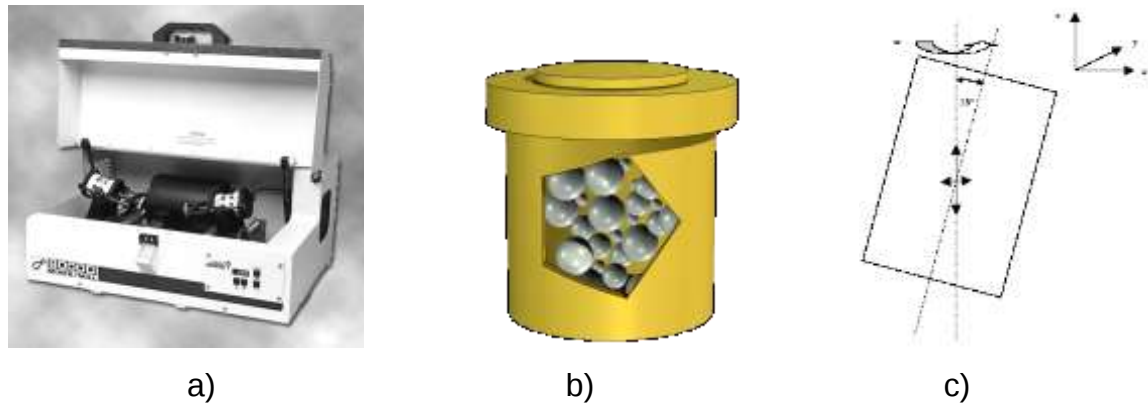


Fig. 2.8. a) Molino por sacudimiento (spex), b) contenedor de bolas de acero para molienda, c) Diagrama de fricción entre las bolas.

Molino atricionador: Normalmente, éste tipo de molinos es vertical y tiene un eje central a lo largo del impulsor y rota a una velocidad superior a 250 rpm en un contenedor estacionario. Dentro del contenedor las bolas son agitadas, generando colisiones de alta energía entre las bolas de acero y la carga de polvo, mostrado en la Figura 2.9b. Debido a la alta energía de rotación del eje, la capacidad es algo limitada. Este molino puede ser usado para procesar un volumen moderado de material oscilando entre $3.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ hasta $3.8 \times 10^{-1} \text{ m}^3$ en tiempos de molienda del orden de horas.

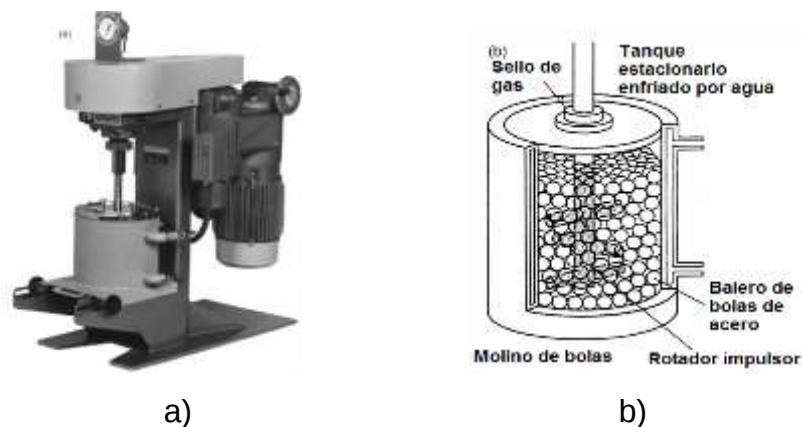


Fig. 2.9. a) Molino atricionador, b) Esquema del contenedor de bolas

Molino de bolas: consiste en un recipiente cilíndrico hecho frecuentemente de porcelana, acero o acero recubierto con caucho, el cual se llena hasta cerca de un tercio de su capacidad, con bolas de un material similar, mostrado en la Figura 2.10 b.

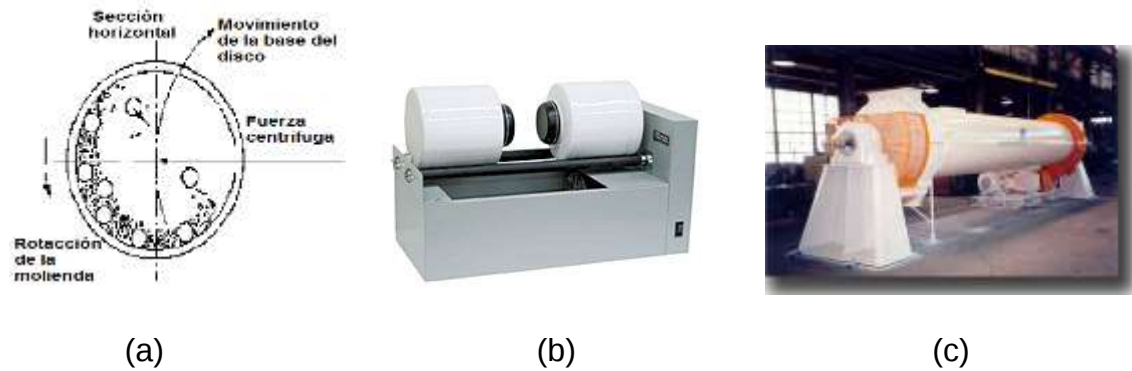


Fig. 2.10. a) Operación del molino de bolas b) Molino horizontal de bolas de poca capacidad, C) Molino horizontal de bolas para aplicaciones industriales.

La carga de material a moler es de más o menos un 25 % del volumen de las bolas. El recipiente cilíndrico con la carga de bolas y material a moler, se coloca sobre un par de rodillos que giran a una velocidad angular específica, durante un intervalo de tiempo que influirá sobre el tamaño de partícula que se va a obtener. El molino de bolas es más apropiado para materiales frágiles, ya que los materiales dúctiles se deforman en lugar de romperse en fragmentos pequeños. Sin embargo para materiales en el intervalo de 1 a 100 micrómetros, los equipos más adecuados son los molinos de bolas, atritores o molinos planetarios.

2.2.6 Molienda mecánica en molino de rodillos horizontales.

El proceso de molienda involucra diversos factores que influirán sobre las características del polvo resultante, por ejemplo: la ecuación 2.1^[18] señala el efecto que tiene el tamaño de partícula sobre la resistencia al impacto, es evidente que cuanto más pequeño es el tamaño de partícula la resistencia al impacto se incrementa y en consecuencia disminuirá la eficiencia del proceso.

$$\sigma = \left(2 * Er / D \right)^{1/2}$$

Ecuación 2.1

Donde:

σ : Resistencia al impacto (N/cm²).

E: modulo elástico.

r: radio del mayor defecto presente.

D: tamaño de partícula.

La ecuación 2.2 expresa la cantidad de energía en Joules involucrada en el proceso de molienda:

$$W = k(D_f^{-a} - D_i^{-a})$$

Ecuación 2.2

Donde k es una constante, que depende del material, las bolas, distribución de tamaño y un porcentaje de 1 a 3%, el diseño y la operación del molino. El exponente “a” típicamente oscila entre 1 y 2. La ecuación indica que para obtener tamaños de partícula más pequeños es necesario invertir más energía requiriendo cantidades muy elevadas en la medida que es mas grande la diferencia entre el tamaño de partida y el tamaño final.

Otro aspecto importante que incide sobre el rendimiento y los costos de producción es el tiempo de molienda, el cual depende de la cantidad de polvo, de la reducción de diámetro, el tamaño de las bolas y las rpm del molino.

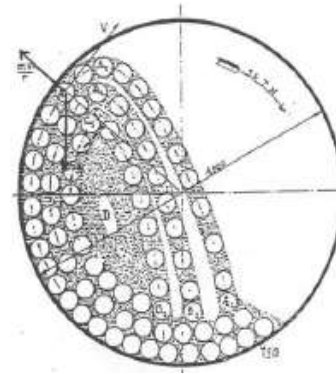
Para el caso de la velocidad de giro N del contenedor cilíndrico, expresado en revoluciones por minuto (rpm), se tiene una ecuación que permite calcular la velocidad critica N_c definida como la velocidad máxima a la cual debe girar el contenedor para evitar que las bolas queden “adheridas” a la superficie debido a que la fuerza centrífuga supera a la fuerza de gravedad, por otro lado también indica la velocidad a la cual se tiene en su punto más alto a las bolas dentro del contenedor y en consecuencia es predominante el “efecto cascada”, ver inciso (b) de la Figura 2.11, que hará más eficiente la transferencia de energía por el impacto de las bolas. Con esta ecuación queda claro que la N_c depende esencialmente del radio del contenedor; recipientes de radio pequeño tienen velocidades críticas elevadas, recipientes de radio grande tienen velocidades críticas reducidas. La mayor eficiencia de impacto ocurre cuando $N=0.75N_c$, es decir para tener la condición de molienda más eficiente el recipiente cilíndrico debe girar a 3/4 de la velocidad critica^[18].

EFFECTO CASCADA

$$N_c(rpm) = \frac{30}{\pi} \sqrt{\frac{2g}{R}} = \frac{42.3}{\sqrt{R(en\ m)}}$$

R: radio del molino

(a)



(b)

Fig. 2.11. (a) Expresión matemática del efecto cascada, (b) Descripción grafica del efecto de cascada^[18].

En la Figura 2.12 se muestra esquemáticamente las condiciones de movimiento de las bolas asociado a la velocidad de giro del contenedor cilíndrico ^[18].

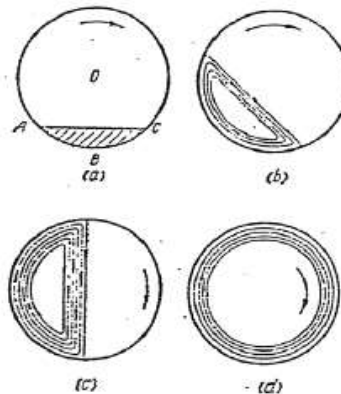


Figura 2.12. a) Deslizamiento: $N \ll N_c$, b) Rodadura: $N < N_c$, c) Cascada: $N = N_c$, d) Rotación completa: $N > N_c$

Como ya se menciona previamente, la molienda no es muy útil para polvos metálicos, los cuales generalmente poseen elevada tenacidad, ocasionando una baja eficiencia de molienda que oscila entre 1 y el 3%.

Una alternativa es utilizar la molienda antes de las etapas de reducción química es decir cuando el material está oxidado. Otro método, para disminuir la tenacidad de los metales, consiste en hidrurar luego moler y posteriormente deshidrurar en vacío.

En ocasiones es necesaria la adición de líquidos que facilitan la dispersión del polvo y en consecuencia facilitan su molienda, además protegen de la oxidación. Por otro lado debe tenerse en cuenta que las pérdidas energéticas más importantes del proceso ocurren en forma de ruido y calor.

Los polvos metálicos producidos por molienda resultan endurecidos por deformación en frío, tienen formas irregulares, poseen baja fluidez y en consecuencia limitaciones en la densidad de llenado de cavidades como podría ser un molde. Una de sus mayores aplicaciones es para: desaglomerar polvos no oxidados, atomizados o electrolíticos y sobre todo en el procesamiento de Cerámicas y materiales compuestos de un cerámico y metálico (CERMETS).

2.3 Técnicas de conformado o consolidación de polvos

Estas técnicas consisten en la acción de comprimir los polvos los cuales fluyen en un recipiente para producir piezas con forma definida existiendo diferentes métodos para el conformado. Las cuales se describen a continuación:

2.3.1 Mezclado de polvos.

La etapa del mezclado básicamente tiene que cumplir con dos objetivos, en primer lugar se aplica para alcanzar una mezcla homogénea de los materiales (distribución de tamaños y de los elementos que constituyen al polvo), en segundo termino sirve para añadir un lubricante y homogeneizar su distribución. La principal función del lubricante es la de disminuir la fricción entre la masa de polvo y las superficies del molde; las herramientas utilizadas en el proceso, adicionalmente, aunque de manera poco significativa, también reducir la fricción entre las mismas partículas de polvo. La disminución de la fricción tiene consecuencias importantes en el proceso de compactación tales como: conseguir una densidad uniforme en toda la pieza compactada, alargar la vida útil del molde y el herramental a si como la reducción de energía aplicada para la compactación. De igual importancia resulta el hecho de que la reducción de la fricción también ayuda a la extracción del compacto, minimizando la posibilidad de formación de grietas. Existen diversos dispositivos que permiten llevar a cabo el mezclado de polvos, algunos de uso común se muestran a continuación.

Los molinos mezcladores RETSCH MM 200, Figura 2.13 y el MM 301, Figura 2.14 han sido diseñados para la trituración fina y ultrafina de materiales duros, semiduros, frágiles, blandos, elásticos y fibrosos, tales como compuestos químicos, tabletas, minerales, aleaciones, vidrio, cerámica, suelos y muchos más.

Los molinos mezcladores modelos MM 200 y el MM 301 son tan efectivos, que el material apenas se calienta por el tiempo de molienda extremadamente corto. De esta manera se pueden triturar y mezclar la mayoría de los materiales sin tener que ser enfriados.

El molino mezclador modelo MM 200, Figura 2.13 se emplea principalmente para la molienda en seco de pequeñas cantidades de muestra. Los recipientes de molienda, que están en posición horizontal, realizan un movimiento de oscilación radial. Las bolas que se encuentran en su interior se mueven por inercia chocando con gran energía contra el material que se encuentra en las concavidades en ambos extremos del recipiente. El material es mezclado intensamente debido al movimiento de los recipientes y a la trayectoria de las bolas. Los molinos mezcladores pueden triturar en una sola operación dos muestras de 0,2 a 20 microgramos.



Fig. 2.13. Molino mezclador RESTCH MM 200

El molino mezclador modelo MM 301 Figura 2.14 tiene un rendimiento energético 30% mayor que el molino MM 200, permite obtener granulometrías

más finas en menor tiempo. El MM 301 suministra excelentes resultados de molienda con una reproducibilidad óptima. Asimismo su manejo es seguro y fácil.



Fig. 2.14. Molino mezclador RESTCH MM 301.

Cabe señalar que para tener mezclas apropiadas deben controlarse adecuadamente los tiempos de mezclado. Tiempos de mezclado excesivos aumentan la densidad aparente de la mezcla y reducen la resistencia en verde de las piezas.

2.3.2 Consolidación.

Existen diversas técnicas para conseguir la consolidación o conformado de piezas de M/P. Es obvio señalar que las propiedades de los compactos o piezas en verde dependerán de las condiciones o parámetros de consolidación y precisamente por este motivo es que existen diversas técnicas para conferir propiedades específicas acordes con la aplicación final de las piezas M/P.

Una manera de clasificar las técnicas de consolidación o conformado está basada en la aplicación o no de calor durante el proceso de compactación, ver tabla VI, sería muy extenso detallar cada una de estas técnicas sin embargo se presenta un resumen sobre la técnica de prensado uniaxial en molde, la cual fue empleada para la elaboración de los blancos aluminio-silicio objetivo de este trabajo.

Tabla VI. Técnicas de consolidación o conformado de piezas M/P.

COMPACTACIÓN EN CALIENTE	COMPACTACIÓN EN FRÍO
Isostática	Isostática
Compactación en molde	Compactación en molde
Proyección o rociado	Laminado
Sinterización sin presión	Vaciado de suspensiones
Extrusión	Moldeo por inyección
Etc.	Etc.

2.3.3 Compactación uniaxial en molde (CUM).

Una de las técnicas más generalizadas para la consolidación o formado de piezas de M/P es mediante la compactación uniaxial en molde, ésto se efectúa aplicando presión uniaxial que varía en el rango de 150 a 900 MPa.

La mezcla de polvo es introducida en un molde de acero o carburo rígido y presionada para obtener la forma deseada. La mezcla debe ser presionada lo suficiente para que soporte la fuerza de expulsión del molde y que pueda ser manipulada antes del sinterizado. El ciclo de prensado se muestra en la Figura 2.15

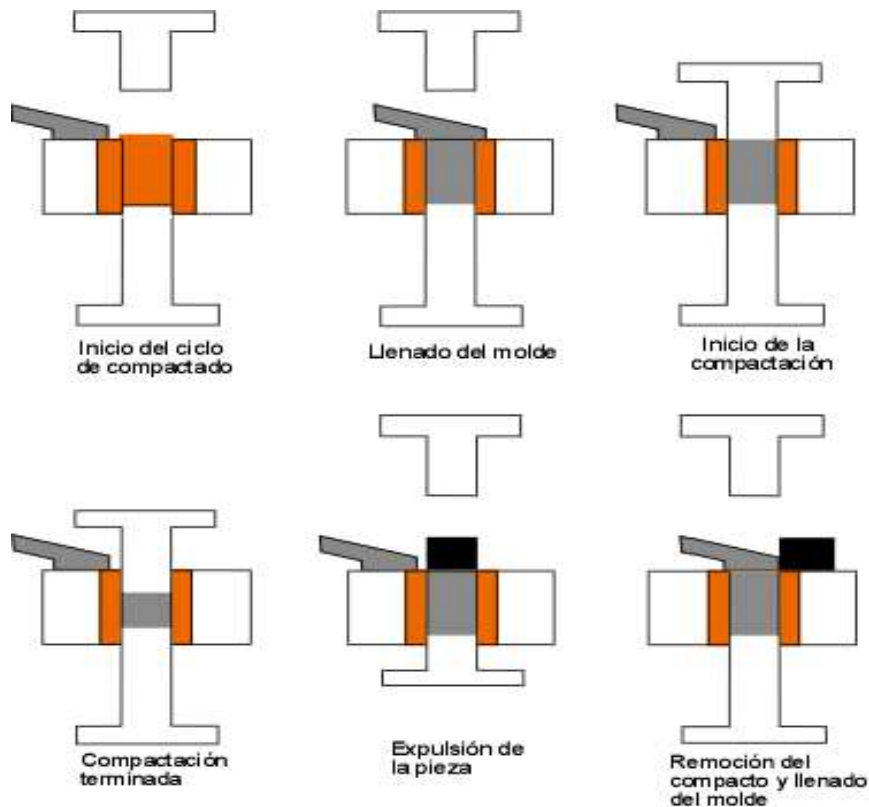


Fig. 2.15. Ciclo de prensado uniaxial en molde.

El compactado es una etapa muy importante ya que las propiedades mecánicas finales de la pieza están fuertemente relacionadas con la densidad al presionar. En la Figura 2.16 se muestra la curva de compresibilidad para dos tipos de materiales: A y B. La curva de compresibilidad indica el comportamiento de un polvo respecto a la densidad que alcanza cuando se le aplica una presión determinada. La figura 2.16 señala que el polvo A tiene mejor compresibilidad que el polvo B, que conforme se aumenta la presión aplicada se tiende hacia un valor de densidad denominada teórica o máxima, que no es más que la densidad que tendría cualquier material en su condición de macizo, a manera de ejemplo considérese al material A como polvo de hierro, por lo tanto el 100 % de su densidad teórica o máxima será de 7.8 g/cm^3 ; así mismo dichas curvas muestran que a valores cercanos de la densidad máxima o teórica se requieren aplicar presiones cada vez mas elevadas para incrementar en muy poca cantidad la densidad del compacto, esto indica que mediante la compactación uniaxial en molde (CUM) es prácticamente imposible densificar un polvo hasta el 100% de su densidad teórica o máxima, pues se requerirían presiones muy elevadas y en consecuencia prensas de gran capacidad que harían incosteable esta técnica de consolidación de polvos. A escala industrial se manejan valores de densidad teórica o máxima en rangos que oscilan entre el 85 al 95 % para materiales dúctiles y del 30 al 62 % para materiales frágiles^[19].

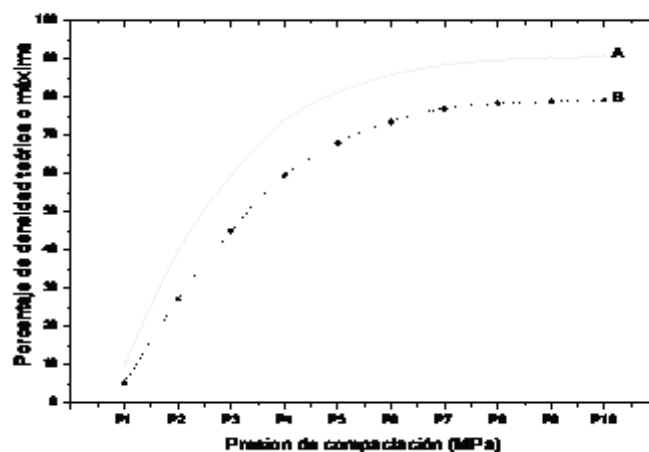


Fig. 2.16. Compresibilidad de dos polvos diferentes A y B.

Para la aplicación de presión en el proceso de compactación uniaxial en molde (CUM) se utilizan diversos tipos de prensas. La clasificación, en forma, general, se observa en la Tabla VII.

Tabla VII. Tipos de prensas^[20].

Tipo de prensas	Capacidad o características	Aplicaciones
Prensa automática digital	Compactación en caliente	Compactación en caliente de materiales de hasta 1 pulgada de espesor.
Prensa térmica	Opera por aire. Sistema de calor de intercambio instantáneo.	Para compactación en caliente
Prensa CINCINNATI	Precisión exacta, guía garantizada, herramientas para alinear en piezas de alta calidad, maquinas disponibles en 66,110 y 550 Ton. De capacidad.	Variedad de compactación para piezas de metalurgia de polvos.
Prensa RIGID REFLEX	Maquinas disponibles en 220, 550 y 825 Ton. De capacidad. Multi-placa con movimiento combinado con una construcción rígida que proporciona precisión y alineamiento nivelado.	Diseño conveniente para enormes producciones en serie de piezas de metalurgia de polvos.

La elección del tipo de prensa a usar depende de diversos factores, no obstante los más relevantes son: la magnitud de la presión requerida, las propiedades deseadas en los compactos, el número de piezas a producir y de los recursos económicos y técnicos disponibles.

2.3.4 Sinterización

La etapa de sinterización es clave para el proceso de la metalurgia de polvos. Es aquí donde la pieza adquiere la resistencia y fuerza para realizar su función ingenieril para la cual se ha fabricado. El término sinterizado tiene la siguiente definición: Es el tratamiento térmico de un polvo compactado a una temperatura inferior a la temperatura de fusión de la base de la mezcla. Tiene el propósito de incrementar la ‘fuerza’ y la resistencia mecánica de la pieza creando enlaces fuertes entre las partículas^[21].

El proceso de sinterización esta gobernado por los siguientes parámetros^[22]:

- a) *Temperatura y tiempo*: Estos dos parámetros constituyen un dilema a nivel industrial ya que evidentemente se desean tiempos de sinterización cortos, pero las altas temperaturas de sinterización representan costos económicos más elevados debido a los costos de mantenimiento del horno de sinterización. Por ejemplo en el caso de la sinterización de compactos de polvo de hierro las condiciones de sinterización más comunes son: 1120 a 1150 °C durante 15 a 60 minutos. Lo cual representaría un consumo energético muy alto a los gases.
- b) *Estructura geométrica de las partículas*: Para unas condiciones de sinterización dadas, los compactos de polvos que contienen partículas finas o de partículas con elevada porosidad interna (gran superficie específica) sinterizan más rápido que los polvos constituidos por partículas grandes. Sin embargo se presenta nuevamente un dilema: los polvos finos son generalmente más difíciles de compactar que los polvos gruesos y durante la sinterización los compactos hechos con polvos finos (1-10µm) sufren mayores cambios dimensionales que los elaborados con polvos gruesos (10µm en adelante).
- c) *Composición de la mezcla de polvo*: Cuando se sinterizan mezclas de dos o más elementos (por ejemplo: hierro, níquel y molibdeno) se llevan a cabo simultáneamente dos procesos: el de aleación y el de unión entre las partículas. A temperaturas de sinterizado comunes (1120-1150 °C), los procesos de aleación son lentos (exceptuando entre el hierro y el carbono) y no es posible alcanzar la homogeneidad entre los elementos de aleación, pero si la mezcla contiene un elemento que forma una fase líquida, a la temperatura de sinterización (por ejemplo cobre en mezclas de polvo base hierro) entonces tanto la unión entre partículas, como el proceso de aleación se llevan a cabo a mayor velocidad.
- d) *Densidad del compacto*: Cuando se tiene una densidad del compacto elevada se incrementa el área de contacto total entre las partículas del polvo y son mas eficientes los procesos de unión y aleación durante la

sinterización. Adicionalmente, ambos procesos se ven mejorados por el desorden (incremento en el numero de dislocaciones) inducido en la estructura cristalina de las partículas originado por la deformación plástica durante la compactación.

e) *Composición de la atmósfera protectora en el horno de sinterización:* Durante el sinterizado la atmósfera protectora tiene que cumplir diversas funciones y en algunos casos ésta puede generar efectos contrario, incremento de oxidación y óxidos residuales. Una de las principales funciones es proteger a las piezas metálicas sinterizadas de la oxidación y reducir químicamente los óxidos residuales presentes en las partículas, por otro lado en ocasiones se emplea para prevenir la descarburación de materiales que contiene carbono y viceversa, para prevenir la carburación de materiales que no contienen carbono. Lo anterior muestra la problemática presente en la elección de una atmósfera apropiada para cada caso en particular de los productos sinterizados. En el caso del sinterizado de piezas base hierro comúnmente se emplean las siguientes atmósferas:

- Reductora-decarburante: Hidrogeno (H_2), Amoniacó disociado ($75\%H_2$ - $25\%N_2$).
- Reductora-carburante: Endogas ($32\% H_2$, $23\% CO$, 0 - $0.2\% CO_2$, 0 - $0.5\% CH_4$, balance N_2).
- Neutra: Nitrógeno (N_2), en ocasiones se adicionan pequeñas proporciones de H_2 (para eliminar óxidos residuales) o de metano o propano para recuperar las pérdidas de carbono.
- Vacío: Si bien el vacío se considera como una atmósfera neutral, existen reacciones químicas que implican a especies volátiles en el compacto y reacciones con la atmósfera residual. La sinterización en vacío es en realidad un proceso a presión muy baja, debido a que prácticamente no es posible extraer todas las moléculas gaseosas de la cámara. En condiciones controladas la sinterización en vacío

proporciona una atmósfera limpia, reproducible y no reactiva. El proceso se lleva a cabo calentando dentro de una cámara sellada con un sistema de bombeo que en forma constante extrae los vapores que se forman. La presión en la cámara de sinterización puede estar entre 10^{-4} y 10^{-7} atm (10 y 0.01 Pa). La baja presión parcial de oxígeno junto con la extracción continua de los vapores puede conducir a la reducción de óxidos de muchos compuestos.

La sinterización en vacío se prefiere en los casos donde los materiales son: altamente reactivos (titanio, tántalo y berilio), materiales de alto punto de fusión (aceros para herramientas y refractarios) y materiales resistentes a la corrosión (aceros inoxidables).

2.3.5 Hornos de sinterizado

Un horno de sinterizado debe de controlar la curva *tiempo-temperatura* durante el ciclo de sinterizado, adicionalmente debe mantener la atmósfera, la cual también sirve de medio para remover el lubricante y/o los aglutinantes de los polvos compactados, finalmente como característica potencial, tener la posibilidad de llevar a cabo tratamientos térmicos enseguida de la sinterización.

Para llevar a cabo lo anterior, comercialmente se dispone de una gran variedad de hornos, la selección del más apropiado, depende de diversos factores. En la siguiente tabla VIII se menciona una clasificación de dichos hornos y los aspectos más relevantes que pueden ayudar a su selección.

Tabla VIII. Clasificación de los tipos de hornos de sinterizado con base en su modo de operación^[23].

Modo de operación	Tipo de horno	Características	Aplicaciones (materiales)
Continua	Horno GSM	Fabricado a partir de cuarzo fundido. Con tensión superior de vapores agresivos y corrosivos.	Esmaltado, unión, fusión y sinterización. Digestión de muestras.
Discontinua o por lotes	Horno de tubo de 1200°C	El calor procede de resistencias eléctricas Buena uniformidad de temperatura. Tubos de trabajo con un diámetro exterior de 20 - 170 mm.	Análisis de gases. Investigación de materiales. Sinterización y cocción de cerámica.
Continua	Horno tubular de alta temperatura	Alcanza una temperatura de 1500°C y 1600°C. Utiliza resistencias de carburos de silicio.	Pulvimetalurgia. Calibración de termopares. Degradación térmica.
Continua	Horno RHF/HTF	Alcanza una temperatura de 1100°C y 1800°C. Tratamiento térmico de material no combustible.	Sinterización de materiales cerámicos y metálicos. Técnicas y ensayos basados en el silicio a alta temperatura.
Continua	Horno con aire forzado	Temperatura de funcionamiento máxima de 750°C. El calor se produce en unas resistencias colocadas a ambos lados de la cámara.	Eliminación de tensiones internas. Templado, Normalizado y recocido. Tratamientos térmicos de temperatura media.
Continua	Horno de sinterización	La combinación de calefacción eléctrica y carburo de silicona, proceso de calidad para eliminar la lubricación, sistema de refrigeración rápida.	Hierro o acero, Acero inoxidable, Cobre, Bronce, Aluminio.

En el siguiente capítulo se presenta la descripción del desarrollo experimental para la obtención de los blancos Al-XSi, mediante la técnica de metalurgia de polvos.

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

En este capítulo se describe detalladamente el proceso experimental que se llevó a cabo para la obtención, conformado y caracterización de los blancos de Al-XSi, empleando como técnica de conformado la metalurgia de polvos. Se hace referencia de los instrumentos y equipos utilizados en el desarrollo del trabajo de tesis.

3.1. Materiales de partida (materias primas).

Los polvos de Al y de Si empleados fueron de la marca ALFA AESAR (A Jonson Matthey Company) y SPECTRUM (Spectrum Quality Products, Inc.) respectivamente, ambos con una pureza de 99.8% en peso.

3.2. Instrumentos y equipos.

A continuación se realiza la descripción general de los instrumentos y equipos utilizados durante el desarrollo experimental de esta tesis.

3.2.1 Equipos para la obtención y caracterización de los polvos base Al-XSi.

3.2.2 Equipos para el conformado de los blancos Al-XSi.

3.2.3 Equipos para la caracterización de los blancos Al-XSi.

Se describen cada uno de ellos, mostrando sus características básicas, y para qué se utilizaron en este trabajo.

3.2.1. Obtención y Caracterización de los polvos.

Molino de bolas.

El Molino de bolas de alta energía marca Spex, modelo 8000D Figura 3.1, cuenta con dos contenedores de acero al carbono con tratamiento superficial de cementado; cada contenedor tiene capacidad de moler 10 grs. de material, un contador de tiempo electrónico, así como un ventilador con sistema de

enfriamiento. El molino tiene 5 grados de libertad, el tiempo de mezclado es muy corto y el de molienda es típicamente dos órdenes de magnitud menor que el empleado en molinos horizontales. El medio de molienda son bolas de acero al carbono; éstas adquieren aceleraciones del orden de $24g$ (donde g =aceleración de la gravedad) provocando presiones del orden de 3 a 5 GPa. Este molino se empleó para realizar un premezclado entre los polvos, con el fin de facilitar la sinterización posterior.



Fig. 3.1. Molino de bolas.

Difractómetro de Rayos X (DRX).

La caracterización de los polvos y compactos obtenidos se realizó en el difractómetro de rayos X, como el que se muestra en la Figura 3.2, marca Philips X'pert, con radiación de cobre y monocromador de grafito, trabajando a un voltaje de 40 Kv y 30 mA de intensidad de corriente, con ángulos de barrido de 5° a 179° (2θ), tamaño de paso óptico 0.05° en 2θ y tiempos de adquisición de 3 segundos por paso.

La evaluación de los espectros de difracción de Rayos X se realizó con la ayuda de un paquete de programas DIFRAC-AT, que contiene un banco de datos con las fichas del JOINT COMITEE OF POWDER DIFFRACTION STANDARD (JCPDS).



Fig. 3.2. Difractómetro de Rayos X (DRX).

Microscopio electrónico de barrido.

El microscopio empleado en este trabajo es marca JEOL, modelo JSM 6300, equipado con cámara fotográfica y video impresora con amplificación nominal de 300,000 X y resolución de 100 nm mostrado en la Figura 3.3. El principio de funcionamiento del equipo se basa en análisis de electrones secundarios y retro dispersados que son obtenidos al hacer emitir un haz de electrones sobre una muestra. Las señales producidas por los electrones secundarios y retrodispersados son colectadas e interpretadas electrónicamente de tal forma que cada punto de la muestra corresponde a un punto en la pantalla. La calidad de la imagen dependerá de la intensidad de las señales. Este equipo ayudó notablemente en la caracterización morfológica de los polvos de partida, así como en el análisis metalográfico de las superficies pulidas.



Fig. 3.3. Microscopio electrónico de barrido.

Analizador de tamaño de partículas.

Es un equipo basado en el proceso de difracción de luz láser marca BECKMAN COULTER modelo LS 13320, con un software Microsoft Windows-Based LS 13320, mostrado en la Figura 3.4. Como se mencionaba anteriormente, el principio de funcionamiento de este equipo reside en la dispersión de luz, teniendo un rango dinámico de longitudes de onda de 0.4 a 2000 μm , mediante la medición del patrón de luz dispersada por las partículas de la muestra.



Fig. 3.4. Analizador de tamaño de partículas.

Calorímetro diferencial de barrido (DSC).

Se trata de un módulo de calorimetría diferencial de barrido marca Mettler Toledo modelo 822e, se utilizaron crisoles de alúmina de 70 μl , mostrado en la Figura 3.5; y un software STARe versión 7.01. Su funcionamiento consiste en someter a un ciclo térmico una referencia y la muestra a estudiar, donde los eventos térmicos ocurridos en esta última aparecen como desviaciones de una línea base, ya sea en dirección endotérmica o exotérmica, dependiendo de la cantidad de energía suministrada a la muestra con relación a la referencia.



Fig. 3.5. Calorímetro diferencial de barrido (DSC)

Analizador termogravimétrico (TG/DTA)

El equipo que se utilizó es de la marca Mettler-Toledo modelo TGA/SDTA 851, tal como se muestra en la Figura 3.6; consta de un horno tipo mufla termo-regulada con aislamiento térmico, dispone de una microbalanza capaz de registrar cambios de peso de una muestra en el rango de los microgramos, un detector de temperatura y un software versión 7.0; puede alcanzar una temperatura máxima de 1600°C.



Fig. 3.6. Analizador térmico

3.2.2. Conformado de blancos Al-XSi.

Prensa Hidráulica.

Para la compactación de la mezcla de polvos se empleó una prensa ENERPAC de cilindro hidráulico modelo RC-506, mostrada en la Figura 3.7 con capacidad de 50 Toneladas de carga y desplazamiento máximo de 6"; equipada con una bomba de recirculación de aceite modelo No. P0012018, manómetro ENERPAC modelo No. 3F-835 y regulador de velocidad ENERPAC V8F 00405C.



Fig. 3.7. Prensa Hidráulica

Herramental.

Para la obtención de los blancos así como para los estudios de prensado y sinterización se utilizó una matriz de 16 y 50 mm de diámetro de diámetro interior. Se aplicó una presión máxima en todos los casos de 800 MPa.



Fig. 3.8. Matriz de acero

Balanza Digital.

Para obtener el peso de los polvos, se empleó una balanza marca OHAUS modelo EXPLORER, con rango de carga de 0 a 150 gr. Con precisión de ± 0.0001 gr. La cual es mostrada en la Figura 3.9. Este equipo fue utilizado para pesar todos los polvos.



Fig. 3.9. Balanza Digital

3.2.3. Caracterización de los compactos.

Horno de tubo.

El horno de tubo de tres zonas, marca Lindberg Blue modelo STF5449C está equipado con paneles laterales desprendibles, aislamiento de alta temperatura con vestíbulos aislados para una uniformidad y un rendimiento energético; termopares y elementos de calefacción de carburo de silicio. El rango de trabajo del horno va desde 400 °C hasta 1500 °C y tiene controlador de temperatura por zonas. Debido a que se sinteriza en el interior de un tubo de alúmina, es posible controlar la atmósfera de sinterización. Este horno fue básico para la sinterización, debido a las características antes mencionada en el capítulo II (Pág. 29).



Fig. 3.10. Horno de Tubo.

Equipo de pulido.

Para la preparación de las superficies se empleó una devastadora marca BUEHLER, modelo MASTER 2000 equipada con dos discos giratorios, control de velocidad de 50 a 500 rpm. y auto lubricación, tal como se muestra en la Figura 3.11 a. Para el pulido, se empleó una pulidora marca BUEHLER, modelo ECOMET 4, la cual consta de un disco giratorio regulador de velocidad de rotación (con una velocidad máxima de 500 rpm) y auto lubricación. Este equipo se muestra en la Figura 3.11 b



a)



b)

Fig. 3.11. Equipo de Pulido a) Devastadora marca BUEHLER, modelo MASTER 2000 b) Pulidora marca BUEHLER, modelo ECOMET 4

Microscopio metalográfico.

Para el análisis metalográfico se empleó un microscopio óptico de reflexión marca NIKON, modelo SSC-C374 (equipado con lentes de aumento de 5 X, 10 X, 20 X, 50 X y 100 X) con un sistema de videocámara SONY CCD-IRIS, complementado con una computadora marca VIEW SONIC mostrado en la Figura 3.12.



Fig. 3.12. Microscopio metalográfico.

3.3. Ensayos

Se describen en este apartado, los ensayos y cálculos empleados para el análisis de los resultados.

3.3.1 Densidad teórica o máxima.

Se define como la densidad que tendría el hipotético macizo de la misma composición química que el material objeto de estudio. Se expresa matemáticamente a través de la expresión:

$$\rho_{\max} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{\%i}{\rho_i}} * 100 \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

Siendo:

$\rho_{\max}$: densidad máxima en g/cm³.

i: porcentaje de i en la mezcla.

ρ_i : densidad másica del componente de i en g/cm³.

Para la determinación de la densidad de un compacto pulvimetalúrgico se pueden emplear diferentes métodos: método geométrico o métodos de Arquímedes.

a. Densidad geométrica.

La densidad geométrica se basa en la determinación experimental de la geometría y el peso. Conociendo estos datos y aplicando la ecuación 3.2, se obtiene el valor de la densidad del compacto.

$$\rho = \frac{p}{V} \quad (\text{Ecuación 3.2})$$

Siendo:

ρ : densidad en g/cm³.

P: peso del comprimido en g.

V: volumen del comprimido en cm.

b. Densidad mediante el principio de Arquímedes:

Para determinar la densidad mediante este método, se aplica el principio de Arquímedes, el cual dice que un cuerpo al sumergirlo en un fluido desaloja un

volumen igual al suyo. De acuerdo a este principio si se sumerge el cuerpo, al cual se ha sellado la porosidad con un líquido orgánico de elevada adherencia, en un depósito de agua cuya densidad sea igual a 1.0 g/cm³, la densidad del compacto (ρ) en g/cm³, se expresa como:

$$\rho = \frac{P}{P_{imp} - P_{sum}} \quad (\text{Ecuación 3.3})$$

Siendo:

ρ : densidad en g/cm³.

P : peso inicial de la pieza o peso de la pieza desengrasada en gramos.

P_{imp} : peso de la pieza impregnada con disolvente orgánico no polar en gramos.

P_{sum} : peso de la pieza sumergida en el agua en gramos.

3.3.2. Porosidad y densidad relativa.

La porosidad (ϵ), se define como la porción en volumen ocupada por gas (o también como la porción en volumen de espacios vacíos) y se expresa analíticamente mediante la siguiente expresión (expresado en tanto por uno y de fácil deducción matemática):

$$\epsilon = \frac{\rho_{max} - \rho_c}{\rho_{max}} \quad (\text{Ecuación 3.4})$$

Siendo:

ρ_{max} : densidad máxima teórica (sin porosidad).

ρ_c : densidad del compacto.

La porosidad (ϵ) no ha de ser confundida con la densidad relativa (η), que nos indica el porcentaje en volumen ocupado por el material, justamente lo opuesto a la porosidad, y queda expresado en tanto por uno a través de la expresión analítica:

$$\eta = \frac{\rho_c}{\rho_{max}} = 1 - \epsilon \quad (\text{Ecuación 3.5})$$

Siendo:

η : densidad relativa.

ρ_c : densidad del compacto.

ρ_{max} : densidad máxima teórica (sin porosidad).

3.3.3. Ensayo de resistencia a la compresión.

Para realizar este tipo de ensayo se coloca una pieza en la prensa, sobre la cual se ejerce presión sucesiva hasta que se rompe. Su resistencia a la compresión se calcula con la división entre la fuerza ejercida y la superficie sobre la que se ha aplicado. Dependiendo del tipo de ensayo y del material la probeta tiene una forma determinada así como la velocidad de aplicación de la fuerza en la máquina. Para el análisis de compresión de las probetas se utilizó la máquina universal mostrada en la Figura 3.13.



Fig. 3.13. Máquina universal

3.4. Diseño experimental.

En la Figura 3.14 se esquematizan, los diversos métodos de fabricación y caracterización empleados para la elaboración de compactos Al-XSi mediante metalurgia de polvos.

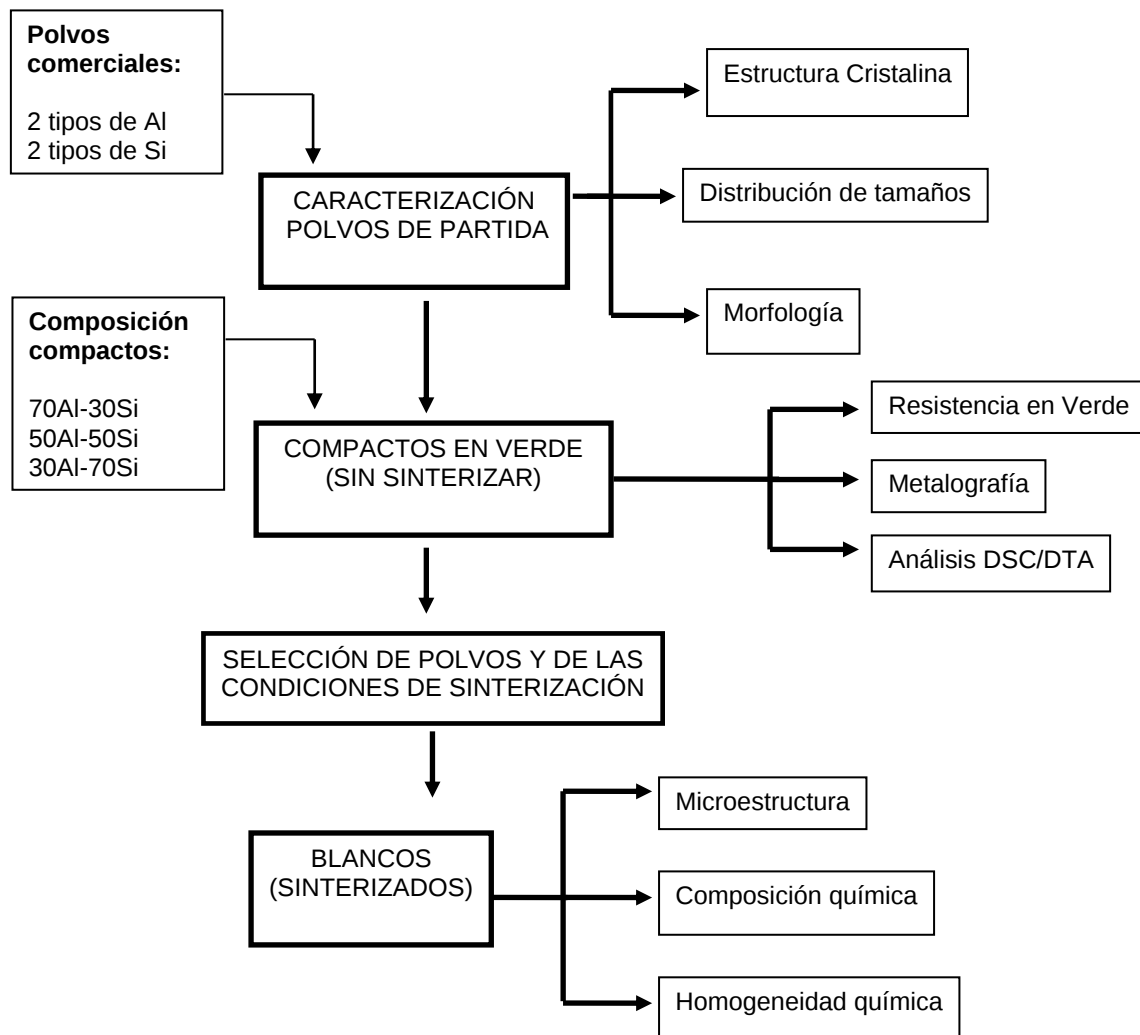


Fig. 3.14. Diagrama del diseño experimental.

3.4.1. Polvos de partida.

Se utilizaron polvos comerciales de Aluminio y Silicio de la marca ALFA AESAR (A Jhonson Matthey Company) y SPECTRUM (Spectrum Quality Products, Inc.) respectivamente, ambos con una pureza de 99.8% en peso, dos tipos de polvo de aluminio y dos tipos de polvo de silicio.

3.4.2. Caracterización de los polvos de partida.

a) Se llevo acabo en el Microscopio electrónico de barrido para obtener la morfología y la composición elemental semicuantitativa. b) La distribución de tamaño de partícula se realizo en el analizador de tamaño de partícula por difracción láser.

3.4.3. Composición de los compactos.

Se fabricaron compactos de Al-XSi con las siguientes proporciones 70/30, 50/50 y 30/70.

3.4.4. Compactos en verde (sin sinterizar).

Los compactos en verde (sin sinterizar) fueron sometidos a pruebas de resistencia en la maquina universal por compresión este tipo de ensayo se realiza cuando se coloca la pieza en una prensa, sobre la que se ejerce sucesiva presión hasta que se rompe. Su resistencia a compresión se calcula con la división entre la fuerza ejercida y la superficie sobre la que se ha aplicado. También se hicieron metalografías para observar la morfología y tamaño de los granos de Al-XSi, en el microscopio óptico de reflexión. El análisis DSC/DTA se realizo en el analizador termogravimétrico, con aislamiento térmico, el cual registra los cambios de peso de una muestra en el rango de los microgramos y un detector de temperatura.

3.4.5 Selección de polvos y de las condiciones de sinterización.

En el MEB se analizo la microestructura, composición y homogeneidad química de los blancos sinterizados utilizando electrones secundarios, para la microestructura, electrones retrodispersados, para la composición y para el caso de homogeneidad se realizaron mapeos.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN.

En este capítulo se presentan y analizan los resultados obtenidos del desarrollo experimental de este trabajo. Se ha subdividido en tres apartados:

- 4.1 Caracterización de los polvos de partida (aluminio y silicio).
- 4.2 Obtención y Caracterización de los compactos de Al-Si en verde (blancos sin sinterizar).
- 4.3. Sinterización y Caracterización de los blancos de Al-Si.

4.1. Caracterización de los polvos de partida.

En este apartado se muestran las características más relevantes de los polvos de aluminio y silicio empleados para la obtención de los blancos. Fueron evaluados dos tipos de aluminio comercial, tal como se presentó en el capítulo 3 de esta tesis, que se han denominado Al-A y Al-B así como dos tipos de silicio comercial, denominados del mismo modo Si-A y Si-B. Las características obtenidas se presentan a continuación:

4.1.1. Composición Química.

Inicialmente, se analizó cuantitativamente mediante Plasma Acoplado Inductivamente (ICP) la composición química de cada uno de los polvos empleados. Los resultados se muestran en la Tabla IX. Los valores obtenidos muestran una mayor pureza para los polvos denominados Al-A y Si-B. Cabe destacar los porcentajes de oxígeno para el Al-B y el Si-A asociados al menor tamaño de partícula (mayor área superficial) de los respectivos polvos.

Tabla IX. Análisis químico de los polvos de partida (porcentajes en peso).

	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	O
Al-A	98.54	0.48	0.35	0.17	0.09	0.12	0.25
Al-B	98.08	0.68	0.35	0.21	0.14	0.13	0.41
Si-A	0.55	97.69	0.08	0.15	0.09	0.02	1.42
Si-B	0.48	98.91	0.07	0.11	0.07	0.09	0.27

También se realizó un análisis químico semicuantitativo mediante EDS (MEB), con el fin de evaluar la presencia de óxidos o hidróxidos superficiales, que podrían interferir con el proceso de sinterización, dificultando la difusión atómica a través de la capa de óxidos y/o hidróxidos.

El análisis se realizó en las zonas marcadas en la Figura 4.1. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla X, en los cuales se detecta la presencia de oxígeno, especialmente en las zonas superficiales de las partículas (Zona 1).

Lo anterior será determinante en la selección de las condiciones de sinterización, de tal manera que se promueva el proceso de reducción de los óxidos/hidróxidos superficiales.

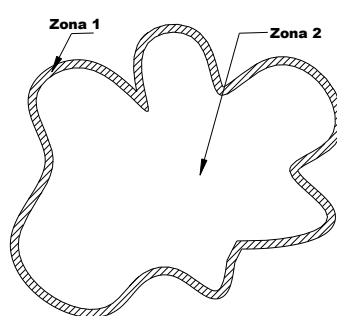
**Fig. 4.1.** Zonas de análisis por EDS de las partículas de cada uno de los polvos.

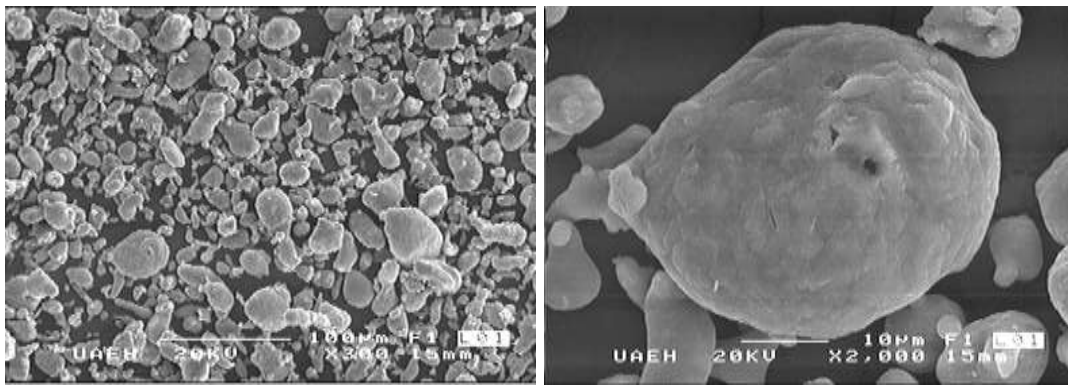
Tabla X. Porcentaje de oxígeno obtenido mediante EDS (porcentajes en peso).

	Zona 1	Zona 2
Al-A	2.98	0.16
Al-B	4.67	0.28
Si-A	12.89	1.85
Si-B	1.05	0.12

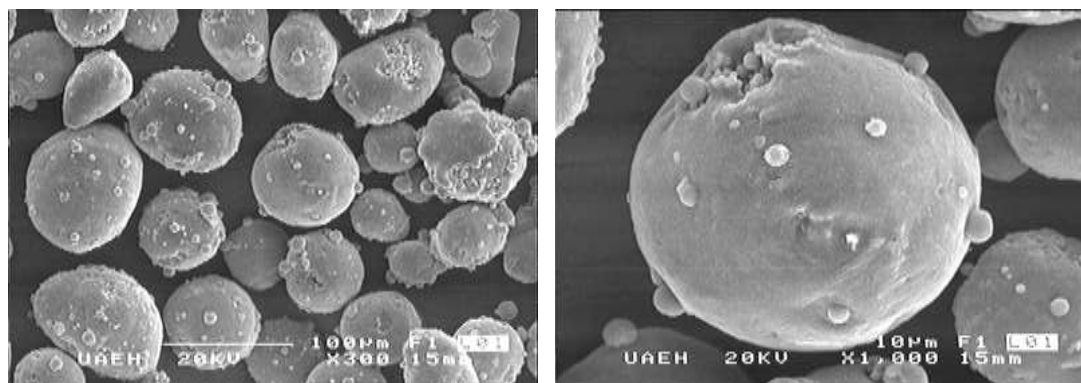
4.1.2. Morfología

En las Figuras 4.2a-d, se presentan micrografías obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) donde se puede apreciar la diferente morfología de los polvos empleados. Se observa que en el polvo de aluminio, para ambos casos, se tienen partículas con forma esferoidal, asociadas a la técnica de obtención mediante un proceso de atomización con gas.

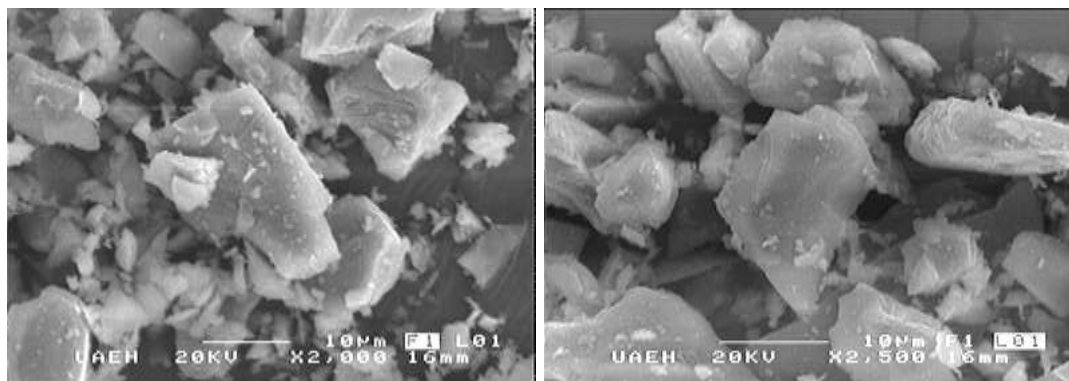
Por el contrario, las partículas de silicio presentan una morfología angular, asociado a la gran fragilidad del mismo, debido a que se obtienen por métodos químicos seguido de molienda mecánica.



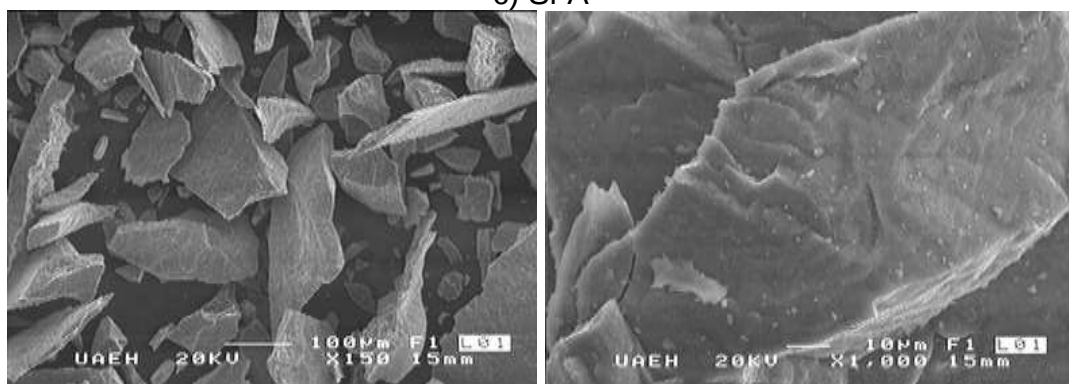
a) Al-A



b) Al-B



c) Si-A



d) Si-B

Fig. 4.2. Morfología de las partículas de los polvos de partida: (a) polvo de Al-A, (b) polvo de Al-B, (c) polvo de Si-A y (d) polvo de Si-B.

4.1.3. Estructura cristalina.

Se determinó mediante difracción de R-X la estructura cristalina que presentan los polvos de partida. Se muestran en la Figura 4.3 los patrones de difracción obtenidos para el Al y Si (sólo se presenta un difractograma para cada elemento debido a que son idénticos para ambos polvos de cada elemento).

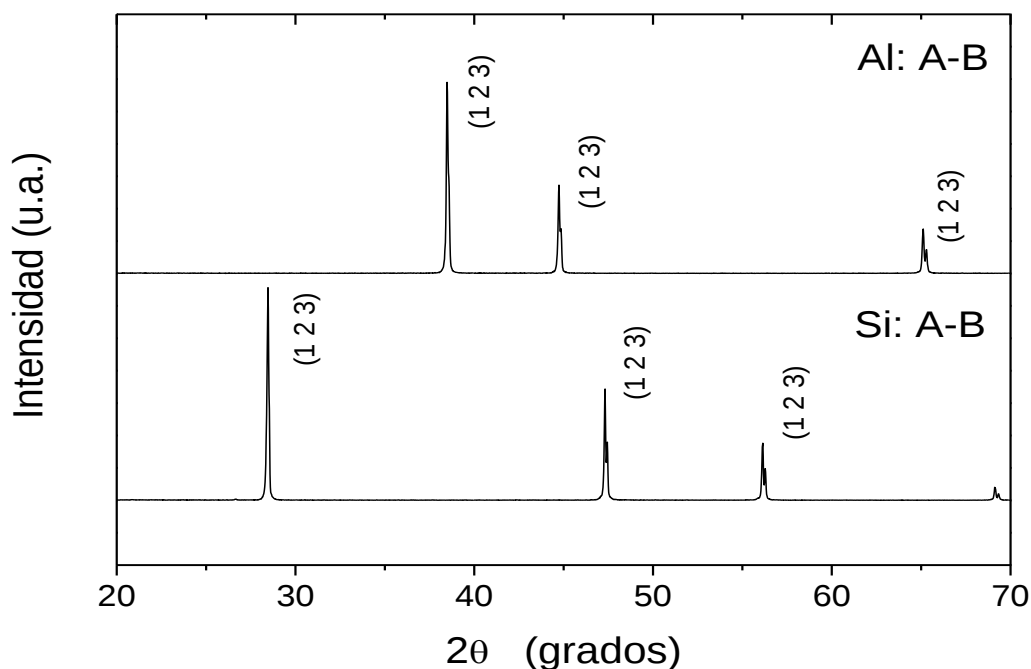


Fig. 4.3. Patrones de difracción de los polvos de partida, (PDF Card 17901 Si, PDF Card 14787 Al).

En concordancia con los resultados obtenidos anteriormente, en los patrones de difracción de la Figura 4.3 se observa que los polvos empleados tienen purezas apropiadas (o al menos tienen impurezas inferiores al 2.5 % en peso, no detectables mediante esta técnica) y a su vez presentan la estructura cristalina típica del Al y del Si cúbica centrada en las caras (fcc por sus siglas en ingles).

4.1.4. Distribución de tamaños de partícula.

Se muestra en las Figura 4.4 y 4.5, la distribución de los tamaños de partícula que presentan los polvos de partida estudiados. El Al-A presenta una distribución de tamaños de partícula entre 5 y 250 μm con un tamaño medio de partícula $D_{50} \approx 40 \mu\text{m}$.

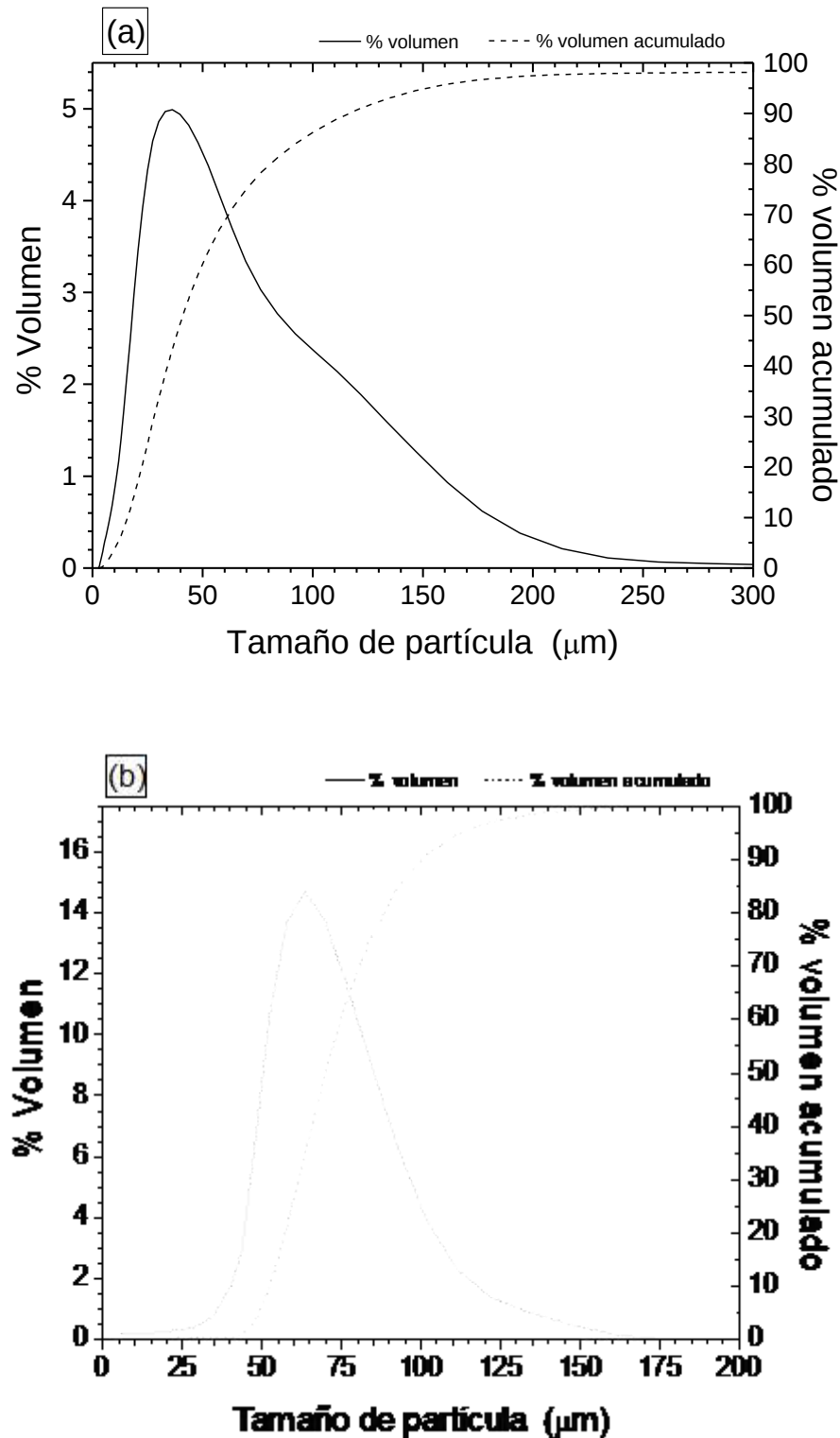


Fig. 4.4. Distribución de tamaños de partícula de los polvos: (a) Al-A y (b) Al-B.

El Al-B tiene una distribución de tamaños de partícula entre 10 y 175 μm y un tamaño medio de partícula $D_{50} \approx 70 \mu\text{m}$.

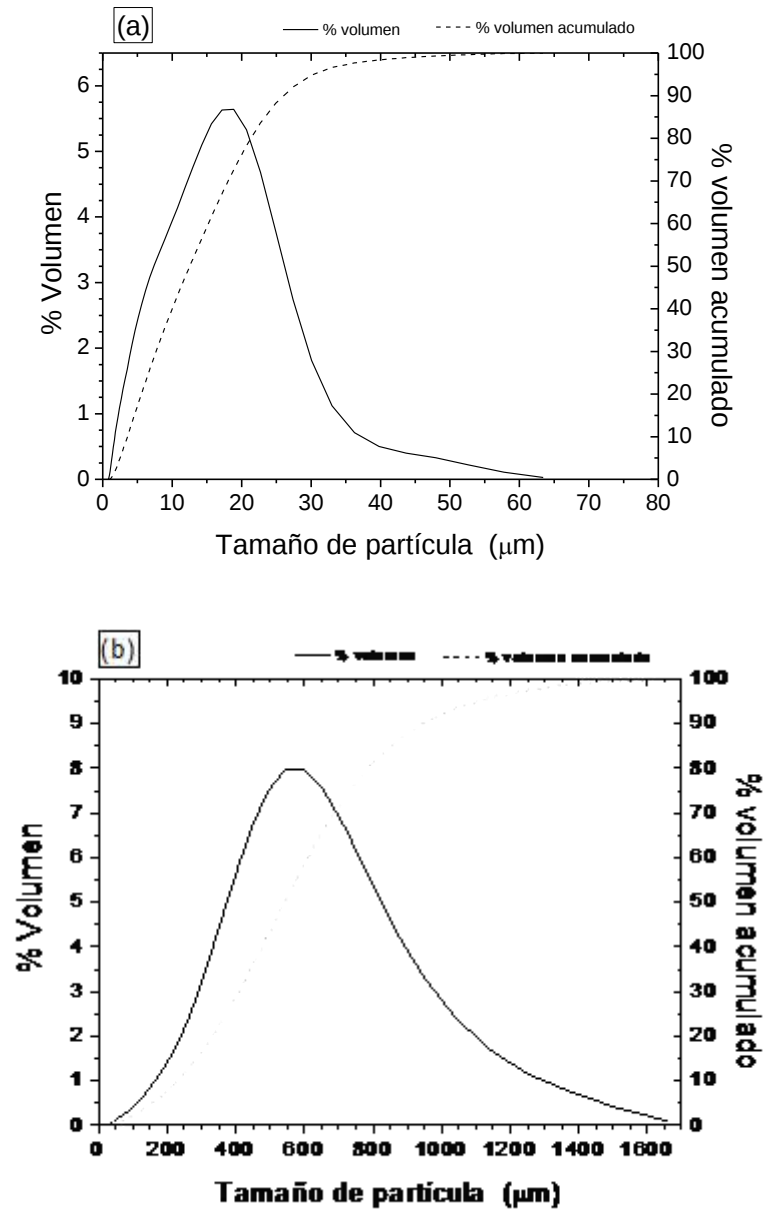


Fig. 4.5. Distribución de tamaños de partícula de los polvos: (a) Si-A y (b) Si-B.

El Si-A tiene una distribución de tamaños de partícula entre 1 y 60 micrómetros con un tamaño medio de partícula $D_{50} \approx 13 \mu\text{m}$; por otro lado el polvo Si-B tiene un rango de tamaños entre 20 y 1600 μm con un tamaño medio de partícula de $D_{50} \approx 550 \mu\text{m}$.

4.1.5. Microestructura.

Para finalizar con la caracterización de los polvos de partida, se llevó a cabo un análisis metalográfico mediante microscopía óptica, las micrografías obtenidas se muestran en la Figura 4.6.

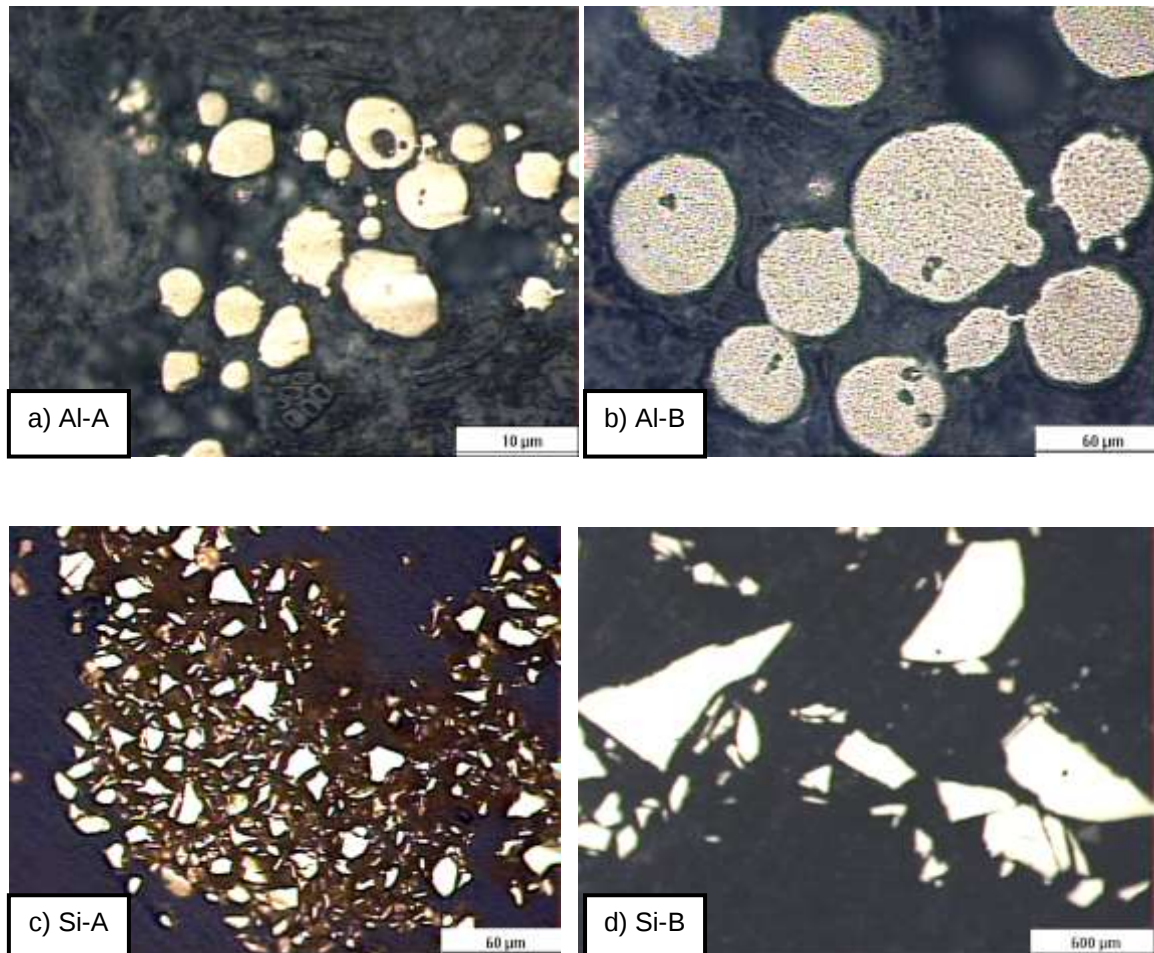


Fig. 4.6. Microestructura de los polvos de partida obtenidas mediante microscopía óptica: (a) polvo de Al A, (b) polvo de Al B, (c) polvo de Si A y (d) polvo de Si B.

Para los casos del aluminio A y B se observa una sola fase α adicionalmente es notorio, en el caso del aluminio B, la formación de dendritas asociado al proceso de solidificación de las gotas de aluminio durante el proceso de atomización. En los casos del Silicio A y B se tiene una sola fase en ambos casos, diferenciándose solamente por el tamaño de partícula.

Una vez caracterizados los polvos, se realizaron mezclas correspondientes a 12 composiciones posibles entre los 4 polvos de Al (A y B) y Si (A y B), las cuales se muestran en la tabla XI.

Tabla XI. Mezclas o combinaciones entre los 4 polvos de Al y Si. (Valores expresados como porcentaje en peso)

Al(A)/Si(A)	70/30	50/50	30/70
Al(A)/Si(B)	70/30	50/50	30/70
Al(B)/Si(A)	70/30	50/50	30/70
Al(B)/Si(B)	70/30	50/50	30/70

4.2. Obtención y Caracterización de los compactos de Al-XSi en verde (blancos sin sinterizar).

Se presentan en este apartado los resultados referentes a la obtención y caracterización de compactos de polvos de Al-XSi, premezclados en un molino de alta energía SPEX 8000D durante 5 minutos y posteriormente compactados en una prensa hidráulica, con aplicación uniaxial de la carga, a una presión de 800 MPa, modificando únicamente la proporción de elementos adicionados (Al-Si, 70/30, 50/50 y 30/70) y el tipo de Al y Si, de acuerdo a las mezclas (combinaciones) mostradas en la Tabla XI.

Este análisis se realizó con el fin de seleccionar la mejor combinación de polvos de Al-XSi, acorde con la aplicación final de los compactos que es como blancos para la deposición de SiAlON mediante pulverización catódica en alto vacío Sputtering y adicionalmente reducir el número de experimentos, a los que se han de sumar las posibles modificaciones en los parámetros de sinterización, tal como se verá en el apartado 4.3.

La caracterización de los compactos en verde se efectuó exclusivamente sobre tres aspectos; resistencia en verde, densidad (o porosidad) y análisis térmico.

4.2.1. Resistencia en verde.

Éste fue el parámetro de mayor relevancia para una correcta selección de la mezcla de polvos, debido a que para la aplicación como Blanco o aportador de material, los compactos de Aluminio-Silicio deben obtenerse a partir de una mezcla de polvos que ofrezca una adecuada resistencia en verde, para que sea manejable y no se fracture al maniobrar con él, aunado a lo anterior, para realizar los recubrimientos mediante pulverización catódica en alto vacío sputtering es necesario tener alta conductividad eléctrica, lo cual se puede conseguir únicamente obteniendo compactos con gran continuidad física, es decir deben poseer buena resistencia mecánica y baja porosidad. Aspecto decisivo a la hora de seleccionar los polvos.

En la Figura 4.7 se muestran las macrofotos de los compactos obtenidos con las mezclas mas representativas, todos fueron prensados en las mismas condiciones (800 MPa uniaxialmente a temperatura ambiente).

Las macrofotos muestran que hay tres tipos de comportamientos, aquellas mezclas de polvos con baja resistencia mecánica, lo cual imposibilita conseguir un compacto completo durante el prensado, las mezclas en las que, bajo las mismas condiciones de prensado, el compacto en verde se encuentra perfectamente prensado y no ha sufrido ninguna ruptura y finalmente, unas mezclas que presentan un comportamiento intermedio, donde la resistencia en verde es regular y al realizar la extracción sufren pequeñas roturas en las zonas externas del compacto.

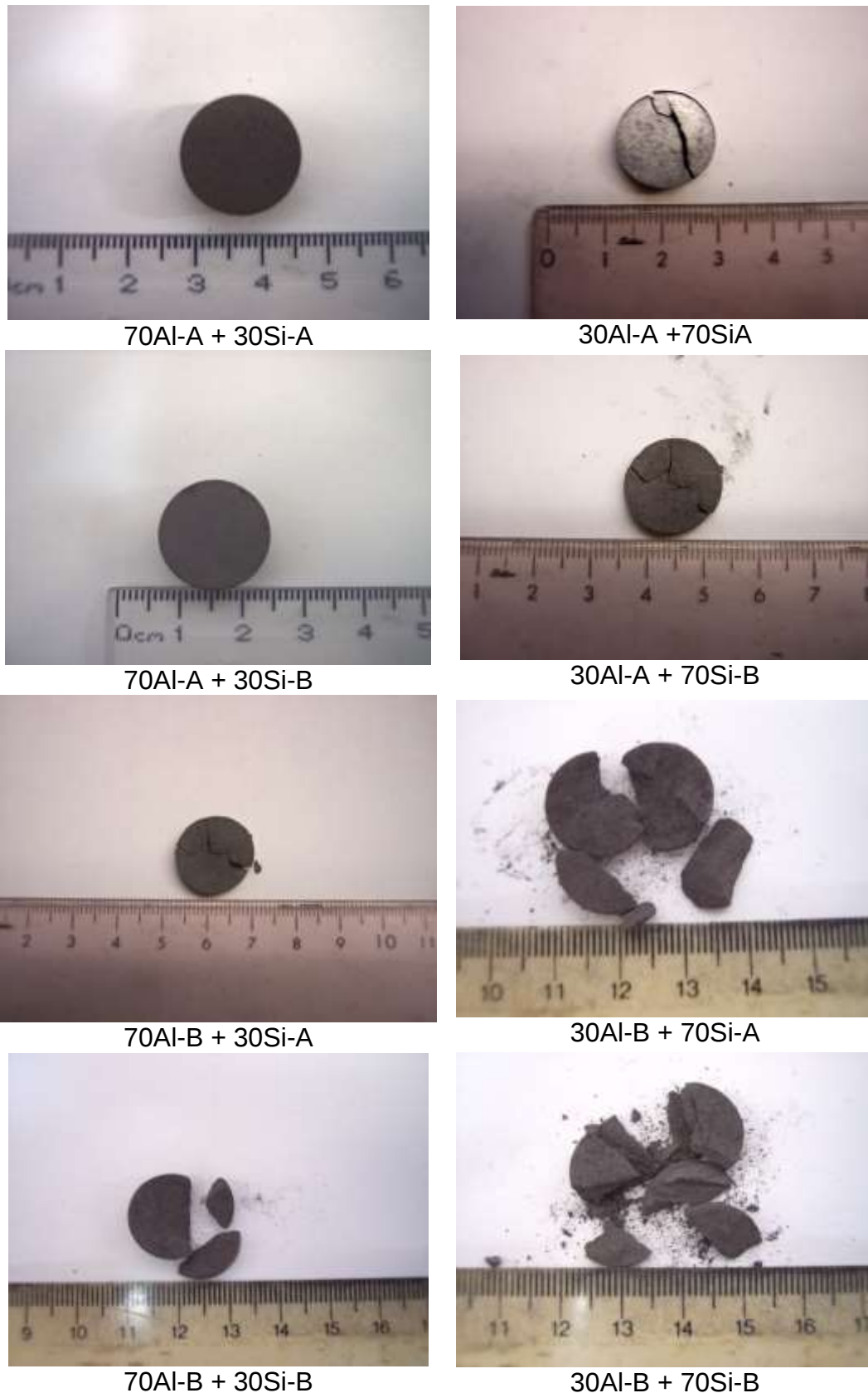


Fig.4.7. Macrofotos de compactos en verde obtenidos a partir de mezclas de polvos de Al y Si, en diferentes proporciones y tipos de polvos de partida.

Del análisis de las imágenes mostradas en la Figura 4.7, se puede deducir que los compactos con elevadas proporciones de Si, 50 o 70 %, independientemente del tipo de polvo empleado presentan menor resistencia mecánica y ruptura de los Blancos, lo cual se atribuye a la gran fragilidad del Si, que al ser compactado no sufre deformación plástica y provoca que no se produzcan zonas de unión física entre las partículas de Si.

Adicionalmente, las mezclas con polvos de aluminio tipo B, también presentan roturas durante el proceso de prensado, lo que es posible relacionar con el alto porcentaje de oxígeno y que da por resultado una mayor proporción superficial de óxido e hidróxido, que dificulta la unión mecánica entre partículas.

Se presenta en la Tabla XII un resumen de los resultados cualitativos respecto al comportamiento de la mezcla frente al prensado, referido específicamente al efecto de la compactación sobre el Blanco final obtenido.

Tabla XII. Evaluación cualitativa de los compactos en verde (sin sinterizar).

	70/30 (% peso)	50/50 (% peso)	30/70 (% peso)
Al(A)/Si(A)	sin daños	sin daños	grietas pequeñas
Al(A)/Si(B)	sin daños	grietas	grietas pequeñas
Al(B)/Si(A)	grietas pequeñas	rotura	rotura
Al(B)/Si(B)	rotura	rotura	rotura

Con el fin de cuantificar la resistencia mecánica de los compactos en verde, se realizó un ensayo a compresión de los mismos, obteniendo los resultados mostrados en la Tabla XIII, correspondientes al esfuerzo máximo $\sigma_{\max}$

Tabla XIII. Resistencia a la compresión (cuantitativa).

Composición	$\sigma_{\max}$ (MPa)		
	70/30 (% peso)	50/50 (% peso)	30/70 (% peso)
Al(A)/Si(A)	258	220	179
Al(A)/Si(B)	210	98	72
Al(B)/Si(A)	114	*	*
Al(B)/Si(B)	*	*	*

* Los compactos estaban rotos y no se pudo realizar el ensayo

Los resultados mostrados en la Tabla XIII, permiten confirmar las conclusiones extraídas del análisis cualitativo del aspecto de los compactos prensados y a su vez, permiten de una manera más acertada, establecer cuál es la combinación de polvos con mayor resistencia en verde y que se seleccionará como la más adecuada como blanco, que es la Aluminio tipo A + Silicio tipo A.

Adicionalmente, se aprecia que la mezcla con mayor contenido en Al, presenta la mayor resistencia en verde, a pesar de lo cual, se estudiaron las tres proporciones, debido a que el propósito es obtener tres blancos de composiciones 70/30, 50/50 y 30/70, para que en futuros estudios, se pueda relacionar la composición del blanco con la composición de la película obtenida.

4.2.2. Densidad y Porosidad.

Los compactos obtenidos a partir de los polvos seleccionados Al(A) y Si(A), considerando las tres composiciones: 70/30, 50/50 y, 30/70 se caracterizaron, obteniendo la densidad y porosidad, mediante la aplicación del principio de Arquímedes. Los resultados se presentan en la Tabla XIV.

Tabla XIV. Densidad y porosidad de los elementos y compactos.

	Al (A) puro	Si (A) puro	70/30 (% peso)	50/50 (% peso)	30/70 (% peso)
densidad (g/cm ³)	2.7	2.33	2.46	2.35	2.26
porosidad (%)	0	0	4.5	5.88	7.12
P _{max} (g/cm ³)	2.7	2.33	2.577	2.50	2.42
Densidad (%)	100	100	95.45	94	93.38

Como se puede observar, la densidad de los compactos se encuentra en el rango de 2.26 hasta 2.46 g/cm³, debido a su diferente composición. También es interesante comparar la porosidad, porque se calcula con referencia a la densidad del material de cada una de las mezclas sin poros, y por lo tanto ofrece una idea de que tanto se ha logrado acercar durante la compactación a la densidad del mismo material macizo. De este modo la densidad queda expresada en el rango del 93.38 hasta el 95.45%, considerándola aceptable respecto a piezas metálicas que se fabrican para el sector automotriz.

4.2.3. Análisis térmico.

Una vez establecida la mezcla mas adecuada desde el punto de vista de su resistencia mecánica, se han de determinar los parámetros de sinterización mas adecuados para las diferentes mezclas (proporciones de Al/Si). La selección de los parámetros de sinterización es especialmente compleja en este sistema, debido a que esta combinación de metales es muy particular por los siguientes aspectos:

1. Los elementos estudiados, Al y Si, poseen temperaturas de fusión muy diferentes, 660 y 1414 °C para el Al y Si respectivamente.
2. Al y Si son elementos completamente insolubles en estado sólido de acuerdo a las reglas de Humme-Rothery ^[24], por lo que no es esperable promover la difusión en estado sólido para la formación de una solución

sólida, sólo habrá difusión hasta saturar las fases de Al y Si puras. Lo anterior se puede observar en su diagrama de equilibrio mostrado en la Figura 4.8. La fase α rica en Al, sólo es capaz de solubilizar un máximo de 1.6% en peso de Si a 577°C y la fase β rica en Si no acepta ningún átomo de Al en su red.

- Al y Si son elementos muy reductores (tienen una elevada tendencia a oxidarse), formando una capa superficial de óxidos e hidróxidos que dificultan la difusión atómica. La presencia de esta capa se determinó en la caracterización de los polvos.

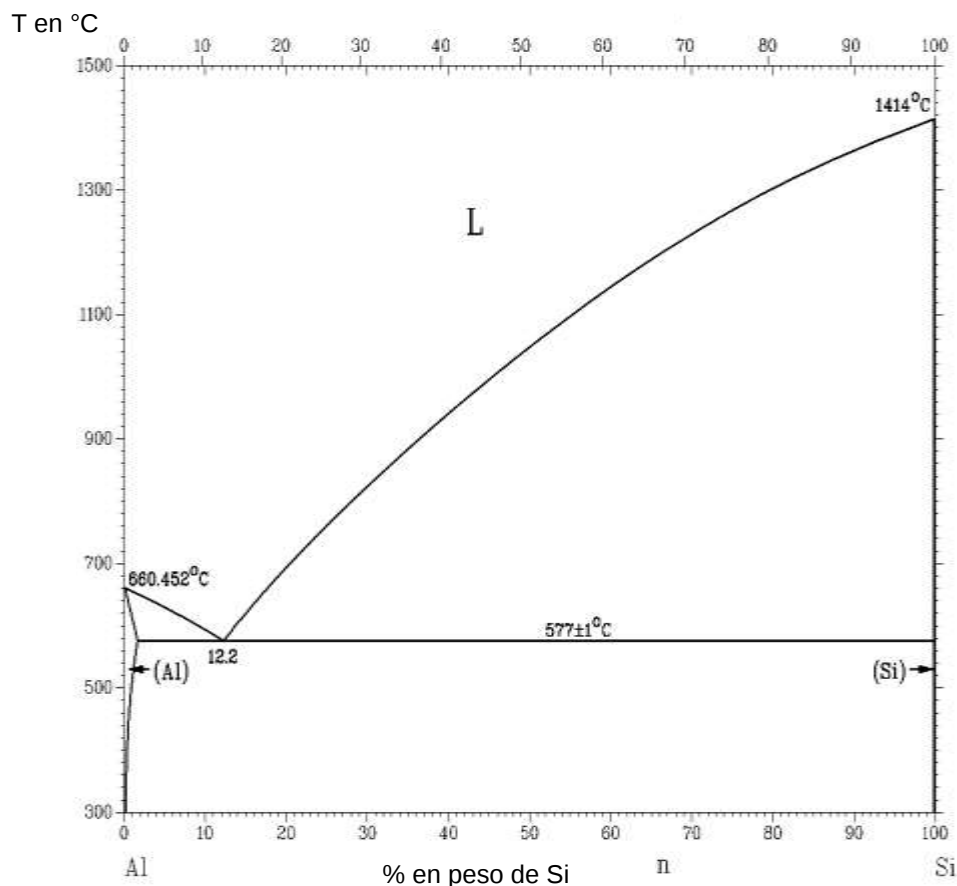


Fig. 4.8. Diagrama de equilibrio Al-Si.

Por lo anteriormente descrito se decidió realizar análisis térmico de los posibles eventos que pueden presentarse durante el proceso de sinterización; determinar los cambios estructurales y establecer la temperatura de sinterización de cada sistema particular Al-Si. Se realizaron análisis térmicos en DSC y TG/DTA de

mezclas de polvos de Al-A y Si-A, en las proporciones adecuadas para cada sistema. Se emplearon ambos equipos con el fin de abarcar un rango de temperatura más amplio (T_{amb} -1000°C). Se muestran los resultados obtenidos en las Figuras 4.9 a 4.11.

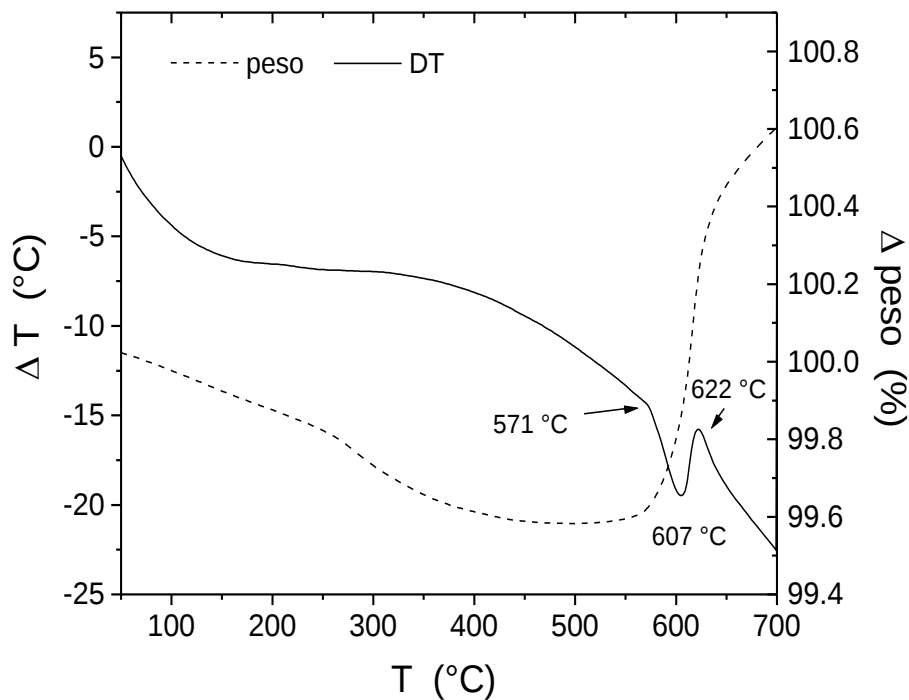


Fig. 4.9. Análisis térmico mediante SDTA de compactos en verde 70Al-30Si.

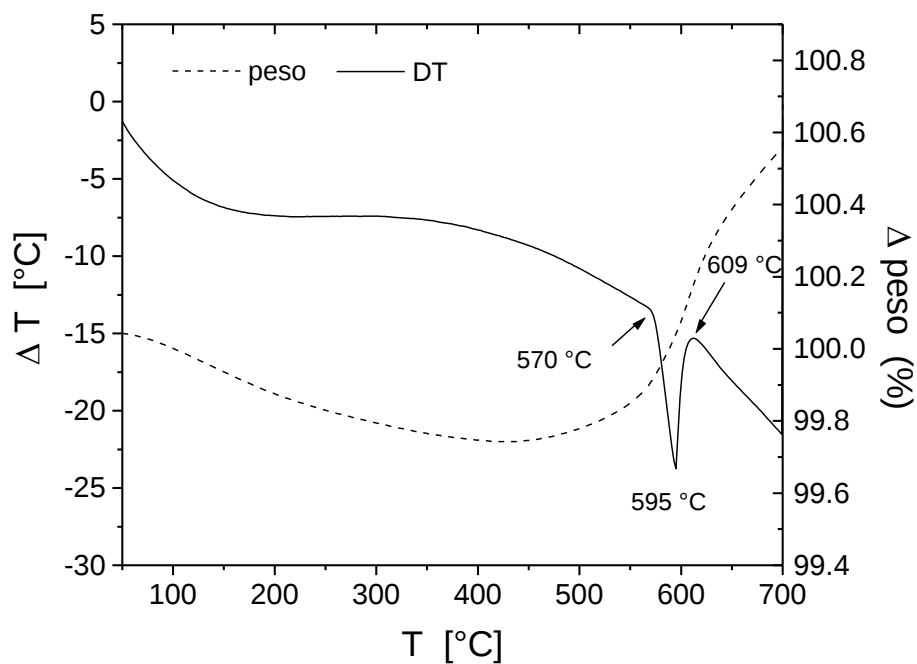


Fig. 4.10. Análisis térmico mediante SDTA de compactos en verde 50Al-50Si.

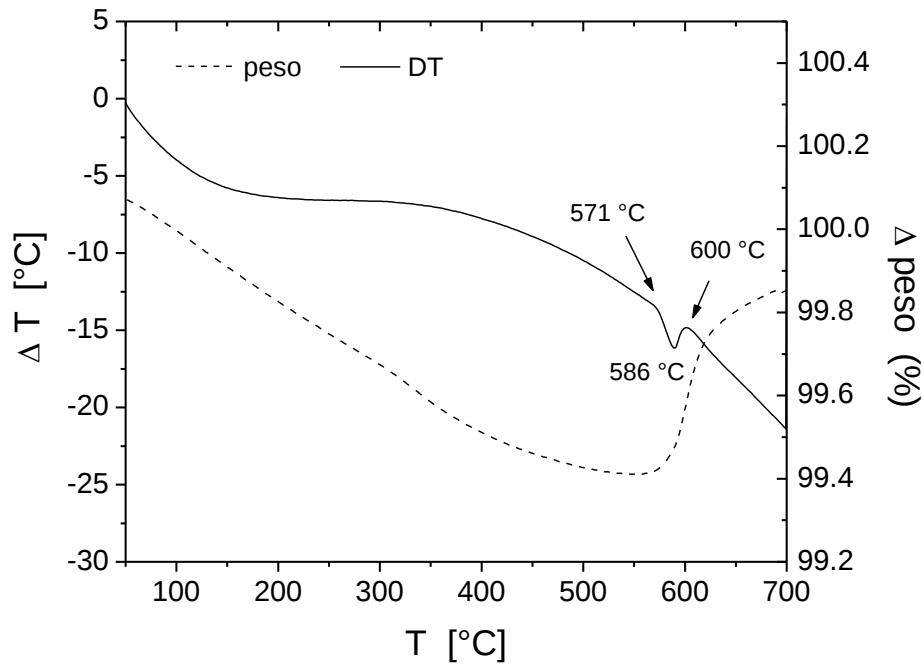


Fig. 4.11. Análisis térmico mediante SDTA de compactos en verde 30Al-70Si.

En todas las curvas de análisis térmico se observa el mismo comportamiento: en la zona entre los 100 a los 180 °C donde se observa un valle en la curva ΔT que coincide con una disminución en peso, asociado al proceso de pérdida de agua. Adicionalmente, la curva térmica se mantiene hasta aproximadamente 400 °C y en ese momento se detecta una leve inclinación hacia el comportamiento endotérmico, pero que no se puede considerar un pico, lo anterior es posiblemente debido a la interacción entre el Al y el Si (proceso de difusión en estado sólido entre los dos elementos), pero como son dos elementos insolubles no propician la creación de una nueva fase o a la pérdida de agua cristalina.

Es a partir de 571°C cuando aparece claramente un pico endotérmico asociado a un proceso de fusión. La presencia de este pico a 571°C, por debajo de la temperatura de fusión del Al (660°C), confirma lo que se comentaba en el párrafo anterior, según el cual se estaba produciendo un proceso difusivo de Si en Al hasta llegar a la composición del eutéctico, temperatura a la cual aparece el pico endotérmico en la curva de análisis térmico.

Este pico coincide con un incremento en peso, posiblemente debido a un proceso de oxidación al incrementar la temperatura.

Las tres composiciones presentan el mismo comportamiento, únicamente se observa que al incrementar la proporción de Si disminuye la temperatura de fusión debido a la formación del eutéctico mencionado con anterioridad, pues al haber mas Si es mas probable la difusión en la matriz de Al, el cual en condiciones de equilibrio se encuentra en 12.2% en peso de Si Figura 4.8. Diagrama de equilibrio.

4.3. Sinterización y Caracterización de los blancos de Al-XSi.

Del análisis de los resultados obtenidos, se concluyó que la mejor combinación de polvos es la Al-A-Si-A, es por ello que en el estudio de la sinterización, sólo se consideraron los resultados asociados a esta mezcla de polvos, modificando únicamente la proporción de ambos.

De acuerdo con antecedentes teóricos [25], se propone que la sinterización se realice a una temperatura similar a $\frac{3}{4}$ de la temperatura de fusión de la mezcla de elementos (aleación) que constituyen a la pieza, bajo esta premisa en la Tabla XV se muestran las temperaturas “ideales” a las que debería de realizarse la sinterización de las mezclas de los polvos Al-A y Si-A.

Tabla XV. Temperaturas ideales de fusión de las mezclas Al-A y Si-A.

	70/30 (% peso)	50/50 (% peso)	30/70 (% peso)
$T_f (^{\circ}\text{C})$	801	1052	1254
$T_{\text{sint}} (^{\circ}\text{C})$	600.75	789	940.5

Es evidente que al no tratarse de una aleación Al-XSi, sino de una mezcla heterogénea de polvos con temperaturas de fusión muy dispares, Aluminio 660 °C y Silicio 1414 °C, al sinterizar a temperaturas superiores a 577°C se va a promover la aparición de una fase líquida (fundida), correspondiente al eutéctico del diagrama de equilibrio Al-Si, esta situación producirá fuertes cambios dimensionales de los blancos así como la aparición de gotas ricas en aluminio y una gran heterogeneidad en la distribución de los elementos que constituyen al blanco. La sinterización: es un proceso difusivo por lo que el flujo de átomos

depende del tiempo y temperatura. A temperaturas bajas el proceso de difusión atómica será lento, por lo tanto se formara poca unión entre partículas de polvo y será más baja su resistencia mecánica y eléctrica. Como se comento en apartados anteriores para poder emplear los compactos como blancos de pulverización catódica de alto vacío (sputtering), estos han de tener resistencia mecánica para su manipulación y conductividad eléctrica para poder ser depositados

Adicionalmente, para favorecer y proteger del aire durante el proceso de sinterización se decidió realizarlo en una atmósfera reductora, específicamente usando una mezcla comercial de H_2-N_2 , con el fin de reducir la capa superficial de las partículas de polvo, tanto de Al como Si ^[26], la cual se demostró que se encontraba en los polvos de partida (capítulo 4.1).

Con base en lo anterior, las condiciones en las cuales se llevó a cabo la sinterización de todos los compactos fueron: atmósfera $80H_2-20N_2$, en un horno de tubo con valores de temperatura de 480, 520 y 550 °C (se seleccionaron arbitrariamente buscando emplear la temperatura mas bajo posible para el ahorro de energía) durante 60 y 180 minutos de sinterización.

Para el estudio de la sinterización, se emplearon compactos cilíndricos de 16.5 mm de diámetro y 5.6 mm de espesor éstos últimos son los que se emplean como blancos.

Los compactos sinterizados se caracterizaron considerando cuatro aspectos básicos para su empleo como blancos para generar películas mediante la técnica DC-Sputtering:

- Análisis macroscópico (dimensiones y geometría).
- Análisis químico (distribución de los componentes en el compacto).
- Análisis metalográfico (distribución de fases en el compacto).

4.3.1 Análisis macroscópico.

El análisis macroscópico de los compactos se realizó considerando los aspectos de mayor relevancia para su aplicación como blancos, se debe recordar (del capítulo teórico) que este compacto se utilizará como blanco en un equipo de

pulverización catódica en alto vacío (Sputtering), éstos equipos únicamente pueden emplear blancos de dimensiones determinadas, si no cumple el requisito es necesario volver a fabricar el blanco. Es por ello que se evaluó el cambio dimensional asociado al proceso de sinterización a las diferentes temperaturas y tiempos. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla XVI.

Tabla XVI. Cambios de dimensiones de los sinterizados.

Al-A/Si-A % en peso	Δ Diámetro (mm)		
	T _S =480°C	T _S =520°C	T _S =550°C
70/30	0.01	0.03	0.04
50/50	-0.01	0.02	0.03
30/70	0.05	0.07	0.09

Δ Diámetro= Diámetro final menos diámetro inicial

Al-A/Si-A % en peso	Δ Altura (mm)		
	T _S =480°C	T _S =520°C	T _S =550°C
70/30	0.01	0.04	0.05
50/50	-0.02	0.03	0.04
30/70	0.03	0.05	0.07

Δ Altura= Altura final menos altura inicial

Tal como se puede observar en la tabla anterior, no se producen cambios dimensionales significativos, existen ligeras variaciones de centésimas de milímetro. En general la tendencia es dilatarse cuanto más alta es la temperatura de sinterización y mas alto el contenido de silicio, a pesar de lo anterior éstas variaciones no afectan sobre la funcionalidad del sinterizado ya que la zona donde se coloca el blanco permite una tolerancia de ± 0.3 mm.

Con el fin de ilustrar lo anterior, se muestran imágenes macroscópicas de compactos sinterizados a diferentes temperaturas, para el sistema 70/30 sinterizado durante 180 minutos, los cambios dimensionales son prácticamente imperceptibles por otro lado no se aprecian distorsiones en la geometría.



a) $T_s=480\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $t=180\text{ min.}$



b) $T_s=520\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $t=180\text{ min.}$



c) $T_s=550\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $t=180\text{ min.}$

Fig. 4.12. Macrofotos de compactos de 70/30, Al-A/Si-A, sinterizados durante 180 min. A diferentes temperaturas: (a) $480\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $520\text{ }^{\circ}\text{C}$ y (c) $550\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A pesar de no poder observarlo en las imágenes de la Figura 4.12, se constató físicamente que las probetas o compactos sinterizados a 480 °C tienen baja resistencia mecánica, hasta el punto en que se llegaban a deshacer durante la manipulación durante su caracterización.

Lo anterior permitió concluir que ésta temperatura de sinterización no era la adecuada para la obtención de los blancos, así que el estudio químico y metalográfico se enfocó sobre los compactos sinterizados a temperaturas superiores es decir las de 520 y 550°C, por no presentar el problema de resistencia mecánica durante su manejo.

4.3.2 Análisis metalográfico (distribución de fases en el compacto).

En las Figuras 4.13 y 4.14 se presentan las metalografías de los compactos de composición Al-XSi sinterizados a 520 y 550°C durante 180 minutos respectivamente.

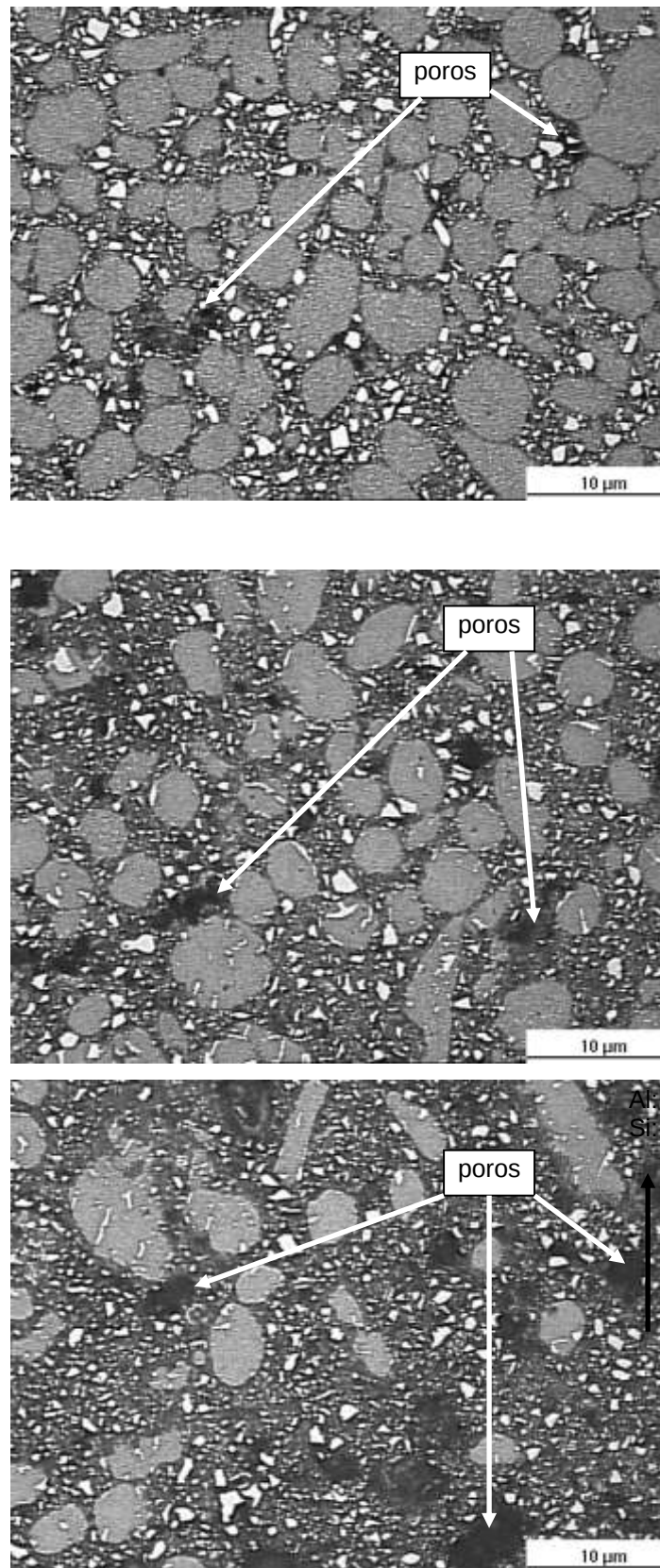


Fig. 4.13. Microestructura de compactos sinterizados a 520°C durante 180 min., a diferentes proporciones de Si (a) Al-30Si, (b) Al-50Si y (c) Al-70Si. Microscopía óptica (sin ataque)

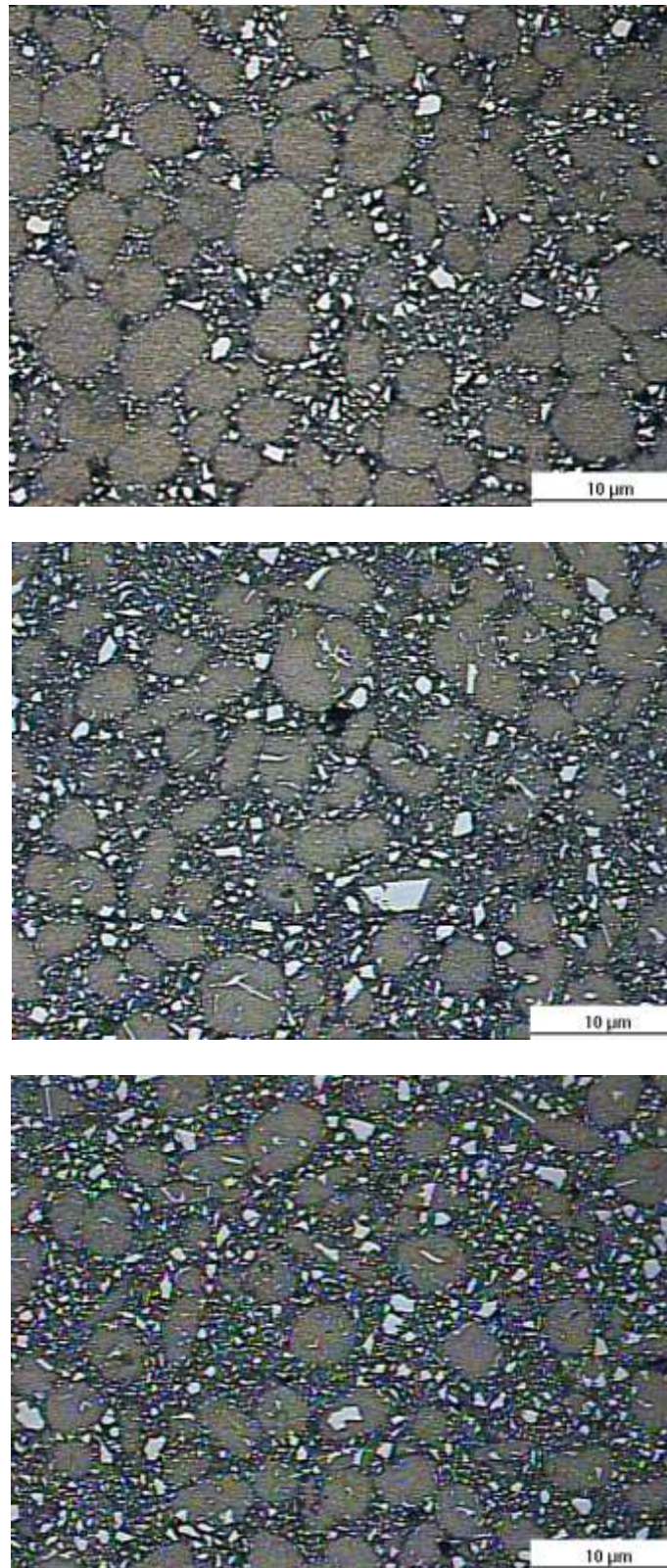


Fig. 4.14. Microestructura de compactos sinterizados a 550°C durante 180 min., a diferentes proporciones de Si (a) Al-30Si, (b) Al-50Si y (c) Al-70Si. Microscopía óptica (sin ataque).

De la observación de las figuras 4.13 y 4.14 se puede concluir que las fases presentes en los sustratos son mezclas de Al-XSi, siendo una fase rica en Al, con bajas proporciones de Si, dado que esta fase tiene un límite de solubilidad de Si del orden del 2.1% en peso a 577°C y del 1% a temperatura ambiente.

A 520°C de sinterización, al incrementar la proporción de Si, incrementa la porosidad del compacto, debido a que a esta temperatura el Si no es capaz de sinterizarse (fomentar uniones entre partículas Si-Si), mientras que el Al sí lo hace, ya que esta temperatura está cercana a su punto de fusión.

Del análisis comparativo de las figuras, se puede extraer que al incrementar la temperatura de sinterización disminuye la porosidad y mejora la homogeneidad en la distribución de las fases, especialmente cuando incrementa la proporción de silicio.

Adicionalmente al estudio metalográfico, se determinó mediante el empleo de microscopia por dispersión de energía (EDS) la composición química de cada una de las fases que se apreciaban en la metalografía, los resultados revelan que las fases presentes en cada una de los compactos son las mismas, lo que cambia es la proporción de cada uno de las fases. Se presenta evidencia en las figuras 4.15 y 4.16 para las probetas de composición 50Al-50Si sinterizadas a 520 y 550°C respectivamente.

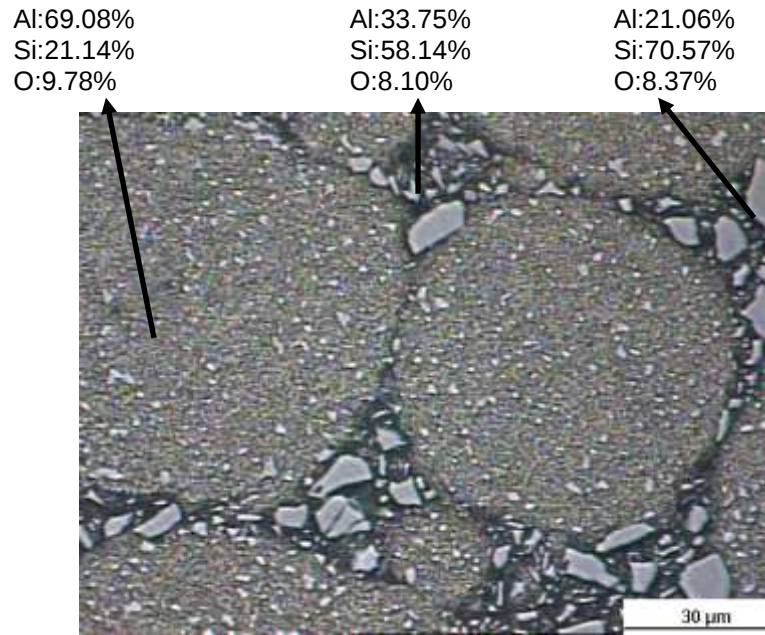


Fig. 4.15. Composición de las fases de compactos Al-50Si sinterizados a 520°C durante 180 min. (porcentajes obtenidos mediante EDS).

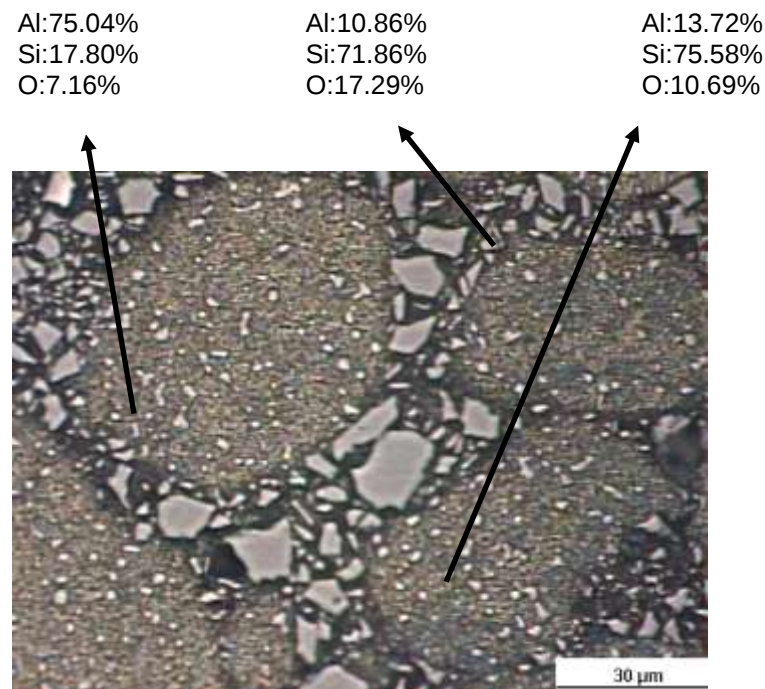


Fig. 4.16. Composición de las fases de compactos Al-50Si sinterizados a 550°C durante 180 min. (porcentajes obtenidos mediante EDS).

4.3.3 Análisis químico (distribución de los componentes en el compacto).

Con el fin de completar el estudio de la composición química de las fases y apreciar la homogeneidad química del sustrato (blanco), se realizó un mapeo de Al, Si y O. El análisis realizado para los compactos 50/50 sinterizados a 550 °C se muestra en la figura 4.16.

En estas imágenes se puede apreciar una distribución homogénea de los componentes (Al-Si-O) en el compacto.

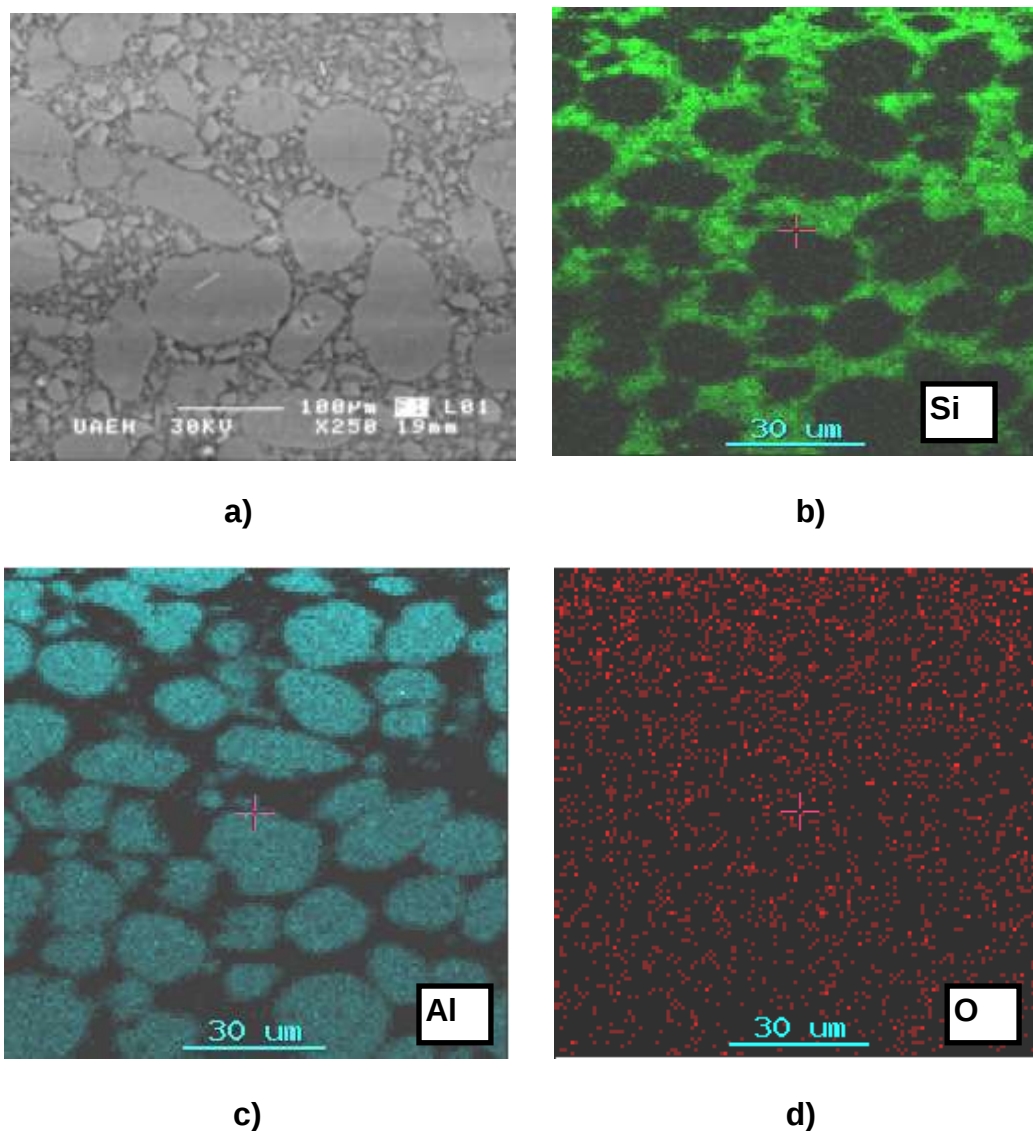


Fig. 4.17. Distribución de elementos en el compacto Al-50Si sinterizado a 550°C durante 180 min. a) Micrografía del compacto Al-XSi 50/50. b) Distribución de Si. c) Distribución de Al. d) Distribución de O (MEB).

CAPÍTULO IV

RESULTADOS: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN.

En este capítulo se presentan y analizan los resultados obtenidos del desarrollo experimental de este trabajo. Se ha subdividido en tres apartados:

- 4.1 Caracterización de los polvos de partida (aluminio y silicio).
- 4.2 Obtención y Caracterización de los compactos de Al-Si en verde (blancos sin sinterizar).
- 4.3. Sinterización y Caracterización de los blancos de Al-Si.

4.1. Caracterización de los polvos de partida.

En este apartado se muestran las características más relevantes de los polvos de aluminio y silicio empleados para la obtención de los blancos. Fueron evaluados dos tipos de aluminio comercial, tal como se presentó en el capítulo 3 de esta tesis, que se han denominado Al-A y Al-B así como dos tipos de silicio comercial, denominados del mismo modo Si-A y Si-B. Las características obtenidas se presentan a continuación:

4.1.1. Composición Química.

Inicialmente, se analizó cuantitativamente mediante Plasma Acoplado Inductivamente (ICP) la composición química de cada uno de los polvos empleados. Los resultados se muestran en la Tabla IX. Los valores obtenidos muestran una mayor pureza para los polvos denominados Al-A y Si-B. Cabe destacar los porcentajes de oxígeno para el Al-B y el Si-A asociados al menor tamaño de partícula (mayor área superficial) de los respectivos polvos.

Tabla IX. Análisis químico de los polvos de partida (porcentajes en peso).

	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	O
Al-A	98.54	0.48	0.35	0.17	0.09	0.12	0.25
Al-B	98.08	0.68	0.35	0.21	0.14	0.13	0.41
Si-A	0.55	97.69	0.08	0.15	0.09	0.02	1.42
Si-B	0.48	98.91	0.07	0.11	0.07	0.09	0.27

También se realizó un análisis químico semicuantitativo mediante EDS (MEB), con el fin de evaluar la presencia de óxidos o hidróxidos superficiales, que podrían interferir con el proceso de sinterización, dificultando la difusión atómica a través de la capa de óxidos y/o hidróxidos.

El análisis se realizó en las zonas marcadas en la Figura 4.1. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla X, en los cuales se detecta la presencia de oxígeno, especialmente en las zonas superficiales de las partículas (Zona 1).

Lo anterior será determinante en la selección de las condiciones de sinterización, de tal manera que se promueva el proceso de reducción de los óxidos/hidróxidos superficiales.

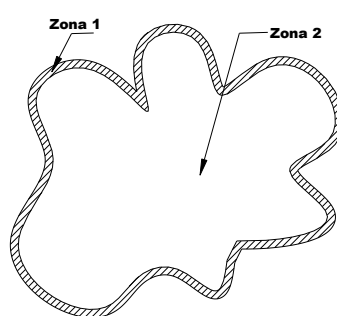
**Fig. 4.1.** Zonas de análisis por EDS de las partículas de cada uno de los polvos.

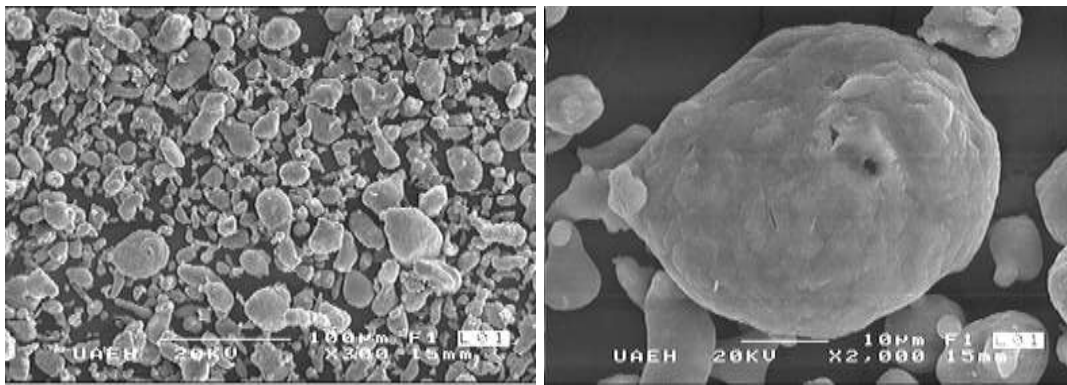
Tabla X. Porcentaje de oxígeno obtenido mediante EDS (porcentajes en peso).

	Zona 1	Zona 2
Al-A	2.98	0.16
Al-B	4.67	0.28
Si-A	12.89	1.85
Si-B	1.05	0.12

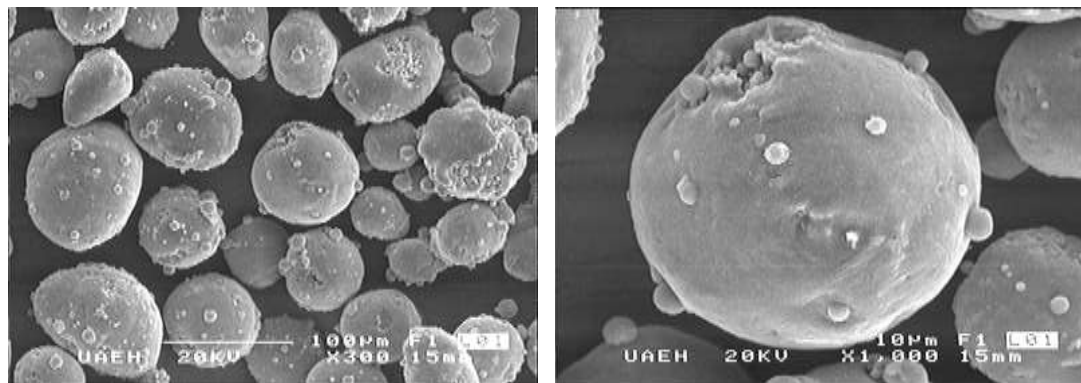
4.1.2. Morfología

En las Figuras 4.2a-d, se presentan micrografías obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) donde se puede apreciar la diferente morfología de los polvos empleados. Se observa que en el polvo de aluminio, para ambos casos, se tienen partículas con forma esferoidal, asociadas a la técnica de obtención mediante un proceso de atomización con gas.

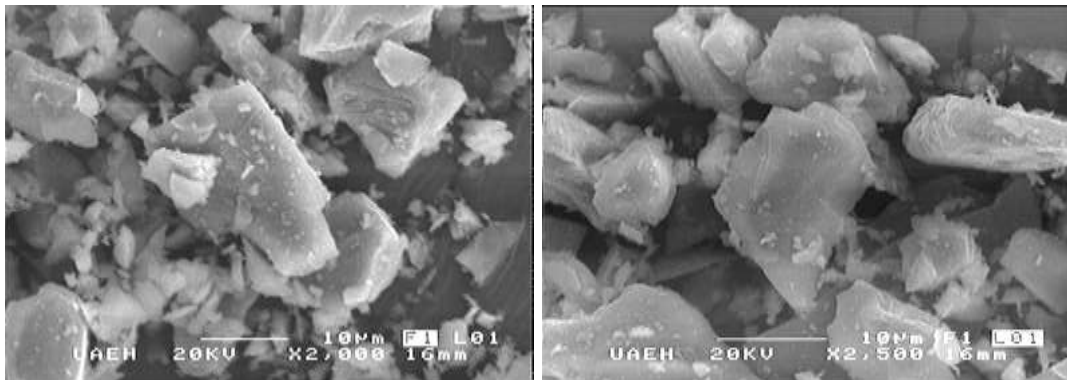
Por el contrario, las partículas de silicio presentan una morfología angular, asociado a la gran fragilidad del mismo, debido a que se obtienen por métodos químicos seguido de molienda mecánica.



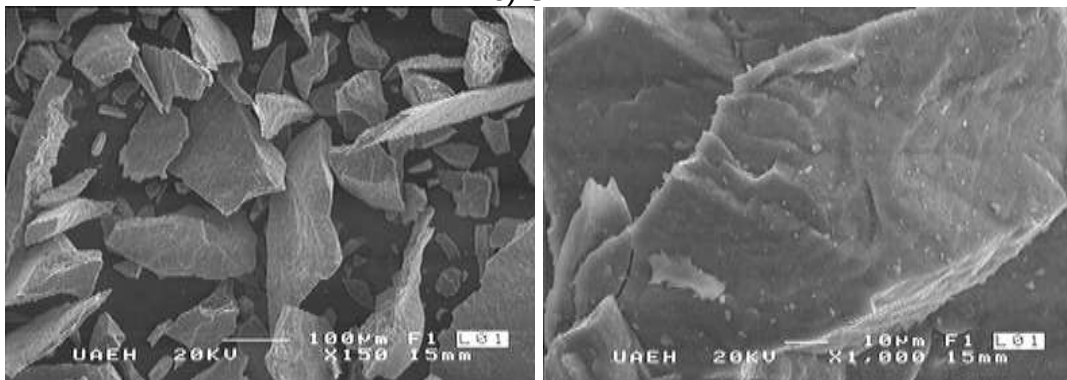
a) Al-A



b) Al-B



c) Si-A



d) Si-B

Fig. 4.2. Morfología de las partículas de los polvos de partida: (a) polvo de Al-A, (b) polvo de Al-B, (c) polvo de Si-A y (d) polvo de Si-B.

4.1.3. Estructura cristalina.

Se determinó mediante difracción de R-X la estructura cristalina que presentan los polvos de partida. Se muestran en la Figura 4.3 los patrones de difracción obtenidos para el Al y Si (sólo se presenta un difractograma para cada elemento debido a que son idénticos para ambos polvos de cada elemento).

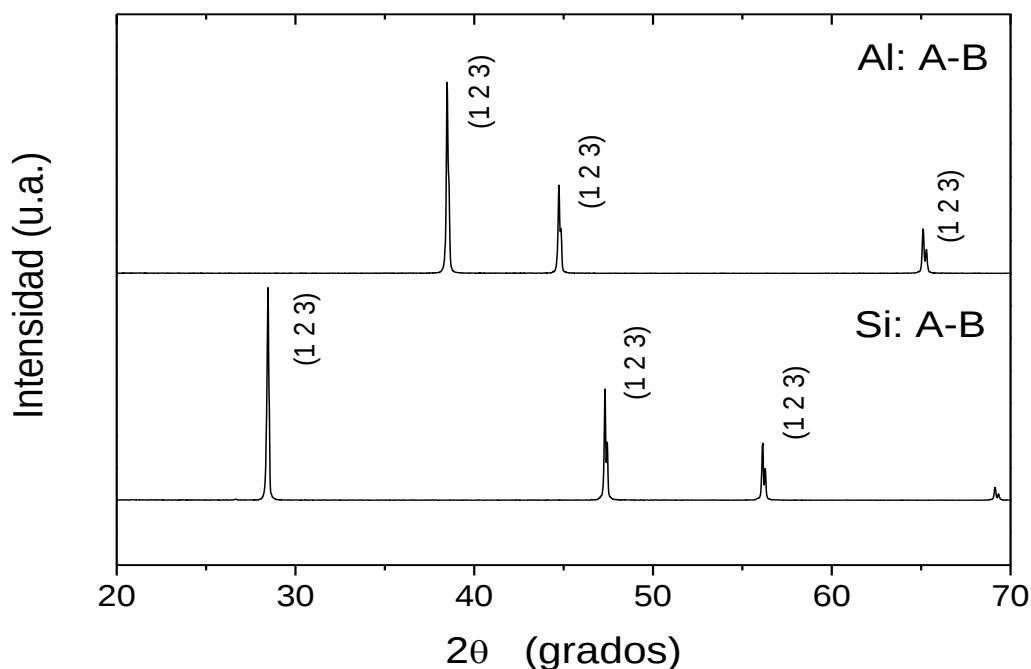


Fig. 4.3. Patrones de difracción de los polvos de partida, (PDF Card 17901 Si, PDF Card 14787 Al).

En concordancia con los resultados obtenidos anteriormente, en los patrones de difracción de la Figura 4.3 se observa que los polvos empleados tienen purezas apropiadas (o al menos tienen impurezas inferiores al 2.5 % en peso, no detectables mediante esta técnica) y a su vez presentan la estructura cristalina típica del Al y del Si cúbica centrada en las caras (fcc por sus siglas en ingles).

4.1.4. Distribución de tamaños de partícula.

Se muestra en las Figura 4.4 y 4.5, la distribución de los tamaños de partícula que presentan los polvos de partida estudiados. El Al-A presenta una distribución de tamaños de partícula entre 5 y 250 μm con un tamaño medio de partícula $D_{50} \approx 40 \mu\text{m}$.

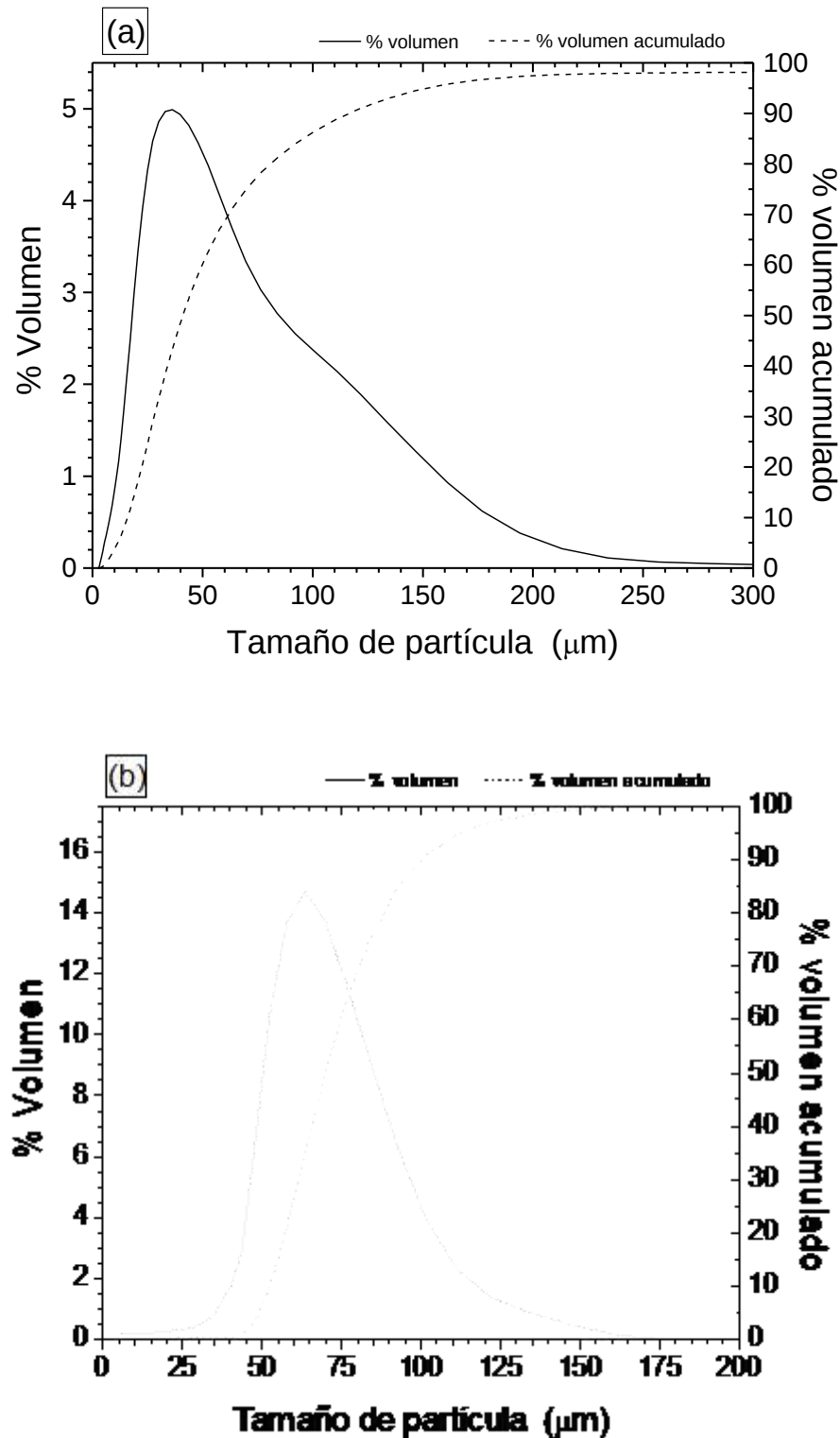


Fig. 4.4. Distribución de tamaños de partícula de los polvos: (a) Al-A y (b) Al-B.

El Al-B tiene una distribución de tamaños de partícula entre 10 y 175 μm y un tamaño medio de partícula $D_{50} \approx 70 \mu\text{m}$.

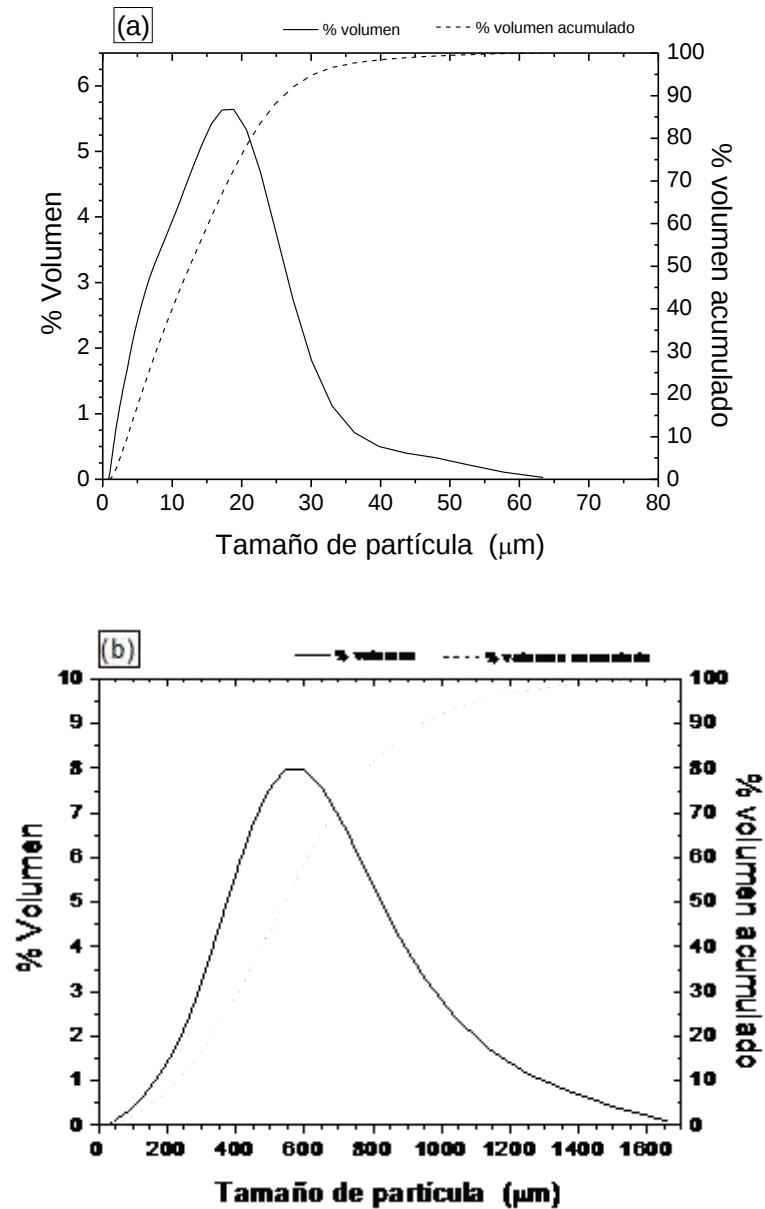


Fig. 4.5. Distribución de tamaños de partícula de los polvos: (a) Si-A y (b) Si-B.

El Si-A tiene una distribución de tamaños de partícula entre 1 y 60 micrómetros con un tamaño medio de partícula $D_{50} \approx 13 \mu\text{m}$; por otro lado el polvo Si-B tiene un rango de tamaños entre 20 y 1600 μm con un tamaño medio de partícula de $D_{50} \approx 550 \mu\text{m}$.

4.1.5. Microestructura.

Para finalizar con la caracterización de los polvos de partida, se llevó a cabo un análisis metalográfico mediante microscopía óptica, las micrografías obtenidas se muestran en la Figura 4.6.

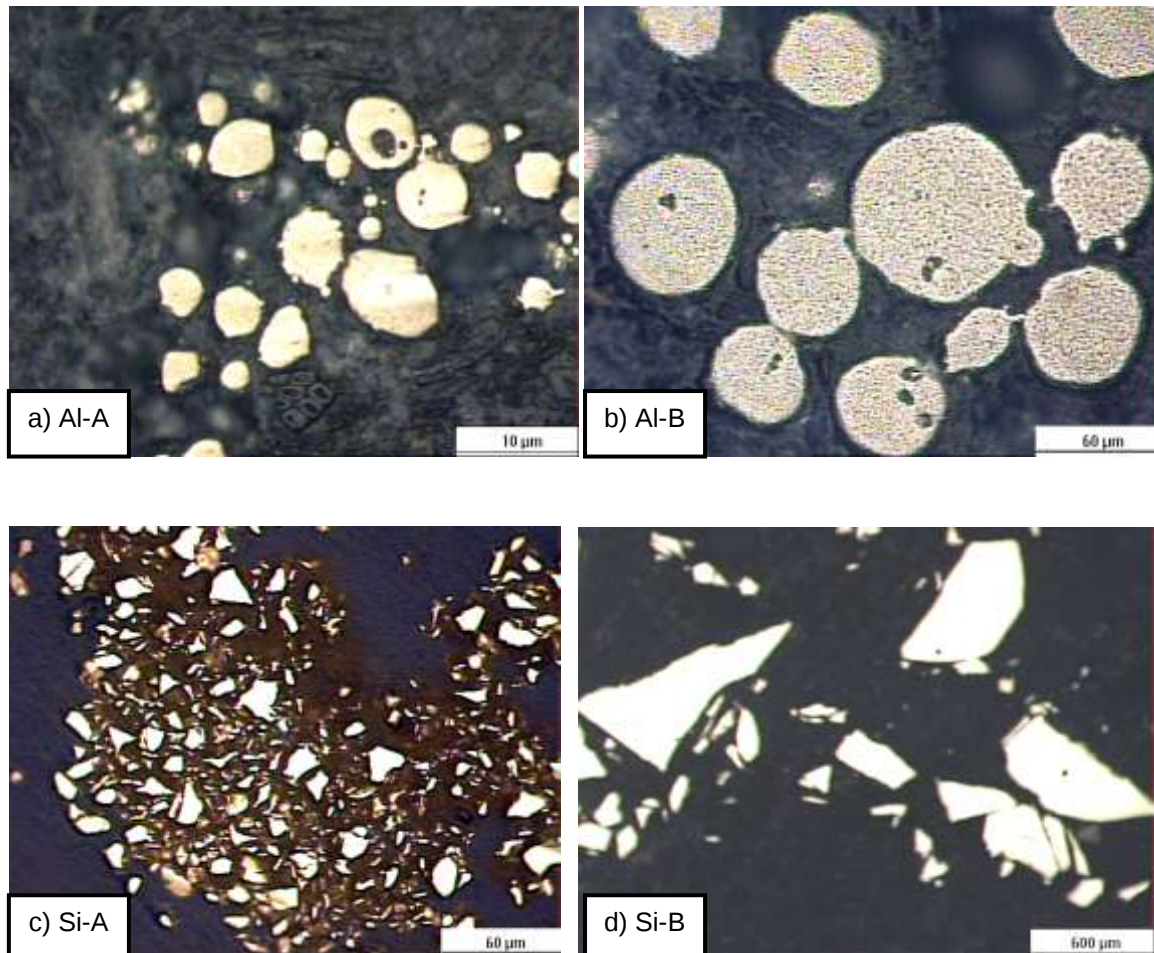


Fig. 4.6. Microestructura de los polvos de partida obtenidas mediante microscopía óptica: (a) polvo de Al A, (b) polvo de Al B, (c) polvo de Si A y (d) polvo de Si B.

Para los casos del aluminio A y B se observa una sola fase α adicionalmente es notorio, en el caso del aluminio B, la formación de dendritas asociado al proceso de solidificación de las gotas de aluminio durante el proceso de atomización. En los casos del Silicio A y B se tiene una sola fase en ambos casos, diferenciándose solamente por el tamaño de partícula.

Una vez caracterizados los polvos, se realizaron mezclas correspondientes a 12 composiciones posibles entre los 4 polvos de Al (A y B) y Si (A y B), las cuales se muestran en la tabla XI.

Tabla XI. Mezclas o combinaciones entre los 4 polvos de Al y Si. (Valores expresados como porcentaje en peso)

Al(A)/Si(A)	70/30	50/50	30/70
Al(A)/Si(B)	70/30	50/50	30/70
Al(B)/Si(A)	70/30	50/50	30/70
Al(B)/Si(B)	70/30	50/50	30/70

4.2. Obtención y Caracterización de los compactos de Al-XSi en verde (blancos sin sinterizar).

Se presentan en este apartado los resultados referentes a la obtención y caracterización de compactos de polvos de Al-XSi, premezclados en un molino de alta energía SPEX 8000D durante 5 minutos y posteriormente compactados en una prensa hidráulica, con aplicación uniaxial de la carga, a una presión de 800 MPa, modificando únicamente la proporción de elementos adicionados (Al-Si, 70/30, 50/50 y 30/70) y el tipo de Al y Si, de acuerdo a las mezclas (combinaciones) mostradas en la Tabla XI.

Este análisis se realizó con el fin de seleccionar la mejor combinación de polvos de Al-XSi, acorde con la aplicación final de los compactos que es como blancos para la deposición de SiAlON mediante pulverización catódica en alto vacío Sputtering y adicionalmente reducir el número de experimentos, a los que se han de sumar las posibles modificaciones en los parámetros de sinterización, tal como se verá en el apartado 4.3.

La caracterización de los compactos en verde se efectuó exclusivamente sobre tres aspectos; resistencia en verde, densidad (o porosidad) y análisis térmico.

4.2.1. Resistencia en verde.

Éste fue el parámetro de mayor relevancia para una correcta selección de la mezcla de polvos, debido a que para la aplicación como Blanco o aportador de material, los compactos de Aluminio-Silicio deben obtenerse a partir de una mezcla de polvos que ofrezca una adecuada resistencia en verde, para que sea manejable y no se fracture al maniobrar con él, aunado a lo anterior, para realizar los recubrimientos mediante pulverización catódica en alto vacío sputtering es necesario tener alta conductividad eléctrica, lo cual se puede conseguir únicamente obteniendo compactos con gran continuidad física, es decir deben poseer buena resistencia mecánica y baja porosidad. Aspecto decisivo a la hora de seleccionar los polvos.

En la Figura 4.7 se muestran las macrofotos de los compactos obtenidos con las mezclas mas representativas, todos fueron prensados en las mismas condiciones (800 MPa uniaxialmente a temperatura ambiente).

Las macrofotos muestran que hay tres tipos de comportamientos, aquellas mezclas de polvos con baja resistencia mecánica, lo cual imposibilita conseguir un compacto completo durante el prensado, las mezclas en las que, bajo las mismas condiciones de prensado, el compacto en verde se encuentra perfectamente prensado y no ha sufrido ninguna ruptura y finalmente, unas mezclas que presentan un comportamiento intermedio, donde la resistencia en verde es regular y al realizar la extracción sufren pequeñas roturas en las zonas externas del compacto.

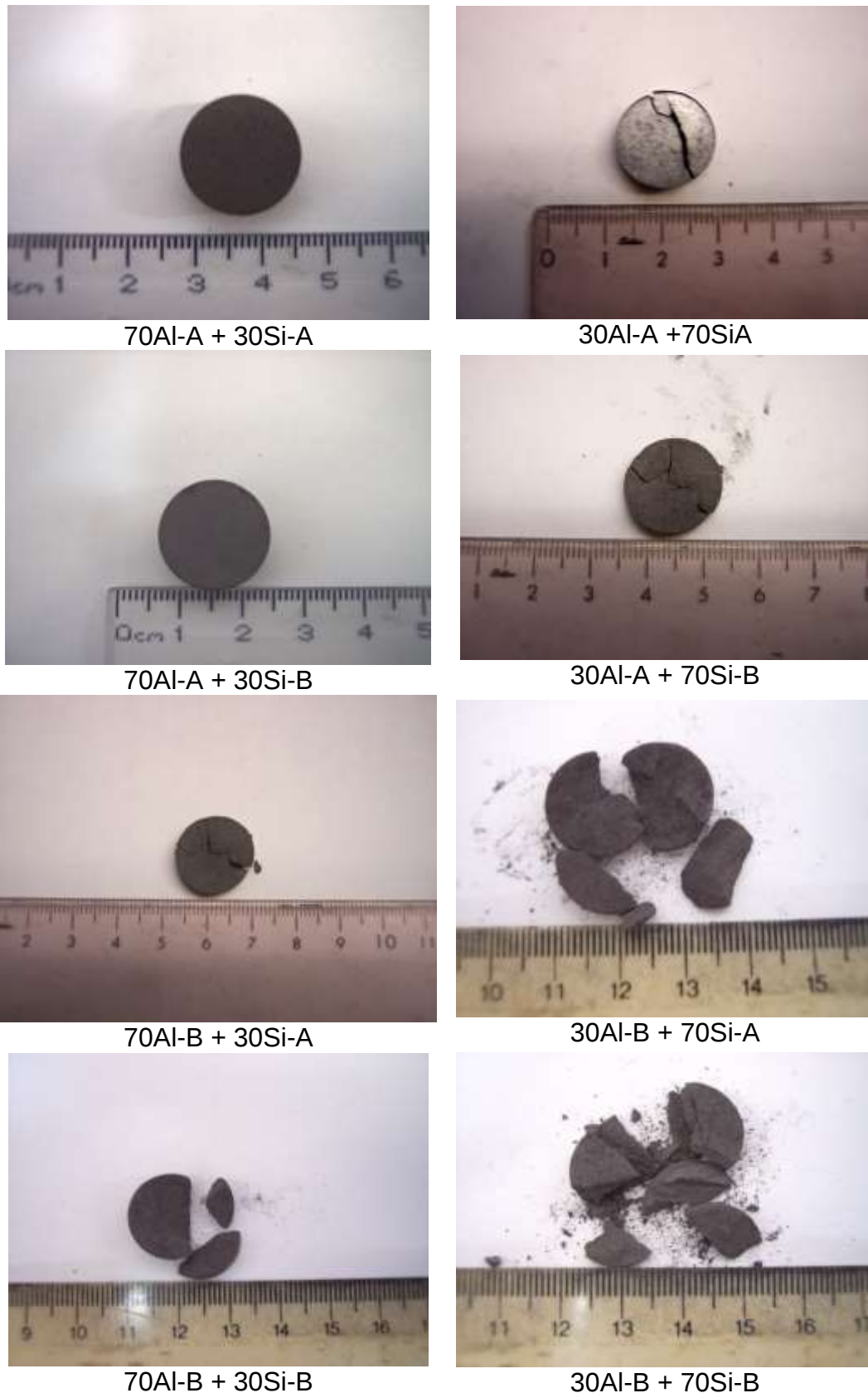


Fig.4.7. Macrofotos de compactos en verde obtenidos a partir de mezclas de polvos de Al y Si, en diferentes proporciones y tipos de polvos de partida.

Del análisis de las imágenes mostradas en la Figura 4.7, se puede deducir que los compactos con elevadas proporciones de Si, 50 o 70 %, independientemente del tipo de polvo empleado presentan menor resistencia mecánica y ruptura de los Blancos, lo cual se atribuye a la gran fragilidad del Si, que al ser compactado no sufre deformación plástica y provoca que no se produzcan zonas de unión física entre las partículas de Si.

Adicionalmente, las mezclas con polvos de aluminio tipo B, también presentan roturas durante el proceso de prensado, lo que es posible relacionar con el alto porcentaje de oxígeno y que da por resultado una mayor proporción superficial de óxido e hidróxido, que dificulta la unión mecánica entre partículas.

Se presenta en la Tabla XII un resumen de los resultados cualitativos respecto al comportamiento de la mezcla frente al prensado, referido específicamente al efecto de la compactación sobre el Blanco final obtenido.

Tabla XII. Evaluación cualitativa de los compactos en verde (sin sinterizar).

	70/30 (% peso)	50/50 (% peso)	30/70 (% peso)
Al(A)/Si(A)	sin daños	sin daños	grietas pequeñas
Al(A)/Si(B)	sin daños	grietas	grietas pequeñas
Al(B)/Si(A)	grietas pequeñas	rotura	rotura
Al(B)/Si(B)	rotura	rotura	rotura

Con el fin de cuantificar la resistencia mecánica de los compactos en verde, se realizó un ensayo a compresión de los mismos, obteniendo los resultados mostrados en la Tabla XIII, correspondientes al esfuerzo máximo $\sigma_{\max}$

Tabla XIII. Resistencia a la compresión (cuantitativa).

Composición	$\sigma_{\max}$ (MPa)		
	70/30 (% peso)	50/50 (% peso)	30/70 (% peso)
Al(A)/Si(A)	258	220	179
Al(A)/Si(B)	210	98	72
Al(B)/Si(A)	114	*	*
Al(B)/Si(B)	*	*	*

* Los compactos estaban rotos y no se pudo realizar el ensayo

Los resultados mostrados en la Tabla XIII, permiten confirmar las conclusiones extraídas del análisis cualitativo del aspecto de los compactos prensados y a su vez, permiten de una manera más acertada, establecer cuál es la combinación de polvos con mayor resistencia en verde y que se seleccionará como la más adecuada como blanco, que es la Aluminio tipo A + Silicio tipo A.

Adicionalmente, se aprecia que la mezcla con mayor contenido en Al, presenta la mayor resistencia en verde, a pesar de lo cual, se estudiaron las tres proporciones, debido a que el propósito es obtener tres blancos de composiciones 70/30, 50/50 y 30/70, para que en futuros estudios, se pueda relacionar la composición del blanco con la composición de la película obtenida.

4.2.2. Densidad y Porosidad.

Los compactos obtenidos a partir de los polvos seleccionados Al(A) y Si(A), considerando las tres composiciones: 70/30, 50/50 y, 30/70 se caracterizaron, obteniendo la densidad y porosidad, mediante la aplicación del principio de Arquímedes. Los resultados se presentan en la Tabla XIV.

Tabla XIV. Densidad y porosidad de los elementos y compactos.

	Al (A) puro	Si (A) puro	70/30 (% peso)	50/50 (% peso)	30/70 (% peso)
densidad (g/cm ³)	2.7	2.33	2.46	2.35	2.26
porosidad (%)	0	0	4.5	5.88	7.12
P _{max} (g/cm ³)	2.7	2.33	2.577	2.50	2.42
Densidad (%)	100	100	95.45	94	93.38

Como se puede observar, la densidad de los compactos se encuentra en el rango de 2.26 hasta 2.46 g/cm³, debido a su diferente composición. También es interesante comparar la porosidad, porque se calcula con referencia a la densidad del material de cada una de las mezclas sin poros, y por lo tanto ofrece una idea de que tanto se ha logrado acercar durante la compactación a la densidad del mismo material macizo. De este modo la densidad queda expresada en el rango del 93.38 hasta el 95.45%, considerándola aceptable respecto a piezas metálicas que se fabrican para el sector automotriz.

4.2.3. Análisis térmico.

Una vez establecida la mezcla mas adecuada desde el punto de vista de su resistencia mecánica, se han de determinar los parámetros de sinterización mas adecuados para las diferentes mezclas (proporciones de Al/Si). La selección de los parámetros de sinterización es especialmente compleja en este sistema, debido a que esta combinación de metales es muy particular por los siguientes aspectos:

1. Los elementos estudiados, Al y Si, poseen temperaturas de fusión muy diferentes, 660 y 1414 °C para el Al y Si respectivamente.
2. Al y Si son elementos completamente insolubles en estado sólido de acuerdo a las reglas de Humme-Rothery ^[24], por lo que no es esperable promover la difusión en estado sólido para la formación de una solución

sólida, sólo habrá difusión hasta saturar las fases de Al y Si puras. Lo anterior se puede observar en su diagrama de equilibrio mostrado en la Figura 4.8. La fase α rica en Al, sólo es capaz de solubilizar un máximo de 1.6% en peso de Si a 577°C y la fase β rica en Si no acepta ningún átomo de Al en su red.

- Al y Si son elementos muy reductores (tienen una elevada tendencia a oxidarse), formando una capa superficial de óxidos e hidróxidos que dificultan la difusión atómica. La presencia de esta capa se determinó en la caracterización de los polvos.

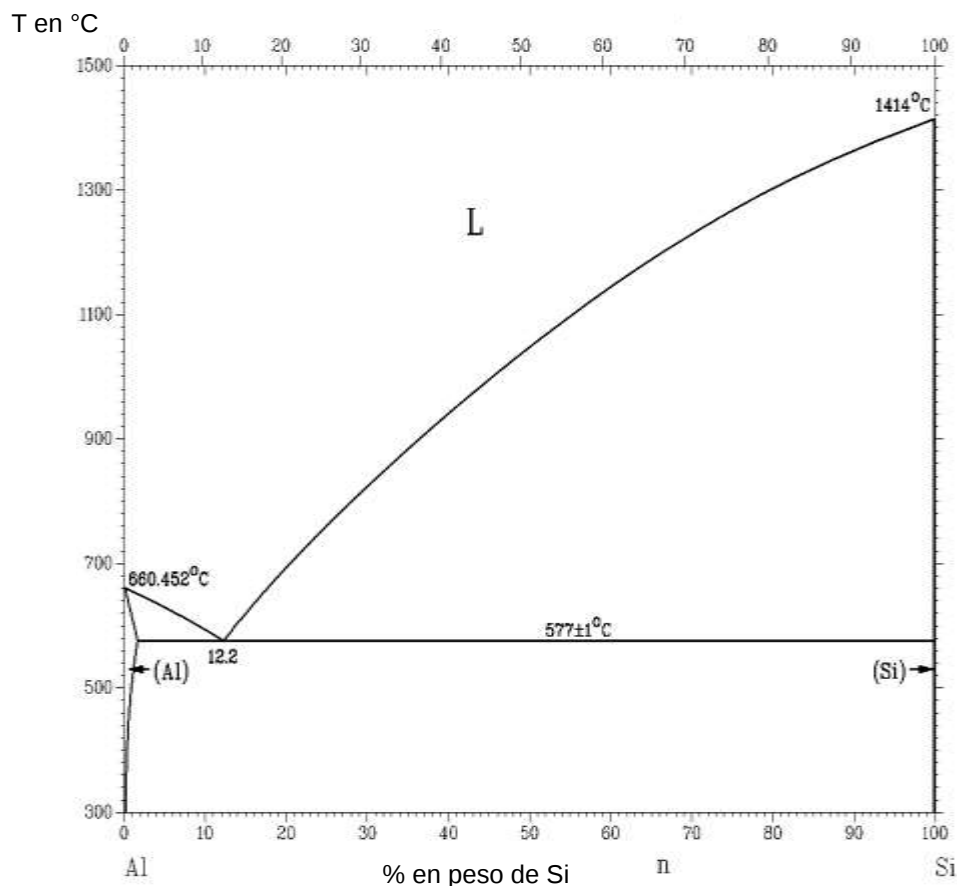


Fig. 4.8. Diagrama de equilibrio Al-Si.

Por lo anteriormente descrito se decidió realizar análisis térmico de los posibles eventos que pueden presentarse durante el proceso de sinterización; determinar los cambios estructurales y establecer la temperatura de sinterización de cada sistema particular Al-Si. Se realizaron análisis térmicos en DSC y TG/DTA de

mezclas de polvos de Al-A y Si-A, en las proporciones adecuadas para cada sistema. Se emplearon ambos equipos con el fin de abarcar un rango de temperatura más amplio (T_{amb} -1000°C). Se muestran los resultados obtenidos en las Figuras 4.9 a 4.11.

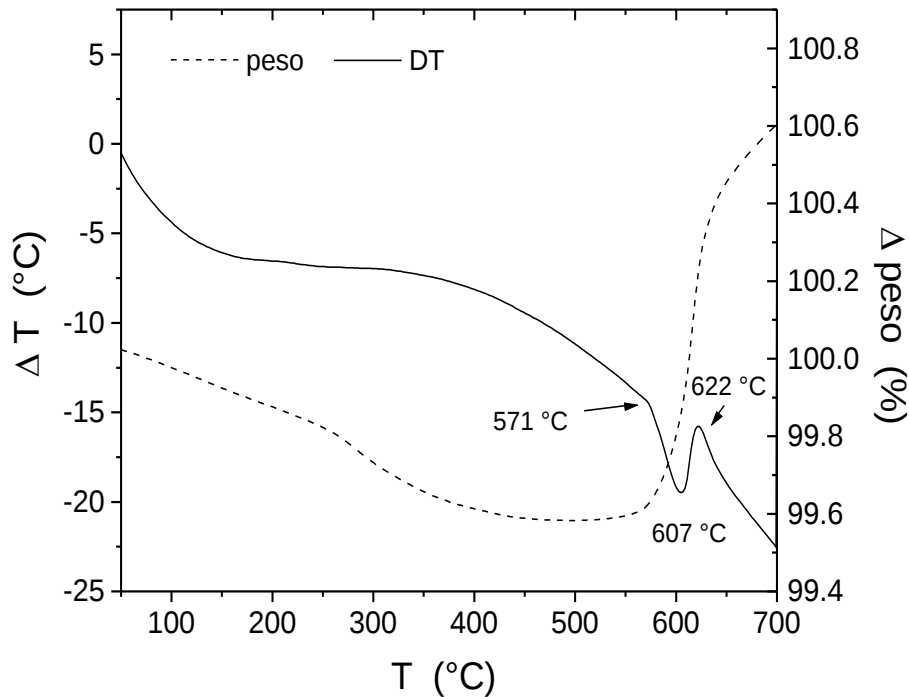


Fig. 4.9. Análisis térmico mediante SDTA de compactos en verde 70Al-30Si.

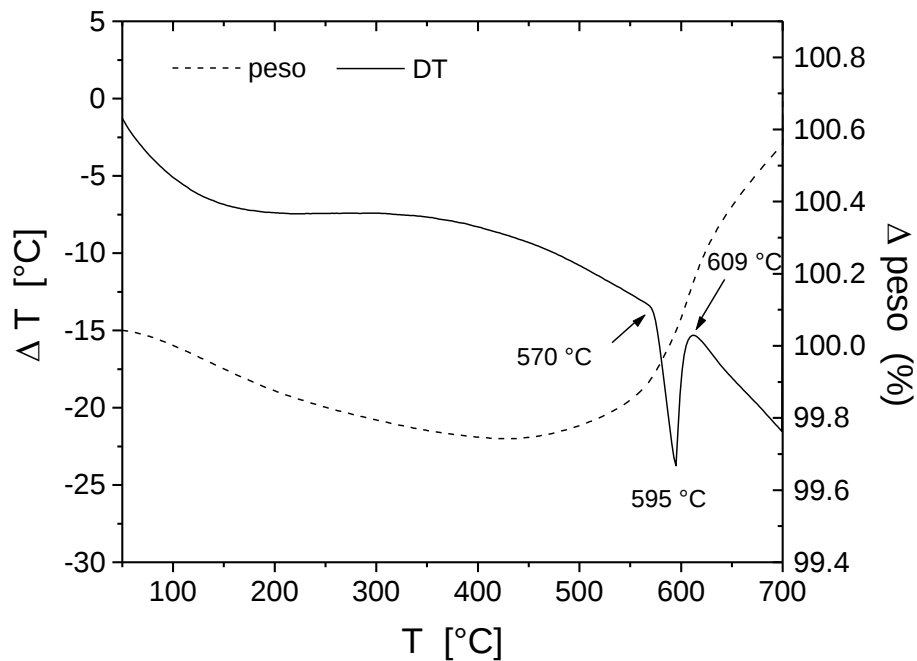


Fig. 4.10. Análisis térmico mediante SDTA de compactos en verde 50Al-50Si.

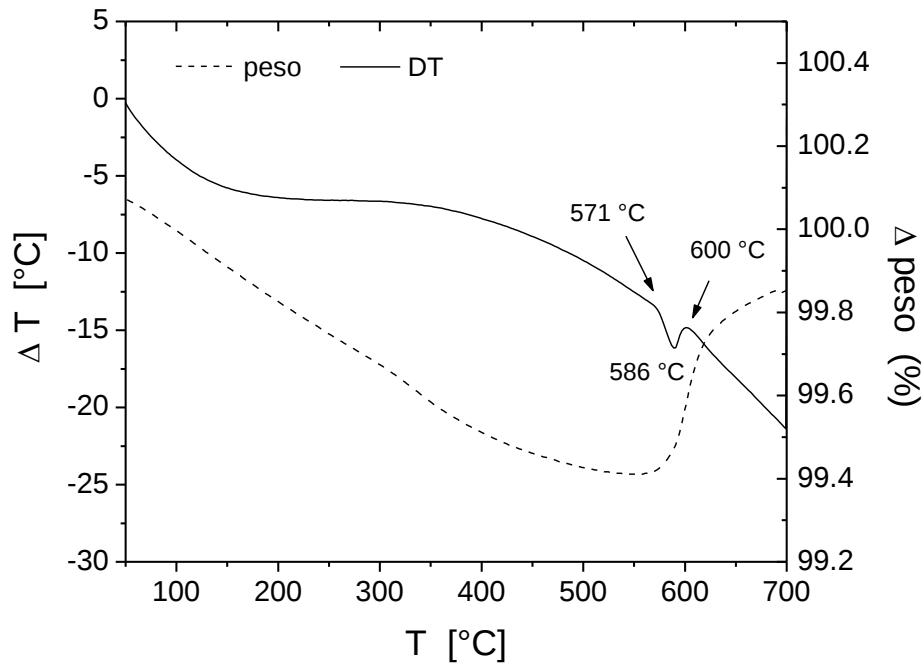


Fig. 4.11. Análisis térmico mediante SDTA de compactos en verde 30Al-70Si.

En todas las curvas de análisis térmico se observa el mismo comportamiento: en la zona entre los 100 a los 180 °C donde se observa un valle en la curva ΔT que coincide con una disminución en peso, asociado al proceso de pérdida de agua. Adicionalmente, la curva térmica se mantiene hasta aproximadamente 400 °C y en ese momento se detecta una leve inclinación hacia el comportamiento endotérmico, pero que no se puede considerar un pico, lo anterior es posiblemente debido a la interacción entre el Al y el Si (proceso de difusión en estado sólido entre los dos elementos), pero como son dos elementos insolubles no propician la creación de una nueva fase o a la pérdida de agua cristalina.

Es a partir de 571°C cuando aparece claramente un pico endotérmico asociado a un proceso de fusión. La presencia de este pico a 571°C, por debajo de la temperatura de fusión del Al (660°C), confirma lo que se comentaba en el párrafo anterior, según el cual se estaba produciendo un proceso difusivo de Si en Al hasta llegar a la composición del eutéctico, temperatura a la cual aparece el pico endotérmico en la curva de análisis térmico.

Este pico coincide con un incremento en peso, posiblemente debido a un proceso de oxidación al incrementar la temperatura.

Las tres composiciones presentan el mismo comportamiento, únicamente se observa que al incrementar la proporción de Si disminuye la temperatura de fusión debido a la formación del eutéctico mencionado con anterioridad, pues al haber mas Si es mas probable la difusión en la matriz de Al, el cual en condiciones de equilibrio se encuentra en 12.2% en peso de Si Figura 4.8. Diagrama de equilibrio.

4.3. Sinterización y Caracterización de los blancos de Al-XSi.

Del análisis de los resultados obtenidos, se concluyó que la mejor combinación de polvos es la Al-A-Si-A, es por ello que en el estudio de la sinterización, sólo se consideraron los resultados asociados a esta mezcla de polvos, modificando únicamente la proporción de ambos.

De acuerdo con antecedentes teóricos ^[25], se propone que la sinterización se realice a una temperatura similar a $\frac{3}{4}$ de la temperatura de fusión de la mezcla de elementos (aleación) que constituyen a la pieza, bajo esta premisa en la Tabla XV se muestran las temperaturas “ideales” a las que debería de realizarse la sinterización de las mezclas de los polvos Al-A y Si-A.

Tabla XV. Temperaturas ideales de fusión de las mezclas Al-A y Si-A.

	70/30 (% peso)	50/50 (% peso)	30/70 (% peso)
T _f (°C)	801	1052	1254
T _{sint} (°C)	600.75	789	940.5

Es evidente que al no tratarse de una aleación Al-XSi, sino de una mezcla heterogénea de polvos con temperaturas de fusión muy dispares, Aluminio 660 °C y Silicio 1414 °C, al sinterizar a temperaturas superiores a 577°C se va a promover la aparición de una fase líquida (fundida), correspondiente al eutéctico del diagrama de equilibrio Al-Si, esta situación producirá fuertes cambios dimensionales de los blancos así como la aparición de gotas ricas en aluminio y una gran heterogeneidad en la distribución de los elementos que constituyen al blanco. La sinterización: es un proceso difusivo por lo que el flujo de átomos

depende del tiempo y temperatura. A temperaturas bajas el proceso de difusión atómica será lento, por lo tanto se formara poca unión entre partículas de polvo y será más baja su resistencia mecánica y eléctrica. Como se comento en apartados anteriores para poder emplear los compactos como blancos de pulverización catódica de alto vacío (sputtering), estos han de tener resistencia mecánica para su manipulación y conductividad eléctrica para poder ser depositados

Adicionalmente, para favorecer y proteger del aire durante el proceso de sinterización se decidió realizarlo en una atmósfera reductora, específicamente usando una mezcla comercial de H_2-N_2 , con el fin de reducir la capa superficial de las partículas de polvo, tanto de Al como Si ^[26], la cual se demostró que se encontraba en los polvos de partida (capítulo 4.1).

Con base en lo anterior, las condiciones en las cuales se llevó a cabo la sinterización de todos los compactos fueron: atmósfera $80H_2-20N_2$, en un horno de tubo con valores de temperatura de 480, 520 y 550 °C (se seleccionaron arbitrariamente buscando emplear la temperatura mas bajo posible para el ahorro de energía) durante 60 y 180 minutos de sinterización.

Para el estudio de la sinterización, se emplearon compactos cilíndricos de 16.5 mm de diámetro y 5.6 mm de espesor éstos últimos son los que se emplean como blancos.

Los compactos sinterizados se caracterizaron considerando cuatro aspectos básicos para su empleo como blancos para generar películas mediante la técnica DC-Sputtering:

- Análisis macroscópico (dimensiones y geometría).
- Análisis químico (distribución de los componentes en el compacto).
- Análisis metalográfico (distribución de fases en el compacto).

4.3.1 Análisis macroscópico.

El análisis macroscópico de los compactos se realizó considerando los aspectos de mayor relevancia para su aplicación como blancos, se debe recordar (del capítulo teórico) que este compacto se utilizará como blanco en un equipo de

pulverización catódica en alto vacío (Sputtering), éstos equipos únicamente pueden emplear blancos de dimensiones determinadas, si no cumple el requisito es necesario volver a fabricar el blanco. Es por ello que se evaluó el cambio dimensional asociado al proceso de sinterización a las diferentes temperaturas y tiempos. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla XVI.

Tabla XVI. Cambios de dimensiones de los sinterizados.

Al-A/Si-A % en peso	Δ Diámetro (mm)		
	T _s =480°C	T _s =520°C	T _s =550°C
70/30	0.01	0.03	0.04
50/50	-0.01	0.02	0.03
30/70	0.05	0.07	0.09

Δ Diámetro= Diámetro final menos diámetro inicial

Al-A/Si-A % en peso	Δ Altura (mm)		
	T _s =480°C	T _s =520°C	T _s =550°C
70/30	0.01	0.04	0.05
50/50	-0.02	0.03	0.04
30/70	0.03	0.05	0.07

Δ Altura= Altura final menos altura inicial

Tal como se puede observar en la tabla anterior, no se producen cambios dimensionales significativos, existen ligeras variaciones de centésimas de milímetro. En general la tendencia es dilatarse cuanto más alta es la temperatura de sinterización y mas alto el contenido de silicio, a pesar de lo anterior éstas variaciones no afectan sobre la funcionalidad del sinterizado ya que la zona donde se coloca el blanco permite una tolerancia de ± 0.3 mm.

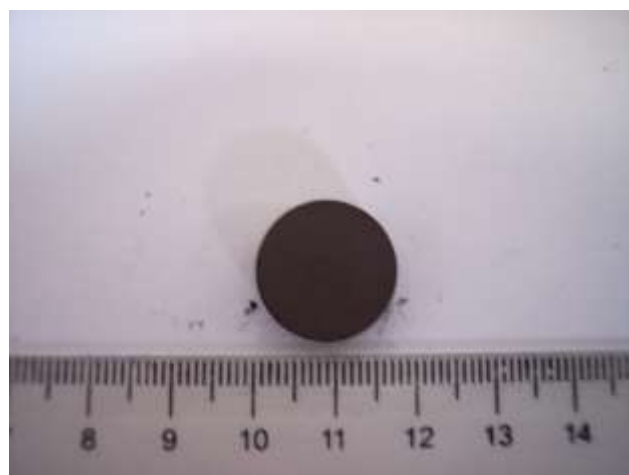
Con el fin de ilustrar lo anterior, se muestran imágenes macroscópicas de compactos sinterizados a diferentes temperaturas, para el sistema 70/30 sinterizado durante 180 minutos, los cambios dimensionales son prácticamente imperceptibles por otro lado no se aprecian distorsiones en la geometría.



a) $T_s=480\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $t=180\text{ min.}$



b) $T_s=520\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $t=180\text{ min.}$



c) $T_s=550\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $t=180\text{ min.}$

Fig. 4.12. Macrofotos de compactos de 70/30, Al-A/Si-A, sinterizados durante 180 min. A diferentes temperaturas: (a) $480\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $520\text{ }^{\circ}\text{C}$ y (c) $550\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A pesar de no poder observarlo en las imágenes de la Figura 4.12, se constató físicamente que las probetas o compactos sinterizados a 480 °C tienen baja resistencia mecánica, hasta el punto en que se llegaban a deshacer durante la manipulación durante su caracterización.

Lo anterior permitió concluir que ésta temperatura de sinterización no era la adecuada para la obtención de los blancos, así que el estudio químico y metalográfico se enfocó sobre los compactos sinterizados a temperaturas superiores es decir las de 520 y 550°C, por no presentar el problema de resistencia mecánica durante su manejo.

4.3.2 Análisis metalográfico (distribución de fases en el compacto).

En las Figuras 4.13 y 4.14 se presentan las metalografías de los compactos de composición Al-XSi sinterizados a 520 y 550°C durante 180 minutos respectivamente.

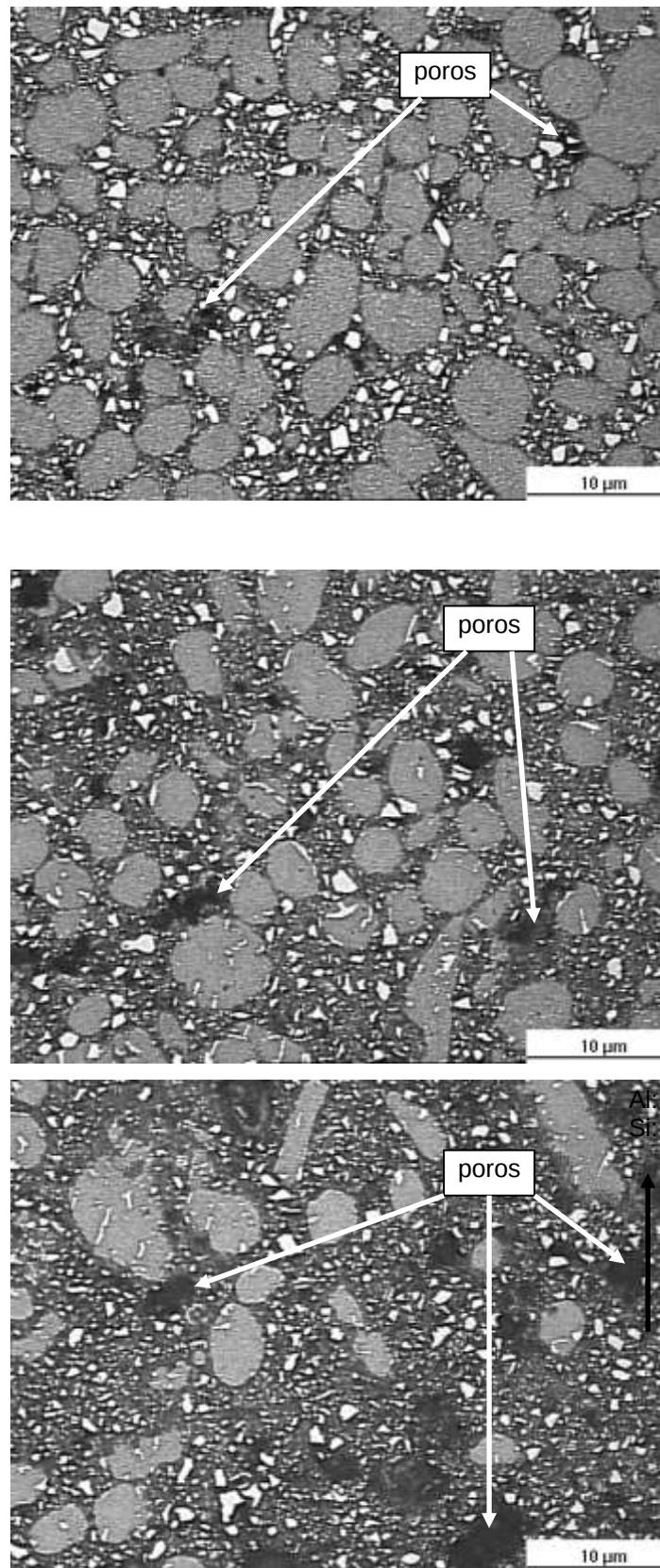


Fig. 4.13. Microestructura de compactos sinterizados a 520°C durante 180 min., a diferentes proporciones de Si (a) Al-30Si, (b) Al-50Si y (c) Al-70Si. Microscopía óptica (sin ataque)

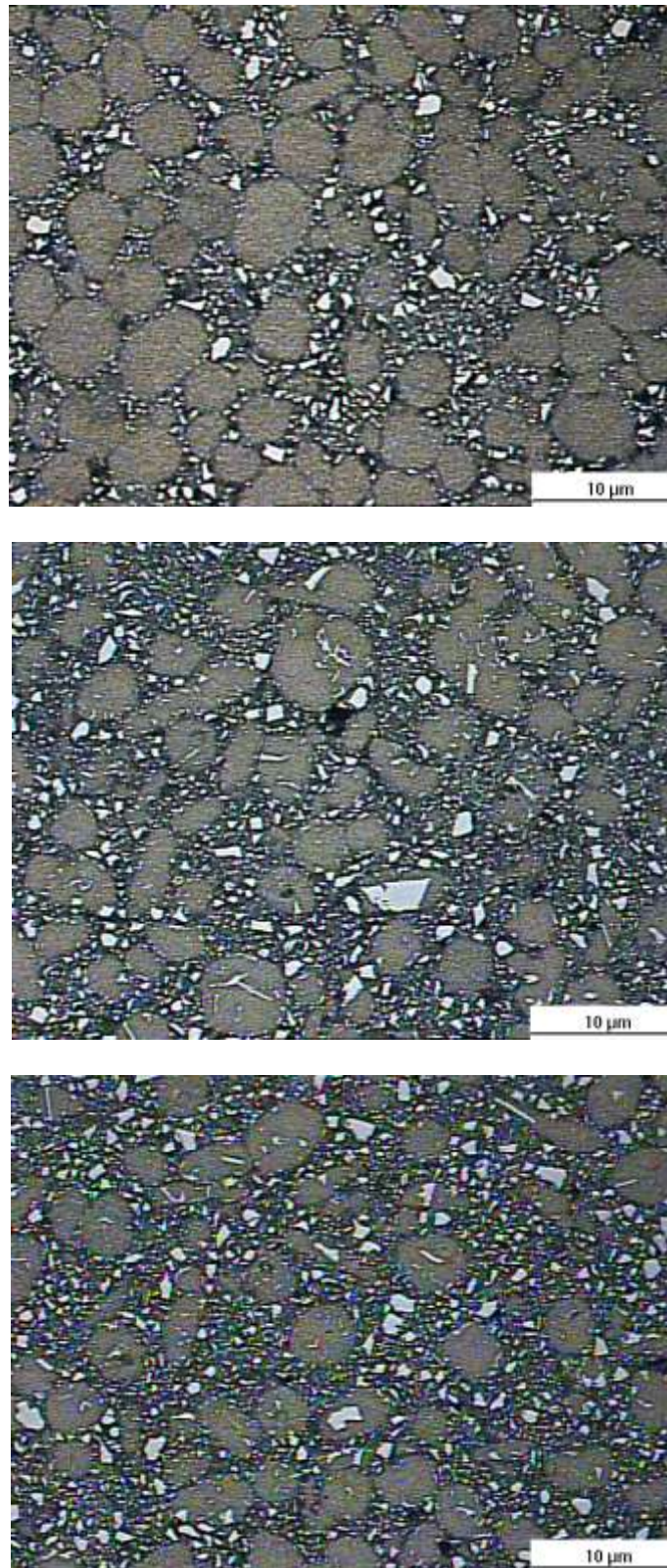


Fig. 4.14. Microestructura de compactos sinterizados a 550°C durante 180 min., a diferentes proporciones de Si (a) Al-30Si, (b) Al-50Si y (c) Al-70Si. Microscopía óptica (sin ataque).

De la observación de las figuras 4.13 y 4.14 se puede concluir que las fases presentes en los sustratos son mezclas de Al-XSi, siendo una fase rica en Al, con bajas proporciones de Si, dado que esta fase tiene un límite de solubilidad de Si del orden del 2.1% en peso a 577°C y del 1% a temperatura ambiente.

A 520°C de sinterización, al incrementar la proporción de Si, incrementa la porosidad del compacto, debido a que a esta temperatura el Si no es capaz de sinterizarse (fomentar uniones entre partículas Si-Si), mientras que el Al sí lo hace, ya que esta temperatura está cercana a su punto de fusión.

Del análisis comparativo de las figuras, se puede extraer que al incrementar la temperatura de sinterización disminuye la porosidad y mejora la homogeneidad en la distribución de las fases, especialmente cuando incrementa la proporción de silicio.

Adicionalmente al estudio metalográfico, se determinó mediante el empleo de microscopia por dispersión de energía (EDS) la composición química de cada una de las fases que se apreciaban en la metalografía, los resultados revelan que las fases presentes en cada una de los compactos son las mismas, lo que cambia es la proporción de cada uno de las fases. Se presenta evidencia en las figuras 4.15 y 4.16 para las probetas de composición 50Al-50Si sinterizadas a 520 y 550°C respectivamente.

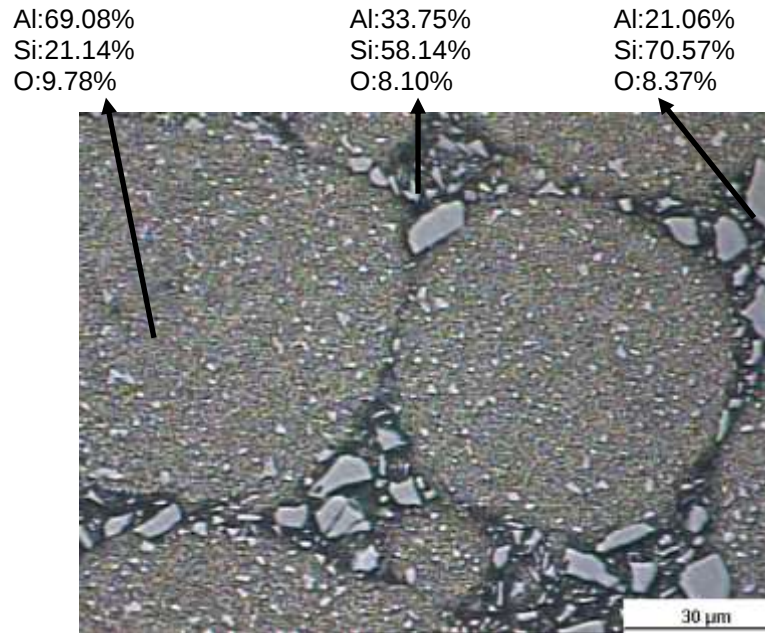


Fig. 4.15. Composición de las fases de compactos Al-50Si sinterizados a 520°C durante 180 min. (porcentajes obtenidos mediante EDS).

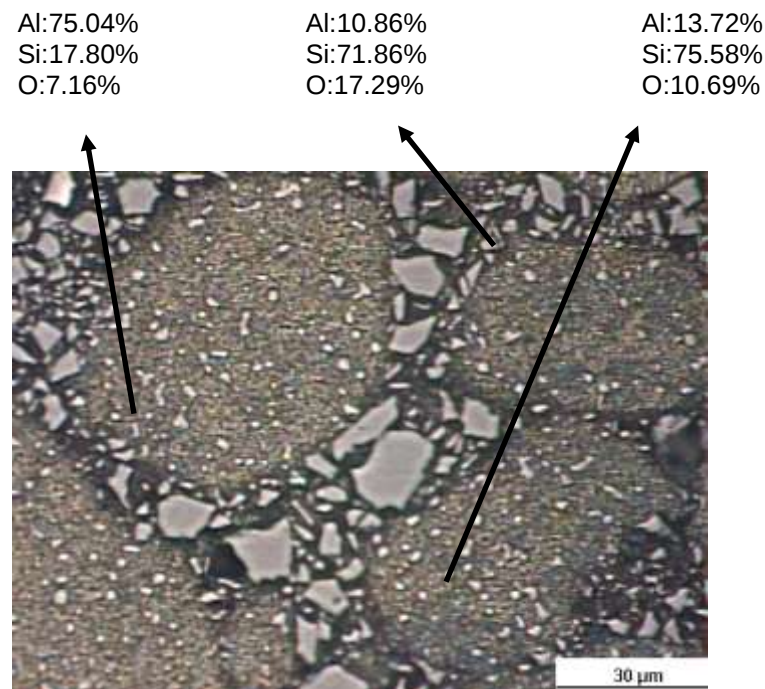


Fig. 4.16. Composición de las fases de compactos Al-50Si sinterizados a 550°C durante 180 min. (porcentajes obtenidos mediante EDS).

4.3.3 Análisis químico (distribución de los componentes en el compacto).

Con el fin de completar el estudio de la composición química de las fases y apreciar la homogeneidad química del sustrato (blanco), se realizó un mapeo de Al, Si y O. El análisis realizado para los compactos 50/50 sinterizados a 550 °C se muestra en la figura 4.16.

En estas imágenes se puede apreciar una distribución homogénea de los componentes (Al-Si-O) en el compacto.

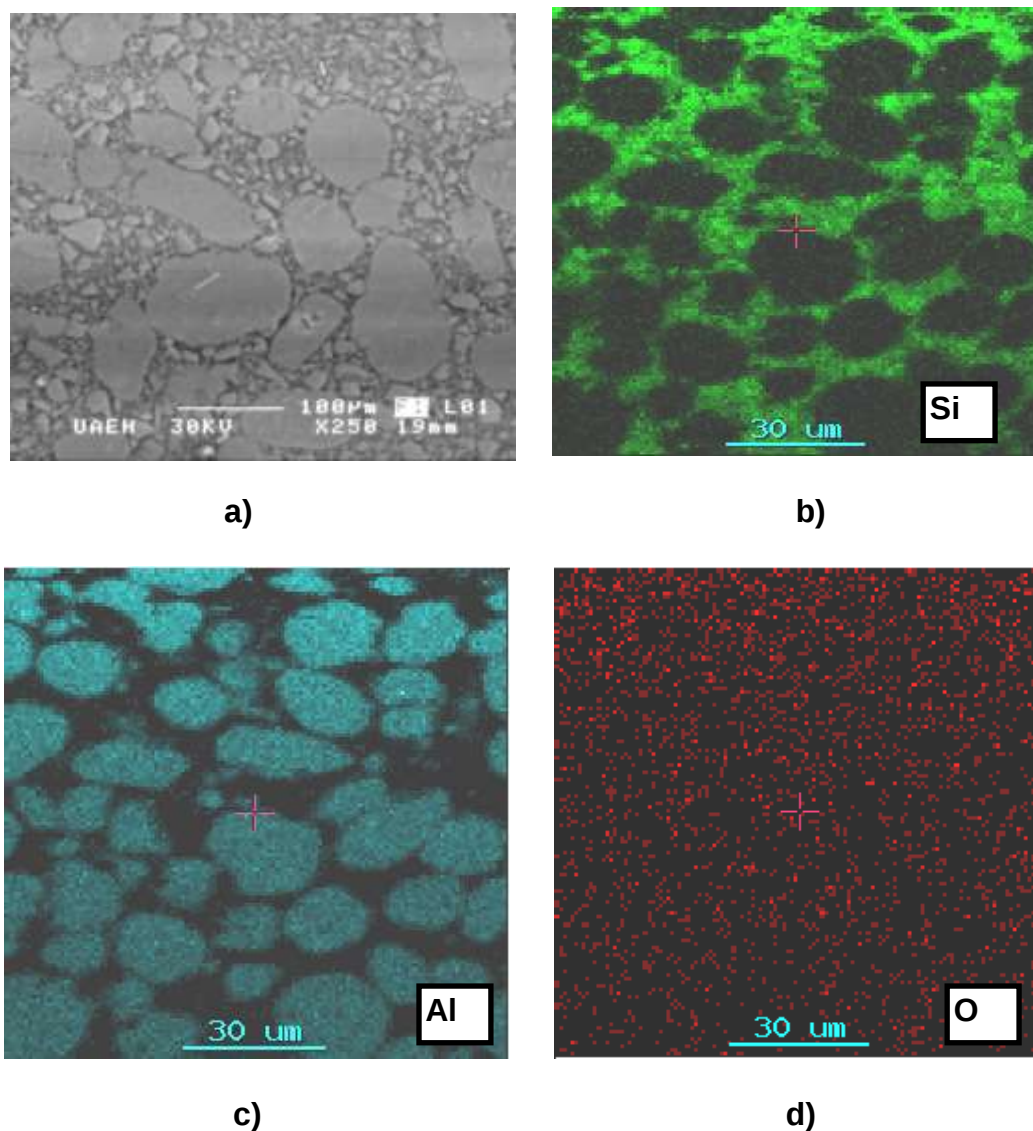


Fig. 4.17. Distribución de elementos en el compacto Al-50Si sinterizado a 550°C durante 180 min. a) Micrografía del compacto Al-XSi 50/50. b) Distribución de Si. c) Distribución de Al. d) Distribución de O (MEB).

CONCLUSIONES

1. Los análisis químicos de los cuatro polvos empleados: Al-A, Al-B, Si-A y Si-B dieron como resultado purezas superiores al 97.5 % en peso para todos los materiales en bulto y hasta del 12 % en peso de oxígeno en la superficie de las partículas de silicio más finas. Las principales impurezas son derivadas de la oxidación de dichos materiales, tanto en la superficie como en el volumen total. La sinterización de los compactos pudo realizarse adecuadamente a pesar de la presencia de dichos óxidos. Por otro lado, los óxidos remanentes pueden favorecer la obtención de los recubrimientos de SiAlON ya que estos están constituidos por fases que involucran al oxígeno.
2. Los tamaños y morfologías de los polvos empleados influyen significativamente sobre la etapa de compactación. Los polvos esféricos y los polvos finos generan baja resistencia en verde de los compactos, sin embargo para obtener una composición química homogénea es recomendable partículas pequeñas. Así pues a pesar de las dificultades para conseguir resistencias en verde adecuadas se elaboraron compactos con los polvos Al-A y Si-A con morfologías esférica y angular respectivamente, los tamaños medios de partícula fueron de 40 μm para el aluminio y de 13 μm para el silicio, que son los tamaños más pequeños de los cuatro polvos analizados
3. Se elaboraron compactos con diferentes proporciones de Al-XSi (30-70, 50-50 y 70-30 % en peso) aplicando una presión de 800 MPa. Los compactos con mayores cantidades de silicio, 50 y 70 % en peso, presentan menor resistencia en verde y en consecuencia grietas o rotura durante la expulsión del molde y su manipulación. Este comportamiento se atribuye a la gran fragilidad del Si, provocando que durante el proceso de compactación las partículas prácticamente no sufran deformación plástica y en consecuencia no se forman uniones físicas (anclaje mecánico) entre ellas mismas. Cuanto más alto es el contenido de silicio más probabilidad de que estén juntas varias partículas de silicio y no se adhieran mecánicamente al aluminio.

4. El análisis térmico diferencial, SDTA de las distintas mezclas de Al-XSi, permitió determinar los parámetros de sinterización más adecuados, los cuales fueron: atmósfera 80H₂-20N₂, en un horno de tubo a temperaturas entre 480 y 550 °C durante un período de 60 a 180 minutos.
5. Las condiciones de sinterización más favorables fueron: 550 °C durante 180 minutos, con atmósfera de 80H₂-20N₂, los blancos obtenidos de esa manera presentan gran estabilidad dimensional, poca porosidad, buena homogeneidad en la composición química y adecuada resistencia mecánica para su aplicación en la pulverización catódica de alto vacío (sputtering).

GLOSARIO

Blanco. Material que se pretende depositar Al-XSi.

Compacto. Es un objeto producido por la compresión de un polvo de metal generalmente, mientras es confinado en un dado, con o sin la inclusión de constituyentes no metálicos.

Compactabilidad. La capacidad de un polvo metálico a ser presionada dentro de una forma deseada la cual mantiene su integridad durante procesos subsecuentes. La compactabilidad es una función de la compresibilidad y el esfuerzo en verde.

Densidad aparente. La masa por unidad de volumen del polvo es expresada como g/cm^3 determinada por un método especificado.

Densidad. La masa por unidad de volumen de una pieza pulvimetalúrgica.

Distribución de tamaño de partícula. Es el porcentaje por masa, o por número de cada fracción dentro del cual la muestra de polvo ha sido clasificado con respecto al número de mallas o micrómetros. Sinónimo Distribución de tamaño de partícula por masa, Distribución de tamaño de partícula por frecuencia.

Endurecido por envejecimiento: Tratamiento térmico especial de endurecimiento por dispersión. Mediante un tratamiento por solución, un templado y un envejecimiento, se forma un precipitado coherente, que consigue un efecto sustancial por envejecimiento.

Lubricante. Es un agente mezclado o incorporado en un polvo para facilitar el prensado y expulsión del compacto.

Molienda. Es el tratamiento de un polvo metálico o de una mezcla de polvos metálicos, como un molino de bolas para alterar el tamaño o forma de las partículas individuales o para cubrir un componente de la mezcla con otra.

Mezclado. Es la mezcla minuciosa de polvos de 2 o más materiales.

Metal poroso. Una estructura metálica teniendo porosidad interconectada controlada.

Metalurgia de polvos. Es el arte de producir polvos metálicos y de la utilización de polvos metálicos para la producción masiva de materiales y objetos formados.

Prensado en frío. El formado de un compacto en un cuarto de temperatura.

Porción de la densidad. La porción de la densidad determinada de un compacto a la densidad absoluta del metal de la misma composición, usualmente expresada como porcentaje. Sinónimo % de densidad teórica.

Porosidad. Poros continuos que se extienden a la superficie de un compacto sinterizado usualmente aplicado a materiales de metalurgia de polvos.

Presión isostatica. La presión de un polvo por sometimiento a presiones generalmente iguales para cada dirección.

Polvo. Definido como un sólido finamente dividido, más pequeño que un milímetro.

Polvo metálico. Son partículas discretas de elementos metálicos o aleaciones normalmente con rangos de tamaño de 0.1 a 1000 micrómetros.

Polvo mixto. Es un polvo hecho por una mezcla de 2 o mas polvos tan uniforme como sea posible los constituyentes del polvo varían en composición química, en tamaño de partícula y forma.

Resistencia en verde. Es la influencia de cada presión de las partículas de polvo cuando se comprimen tan severamente que las superficies irregulares se unen y

una cierta cantidad podría soldarse tomando un lugar entre sus superficies, basándose en la morfología.

Sinterización continúa. Presinterización o sinterización de tal manera que los objetos son llevados al horno para un grado de mezclado ya sea manualmente o mecánicamente.

Sinterización. Enlace metalúrgico de partículas de una masa de polvo o compacto resultado de un tratamiento térmico a una temperatura de bajo del punto de fusión del principal constituyente.

Tamaño de partícula. La dimensión lineal controlada de una partícula individual determinada por análisis con mallas u otros medios adecuados.

Tenacidad. Medida de la cantidad de energía absorbida por un metal al romperse. Se determina por el área encerrada en la grafica esfuerzo-deformación.

Tiempo de sinterizado. Es el tiempo total transcurrido durante el cual la diagonal espécimen de la metalurgia de polvos esta dentro de un porcentaje especificado de la temperatura de sinterización indicada.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Raymond, A. Higgins. Ingeniería Metalúrgica, Cuarta Edición, Compañía Editorial Continental, S.A., México, 1976. P352-354.
- [2] Vargas Ortiz Alvaro Ramon “Desarrollo y Caracterización de Aleaciones Cerámicas del Tipo (Si, Al)(O, N) Mediante la Técnica de Erosión Catódica Reactiva”, Maestría en Ciencia con Especialidad en Materiales IPN 2005.
- [3] Metals Hanbook, Vol. 8, 8ª Ed., American Society for Metals, 1972.
- [4] Metals Hanbook, Vol. 2, 10ª Ed., American Society for Metals, 1972.
- [5] Askelan, Donald R. Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Tercera Edición, International Thomson Editores, S.A., México, 1998. P508-511.
- [6] Sydney, H. Avner. Introducción a la Metalurgia Física, Segunda Edición, McGraw-Hill, S.A. de C.V., México, 1995. P599-625.
- [7] Frank, King. El Aluminio y sus Aleaciones, Primera edición, Limusa Noriega Editores, S.A. de C.V., México, 1992. P106-120.
- [8] Hosford, W. F. y J. L. Duncan “The Aluminium Beverage Can” Scientific American, Septiembre de 1994, pp. 48-53.
- [9] Metals Hanbook, Vol. 9, 9ª Ed., American Society for Metals, 1985.
- [10] Woldman`s Engineering Alloys 6th ed. R.C. Gibbons. Ed. American Society for Metals. 1979.
- [11] Keiser, Carl A. Ciencia de Materiales para Ingeniería, Editorial Limusa-Wiley, México, 1972. P258-260.

- [12] Robert, E. Reed-Hill. Principio de Metalurgia Física, Segunda Edición, Compañía Editorial Continental, S.A., México, 1979. P284-290.
- [13] <http://www.azom.com>
- [14] <http://www.processepma.com>
- [15] <http://www.ametek84/metalspowders.com>
- [16] http://www.read./Books/b_metalspowers.com
- [17] <http://www.mrl.psu.edu/ResearchActivities/CDS/yener.com>
- [18] <http://www.tecnun.com>
- [19] Bellstone, Shrewsbury. Introduction to power metallurgy-The process and its products, First Edition, Editorial (EPM), Old Bank Buildings, United Kingdom.
- [20] <http://www.southcomgroup.com>
- [21] Seybolt A. U. y Burke J. E.. Técnicas de Metalurgia Experimental, Primera edición, Editorial Limusa Wiley, S.A. de C.V., México, 2001. P283-313.
- [22] Jhon E. Neely. Metalurgia y Materiales Industriales, Segunda Edición, Limusa Noriega Editores, S.A. de C.V., México, 2001. P303-313.
- [23] www.Catalogocastellano2006.com
- [24] William, F. Smith. Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales, Segunda Edición, McGraw-Hill/Interamericana de España, S.A., México, 1993. P554-559.
- [25] Schwarzkopf Paul, Powder Metallurgy, The Macmillan Co., Nueva York, 1947.

- [26] Kalpakjian Serope, Manufacturing Engineering and Technology, Addison-Wesley Publishing Company, Second Edition.