Compocasting de la aleación ZA-27 reforzada con partículas de SiC

Hader Vladimir Martínez^a*, Marco Fidel Valencia^b, Farid Chejne^c, Javier Cruz^a

^aGINUMA, Universidad Pontificia Bolivariana, Circ. 1^a N.º 70-01, A. A. 56006, Medellín, Colombia. ^bEscuela de Ingeniería de Antioquia, A. A. 7516, Medellín, Colombia.

^cInstituto de Energía, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, A. A. 568, Medellín, Colombia.

(Recibido el 21 de octubre de 2005. Aceptado el 8 de noviembre de 2005)

Resumen

En línea con otros trabajos ejecutadas por los autores sobre el desarrollo de composites metálicos: ZA-27/C/xx_p, Pb-Sn20%wt/SiC/xx_p y Al-Cu8%wt/SiC/xx_p, en este trabajo se reportan los resultados obtenidos en la síntesis de composites ZA-27/ β -SiC/xx_p. Actualmente en el ámbito comercial se encuentran disponibles gran número de partículas reforzantes; en esta investigación sin embargo, se utilizaron partículas de β -SiC, sintetizadas a partir de desperdicios de cáscara de arroz. La técnica de producción utilizada para la consolidación de los composites fue el *compocasting*. La implementación de la misma consistió en el diseño y construcción de un equipo reocolador capaz de procesar tanto aleaciones en estado semisólido, así como composites metálicos de tipo particulado. La caracterización de los materiales obtenidos mediante pruebas mecánicas y microscopía óptica, en comparación con la aleación base, permitieron validar los efectos de las diferentes variables de proceso y las mejoras obtenidas en propiedades mecánicas.

----- Palabras clave: compocasting, ZA-27, SiC, materiales compuestos.

Compocasting of the ZA-27 alloy, reinforced with SiC particles

Abstract

Results obtained during the synthesis of ZA-27/B-SiC/xxp metal matrix composites are reported. These results are in line with other works conducted by the authors on ZA-27/C/xxp, Pb-Sn20%wt/SiC/xxp and Al-Cu8%wt/SiC/xxp. There are many kinds of commercially-available reinforcement particles. Nevertheless, for this

^{*} Autor de correspondencia: teléfono: +57+4+4159095, fax: +57+4+4112372, correo electrónico: hader.martinez@upb.edu.co (H. V. Martínez).

research β -SiC particles obtained from wastes of rice husk have been used. The technique employed for fabrication of composites was Compocasting. It consisted on the design and construction of an experimental rheocaster, useful for semi-solid as well as particulate metal matrix composites processing. The characterization by mechanical tests and optical microscopy and comparison with the base alloy, allowed validation of the effects of different process variables and improvements in mechanical properties.

----- Key words: compocasting, ZA-27, SiC, composite materials.

Introducción

Entre el conjunto de aleaciones base Zn, las aleaciones Zn-Al (aleaciones ZA o ALZEN) han llamado mucho la atención en los últimos años como materiales substitutos de aleaciones base aluminio, hierros fundidos y bronces [1]. Entre las aleaciones ZA (ZA-8, ZA-12 y ZA-27), la aleación ZA-27 (ASTM B669-82, 25-28 %Al, 2,0-2,5 %Cu, 0,01-0,02 %Mg y Zn como balance) es la de mayor resistencia mecánica, ductilidad y resistencia al desgaste del grupo [2]. A pesar de sus ventajas, las propiedades mecánicas de la aleación ZA-27 solo son satisfactorias hasta 100° C [3], razón que ha justificado en parte el desarrollo de composites metálicos base ZA-27. Como materiales reforzantes se han utilizado partículas carbonosas [4], Al₂O₃ [5], grafito [6], vidrio [7] y SiC [8]. En el caso del SiC, las investigaciones desarrolladas han versado sobre SiC comercial y los resultados obtenidos aún no explican completamente las mejores rutas que garanticen la correcta compatibilidad para el sistema ZA-27/SiC. En general, existen más de 200 politipos de SiC de los cuales el de tipo β o 3C, perteneciente a la red cúbica moissanite, resulta interesante en virtud de su moderada temperatura de proceso y por poseer conductividad eléctrica y térmica a pesar de su carácter cerámico [9]. Esta variedad de SiC fue utilizada como reforzante de una matriz ZA-27 en el curso de esta investigación. La síntesis del β-SiC fue desarrollada mediante pirólisis de cáscara de arroz (CA), siguiendo el procedimiento diseñado conjuntamente con Valencia [10].

Compatibilidad del sistema ZA-27/β-SiC

Puede argumentarse que se logra mayor adherencia en un sistema metal-cerámico cuando se manifiesta disminución del ángulo de contacto (θ):

$$\gamma_{lg} \cos \theta = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} \tag{1}$$

Donde γ_{lg} es la tensión superficial del metal y γ_{sg} la correspondiente para el sólido cerámico. La figura 1(a) es una imagen de partículas abrasi-

vas de α -SiC comercial. Se observa claramente la diferencia en rugosidad en contraste con el β -SiC de la figura 1(b), para el cual los sitios de mordentación natural pueden actuar como sitios de anclaje mecánico con la matriz de ZA-27. Estas mordentaciones naturales producto de la descomposición térmica del subproducto de CA, aumentan el término γ_{sg} , lo cual es favorable para la potencial adherencia entre el β -SiC y la aleación ZA-27. De este modo, Cos $\theta > 0$, o lo que es igual, $\gamma_{sg} > \gamma_{sl}$, con lo cual, la interacción metal-cerámico se mejora, causando además una potencial desadsorción de los gases que hayan sido incorporados en la superficie de la partícula.



(a)



Figura 1 Micrografía SEM: (a) SiC de grado abrasivo y (b) β -SiC obtenido por pirólisis de CA

La figura 2 ilustra la variación del ángulo de mojado como función de la temperatura para el caso estudiado. En esta figura la escala de las abscisas coincide con el rango de solidificación de la aleación ZA-27 (435-492 °C), dentro del cual se desarrolla el *compocasting* del material a una fracción de sólidos (f_s) particular. Para el β-SiC se encuentran ángulos de contacto inferiores en contraste con el α-SiC, pero que manifiestan en general un no mojado ($\theta >> 90$ °C), característica usual en el caso de sistemas metal-cerámico; v. g. para $f_s < 0,35$ ($T_{ZA-27} > 460$ °C), se encuentra un valor de $\theta ~ 152 \pm 2,5^{\circ}$.

Dado que ciertos elementos reactivos pueden mejorar la adhesión en un determinado sistema metal-cerámico [11], en el rango semisólido de la aleación, el menor valor del ángulo de mojado del sistema ZA-27/ β -SiC, con respecto al sistema ZA-27/ α -SiC, se puede explicar en virtud del contenido de Si en las partículas de β -SiC [10]. Según Eustathopoulos et al. [12], el mecanismo involucrado es producto de una quimoabsorción de Si en la interfase metal-cerámico, formando un fuerte enlace entre el Si y el SiC.

Puesta a punto de la técnica de compocasting

Debido a su sencillez, las técnicas de dispersión han sido tal vez las más difundidas para la fabricación de composites metálicos, entre ellas el *compocasting* es la variante más popular para la fabricación de composites metálicos de refuerzo discontinuo [13]. Esta técnica consiste en la incorporación de partículas reforzantes en una aleación metálica parcialmente fundida, de suerte que la acción mecánica de mezclado favorece el contacto y la mojabilidad entre el refuerzo y la matriz.



Figura 2 Variación del ángulo de mojado con la temperatura para los sistemas ZA-27/ α -SiC y ZA-27/ β -SiC en atmósfera de Ar

Revista Facultad de Ingeniería ----- 53

Adicionalmente, el estado semisólido de la matriz durante el proceso se traduce en un flujo más laminar previniendo el transporte y migración de partículas de refuerzo por diferencia de densidades con respecto al metal, siempre que se asegure la homogénea distribución del material particulado.

El equipo experimental puesto a punto para el curso de las investigaciones [14], consistió en un crisol dentro del cual se realiza el procesamiento semisólido de la aleación metálica con atmósfera controlada, así como la posterior mezcla por medios mecánicos con el material de refuerzo.

Síntesis de composites

El procesamiento del material fue realizado en la siguiente secuencia: inicialmente, se colocaron aproximadamente 1.000 g de la aleación base en el crisol de grafito, luego se calentó el material a una temperatura superior a líquidus (> 492 °C) y se procedió a descender el agitador hasta introducirlo en el caldo.

Posteriormente, la temperatura del horno se disminuyó a una velocidad promedio de 3 °C/min, hasta que la colada alcanzó la temperatura de trabajo deseada en el rango semisólido. El material de refuerzo fue adicionado a continuación y se mantuvo la agitación por un lapso de 30 min para efectuar un buen trabajo de cizallamiento de la pasta semisólida.

Una vez transcurrida la agitación, se procedió a bascular el horno para hacer fluir el material por gravedad en un molde refrigerado. Finalmente de cada lingote, se obtuvieron especímenes que fueron sometidos a pruebas de caracterización.

En el caso estudiado, el trabajo requerido para la inmersión del β -SiC (W_{γ}), ecuación 2, disminuye con el aumento de temperatura. Los valores calculados se equipararon al reportado para aleaciones Al-2Cu a 700 °C [15], resultando energéticamente más favorable la inmersión de las partículas de β -SiC en contraste con partículas de α -SiC (figura 3).

$$W_{\gamma} = \gamma_{sl} - \gamma_{sg} \tag{2}$$

$$W_{adh(ZA-27/SiC)} = \gamma_{ZA-27} \left(1 + \cos \theta\right) \tag{3}$$

Por otro lado, la magnitud del trabajo de adhesión, $W_{adh(ZA-27/\beta-SiC)}$, ecuación 3, es probablemente una función más dependiente de las interacciones físicas (fenómenos superficiales de anclaje mecánico) entre el metal y las partículas cerámicas de β -SiC, gracias al mordentado natural que estas presentaron.

Morfología

La evaluación microestructural de la aleación ZA-27 realizada por microscopía óptica (figura 4(a)), mostró fundamentalmente una morfología dendrítica de fase α (fcc) rica en aluminio y rodeada de una estructura eutectoide muy fina de fase $\alpha + \eta$. Para esta microestructura la concentración de fase α disminuye desde corazón dendrítico hasta alcanzar un valor crítico en la zona interdendrítica, mientras que la concentración de Zn y Cu es un tanto opuesta a la del Al. Para ambos la máxima concentración se halla en las zonas interdendríticas tal como lo señalan también Bobic et al. [5].

Según Martínez [16], si $k\rho C$ (con $k = \beta^{-1}$, β el coeficiente volumétrico de expansión térmica, ρ la densidad y *C* la capacidad calórica) es la magnitud de energía por unidad de volumen requerida para corregir mecánicamente el crecimiento dendrítico durante el procesamiento semi-sólido de la matriz, se tiene que las fases ricas en Zn y Cu requerirían de mayores energías para un potencial cambio a una microestructura no dendrítica. Razón por la cual, la fase α rica en Al, siendo además una fase primaria, se transforma fácilmente en una microestructura semi-globular (figura 4(b)).

Durante la solidificación, las partículas de fase α continúan creciendo en el líquido en la medida que otras más forman pequeños núcleos. Cuando la velocidad de enfriamiento se aumenta, la interfase de solidificación se rompe formando pequeñas extremidades a lo largo de la frontera de grano.



Figura 3 Evolución de las energías de inmersión en función del ángulo de contacto

Las figuras 4(c) a 4(f) ilustran las micrografías de un composite ZA-27/β-SiC/12p, procesado a 455 °C, ($f_s \sim 44,98\%$), 400 r. p. m y 15 min de mezcla luego de adicionado el reforzante, las partículas de β-SiC tenían un tamaño de 125 µm. Se observa que luego de vaciada la pasta de composite, la solidificación del líquido remanente es acelerada produciendo una fina microestructura dendrítica, donde las partículas primarias de fase α con forma de roseta, están fuertemente cohesionadas a la matriz (figura 4(c)).

En general, se ha encontrado que el tamaño de las partículas de refuerzo no presenta influencia en la formación de la microestructura globular, mostrando en promedio una distribución homogénea del material de refuerzo en una matriz sin ataque químico (figura 4(d)). Al hacer el ataque químico, se observa posteriormente que las partículas se encuentran siguiendo una trayectoria demarcada por el líquido remanente que solidifica al final y que luego de la solidificación del composite, estas partículas hacen parte de la misma región ocupada por la fase $\alpha + \eta$ (figura 4(e)). Esta distribución no es siempre eficaz y es el resultado de una mojabilidad apropiada y de unas condiciones ideales de mezclado [16].

Finalmente, la formación de zonas reactivas en la interfase, la cual es evidencia de potenciales interacciones químicas, no se observa con claridad mediante pruebas de microscopía óptica a los composites (figura 4(f)). Es claro sin embargo, que la fase eutectoide, que genera una intercara de aspecto oscuro en la interfase metal-partícula, es N.º 37, julio de 2006 ----



Figura 4 Microscopía óptica: (a) aleación ZA-27 fundida, (b-f) Composite ZA-27/ β -SiC/12p; (b) seudopartícula de fase α ; (c) matriz dendrítica y formación inicial de la microestructura globular, se observa un pequeño cluster de tres partículas de β -SiC en el costado inferior derecho; (d) distribución de partículas en la matriz sin ataque; (e) distribución de partículas de β -SiC; (f) zona de intercara. Ataque con CrO₂ (200 g), Na₂SO₄ (15 g) y H₂O destilada en todos los casos que corresponde

25µm

(f)

100µm

56 ----- Universidad de Antioquia

(c)

la involucrada en el potencial mecanismo de quimoabsorción del Si contenido en las partículas.

Comportamiento mecánico

Los resultados de las pruebas mecánicas de tracción de los dos composites son listados en la tabla 1, se lista adicionalmente el valor de resistencia mecánica del material base solamente fundido. Las variables de proceso usadas en cada caso se listan en la tabla 2. Teóricamente la resistencia a la tracción del material compuesto aumenta con la disminución del tamaño de las partículas de refuerzo [17]. De este modo, considerando el posible atrapamiento de gases ocasionado por la mayor velocidad de rotación empleada durante la síntesis del composite ZA-27/SiC_p, se tiene que el aumento en resistencia de este composite es sólo del orden del 3,41% en comparación con la aleación matriz en su estado de suministro.

Material	Resistencia máxima (Mpa)	
Fundido	307,5	
	ZA-27/β-SiC _p /12	
Compositos	350,0	
Composites	ZA-27/SiC _p /1	
	318,35	

Tabla 1 Resistencia a tracción de los materiales compuestos

Tabla 2 Condiciones de proceso durante el Compocasting

Factores		Composite			
		ΖΑ-27/ β-SiC	ZA-27/SiC	Unidad	
Proceso	А	455	465	°C	
	В	400	462	r. p. m.	
Refuerzo	С	15	15	mm	
	D	30	30	min	
	Е	12	1	%	
	F	37	60	μm	

A: temperatura promedio de proceso, B: velocidad de agitación, C: profundidad del agitador desde el fondo del crisol, D: tiempo de mezclado con el refuerzo, E: porcentaje en volumen de refuerzo, F: tamaño de refuerzo.

Por otro lado, la resistencia del composite ZA-27/ β -SiC_p cuando se compara con la aleación fundida es mayor respecto de la obtenida en el composite ZA-27/SiC_p (~14%). Este aumento en resistencia puede explicarse a la luz de la morfología mordentada del del β -SiC (figura 1(b)), la cual permite mayor anclaje mecánico con la matriz en lugar de la superficie lisa del SiC comercial (figura 1(a)).

Conclusiones

Se ha encontrado menor valor del ángulo de mojado del sistema ZA-27/ β -SiC en contraste con el sistema ZA-27/ α -SiC, este segundo fenómeno se fundamenta en una potencial quimoabsorción de Si en la interfase metal-cerámico formando un enlace de tipo covalente entre el Si y el SiC. En cuanto al composite fabricado, las partículas de refuerzo se encuentran en una trayectoria demarcada por el líquido remanente que solidifica al final. Luego de la solidificación del composite, estas partículas hacen parte de la misma región ocupada por la fase α + η .

Agradecimientos

Los autores agradecen a Colciencias y al CIDI-UPB el apoyo financiero del proyecto N.º 1210-08-12545, del cual hace parte este trabajo.

Referencias

- L. J. Yang. "The effect of casting temperature on the properties of squeeze cast aluminium and zinc alloys". *Journal of Materials Processing Technology*. Vol. 140. 2003. pp. 391-396.
- Barnhurst. Gravity casting of Zinc-Aluminum alloys: Development of foundry parameters for casting in sand, AFS Transactions. 1991. pp. 321-324.
- R. Guerriero, J. B. Parse, I. Tangerini. *Metal matrix composites utilizing Zn-Al alloys*. 25th Annual Conference of Metallurgists. Toronto-Canadá. 1986. pp. 229-248.
- V. Martínez, J. Cruz. Preparation of the Alloy ZA-27 for the Elaboration of Metal Matrix Composites by Rheocasting. International Conference on Composite Materials - COMAT, Mar del Plata Argentina. Dec. 10-12. 2001. pp.107-108.
- M. T. Bobic, J. N. Ilic, "Microstructure and strength of ZA-27-based composites reinforced with Al₂O₃ particles". *Materials Letters*. Vol. 57, 2003. pp. 1683-1688.
- S. C. Sharma, B. M. Girish, R. Kamath, B. M. Satish. "Graphite particles reinforced ZA-27 alloy composite materials for journal bearing applications". *Wear:* Vol. 219. 1998. pp. 162-168.
- S. C. Sharma, B. M. Satish, B. M. Girish, R. Kamath, H. Asanuma. "Dry sliding wear of short glass fibre reinforced zin-aluminium composites". *Tribology International*. Vol. 31. 1998. pp. 183-188.

- K. H. W. Seah, S. C. Sharma, P. R. Rao, B. M Girish. "Mechanical properties of as-cast and heat-treated ZA-27/silicon carbide particulate composites". *Materials & Design.* Vol. 16. 1995. pp. 227-281.
- H. V. Martínez, J. Cruz. *Metales y composites en el estado* semi-sólido. Universidad Pontificia Bolivariana. IX Jornadas de Investigación. Medellín. 2004. pp. 113-119.
- H. V. Martínez, M. F. Valencia, L. J. Cruz, F. Chejne. "Production of β-SiC by pyrolysis of rice husk in gas furnaces". *Ceramics International* (en imprenta).
- B. F. Quigley, G. J. Abbaschian, R. Wunderlin y R. Mehrabian. "Method for fabrication of aluminum-alumina composites". *Metallurgical Transactions A*. Vol. 13. 1982. pp. 93-100.
- C. Rado, S. Kalogeropoulou, N. Eustathopoulos. "Bonding and wetting in non-reactive metal SiC systems: weak or strong interfaces?". *Materials Science* and Engineering A. Vol. 276. 2000. pp. 195–202.
- H. V. Martínez, M. F. Valencia, J. Cruz. "Compocasting process of cast Zamak particulate composites". *Frontiers in Materials Research, A CIAM-CIMAT-CONICYT WORK-SHOP*. Viña del Mar. Chile. 26-29 de abril. 2004. p. 68.
- 14. H. V. Martínez, O. Torres. J. Ramírez, J. Cruz. Diseño, construcción e implementación de un reocolador experimental para la fabricación de metales reforzados base zamak. Memorias II Congreso Internacional de Materiales-VII, Congreso Nacional de Corrosión y Protección. Bucaramanga. Colombia. 2003. pp. 1-10.
- W. Clyne, P. J. Whiters. An introduction to metal matrix composites. Cambridge Solid State Sciences Series. Cambridge University Press. 1993.
- H. V. Martínez. Síntesis en estado semi-sólido de composites metálicos base ZA-27 reforzados con β-SiC. Universidad Pontificia Bolivariana, Facultad de Formación Avanzada, Medellín. Colombia. 2005.
- J. Cruz, A. Madroñero. VI Congreso Nacional de Ingeniería y de Materiales con participación internacional, Tacna. Perú. 1995. pp. 837-848.