

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Metalurgia de la soldadura : estudio de las estructuras
obtenidas al aplicar la T.S.P. a aleaciones del sistema Al-Si**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Antonio José Criado Portal

DIRECTOR:

Felipe A. Calvo Calvo

Madrid, 2015

TP
1984
205

Antonio José Criado Portal



X-53-044321-9

METALURGIA DE LA SOLDADURA: ESTUDIO DE LAS ESTRUCTURAS OBTENIDAS
AL APLICAR LA T.S.P. A ALEACIONES DEL SISTEMA Al-Si

Departamento de Metalurgia
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1984



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº 205/84

© Antonio José Criado-Portal
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1984
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-20407-1984

ANTONIO JOSE CRIADO PORTAL

METALURGIA DE LA SOLDADURA: ESTUDIO DE LAS ESTRUCTURAS
OBTENIDAS AL APLICAR LA T.S.P. A ALEACIONES DEL SISTEMA
Al-Si.

Director: Prof. Dr. D. Felipe A. Calvo

Departamento de Metalurgia
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid

METALURGIA DE LA SOLDADURA:
ESTUDIO DE LAS ESTRUCTURAS
OBTENIDAS AL APLICAR LA T.S.P.
A ALEACIONES DEL SISTEMA Al-Si.

MEMORIA PRESENTADA POR ANTONIO
JOSE CRIADO PORTAL PARA ASPIRAR
AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS
QUIMICAS.

MADRID, MAYO DE 1.983

A Laura y Abderrahman.

Hay una categoría de pintores holgazanes que quisieran vivir rodeados de azules y oro, y alegan tontamente que no trabajan bien porque están mal pagados. ¡Valiente disculpa!; no saben hacer obras buenas y dicen; "Esta es cara, la otra es más barata, la otra de ocasión"; haciéndolo ver así que tienen obras de todos los precios.

No quieras darnos a entender que estando mal pagado te quita la pobreza el tiempo necesario para estudiar y que no te perfeccionas por eso; no hay tesoros bastantes para que lo consigieras.

Lo que ganas acaba con tu vida; pero si estudias y logras tu labor ajustándote al método de las dos perspectivas, dejarás una obra que te valdrá un honor mucho más valioso que el puculio. De eso, y sólo de eso, debes enorgullecerte, no del dinero que poseas, bueno para atraer las calamidades de la envidia y la codicia de los ladrones. El renombre del rico acaba con su vida; nadie se acuerda más que del tesoro y no del tesorero. De otra clase es la gloria que proviene de las virtudes. ¡Cuántos emperadores y príncipes que han pasado sin dejar memoria buscaron riquezas y Estados para acreditar su nombre!. El deseo del sabio se realiza mucho antes que el del rico, pues la virtud sobrepasa a la riqueza. Los tesoros no proporcionan gloria alguna al que los acumula; la ciencia, por el contrario, elogia eternamente a su creador, porque es hija de quien la genera, y no como el dinero, que es hijastro.

"Tratado de la Pintura"

Leonardo da Vinci.

Nada se ha improvisado. A las exigencias de cada proyecto, el metalúrgico moderno ha contribuido con el material idóneo, estudiado, experimentado y fabricado con criterio científico.

"La España de los Metales"

F. A. Calvo

AGRADECIMIENTO

Mi agradecimiento a mi Profesor y Maestro en la Ciencia Metalúrgica y en el arte de la vida, Dr. D. Felipe A. Calvo Calvo por su acertada dirección, dedicación y ayuda, que ha supuesto la realización de esta Memoria.

Quiero agradecer así mismo, al Dr. J. M^º Guilemany su inestimable ayuda técnica y moral.

Al Dr. Gómez de Salazar, amigo y compañero, cuya incondicional cooperación ha sido decisiva para la realización del presente trabajo.

A P. Núñez por su providencial y desinteresada participación en la edición de este volumen.

Al Dr. Molleda y a mis compañeros del Departamento de Metalurgia, siempre dispuestos a aportar sus ideas y colaboraciones.

A A. Bravo, J. Escámez, y J. Herrero, colaboradores imprescindibles en la realización técnica de la investigación.

Y por último agradezco la inestimable ayuda y aliento de C. Párraga, P. Martín, A. Rodríguez y M. de la Cámara, colaboradores infatigables, que a lo largo de la investigación aportaron fé y trabajo a raudales.

I N D I C E

	<u>Página</u>
1. <u>INTRODUCCION</u>	1
2. <u>ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS</u>	3
a. Técnicas Experimentales Empleadas	3
b. Estudios físicos y termodinámicos sobre las aleaciones Al-Si.	3
c. Estudios sobre la "Modificación"	4
d. Propiedades y Aplicaciones	4
3. <u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	4
- Preparación de las aleaciones estudiadas	
- Mecanización de probetas.	
- Técnica T.S.P.	
4. <u>METALOGRAFIA</u>	6
4.1. <u>Estructuras de los materiales de partida</u>	6
- Al-2% Si en peso, colada en coquilla.	
- Al-8% Si en peso, colada en coquilla.	
- Al-12% Si en peso, colada en coquilla.	
- Al-20% Si en peso, lingote original.	
- Al-12% Si en peso, colada en coquilla y modificada.	
- Al-12% Si en peso, colada en coquilla y <u>sobremodificada</u> .	
4.2. <u>Estructuras obtenidas mediante T.S.P.</u>	10
- Baño de Fusión (Al-2,8,12 y 20% Si)	
- Borde del baño de Fusión (Al-2,8,12 y 20% Si)	
- Z.A.C. (Al-12 y 20% Si).	
4.3. <u>Tratamientos térmicos convencionales</u>	16
- Al-2% Si en peso, moldeada en coquilla y ensayada mediante T.S.P.	

Página

- Al-12% Si en peso, moldeada en coquilla y ensayada mediante T.S.P. . .

- Al-20% Si en peso, moldeada en coquilla y ensayada mediante T.S.P.

5. <u>DISCUSION</u>	19
6. <u>CONCLUSIONES</u>	22
7. <u>APENDICE</u>	24
8. <u>FIGURAS</u>	45
9. <u>BIBLIOGRAFIA</u>	116

1. INTRODUCCION.

Utilizando la T.S.P. para aleaciones del Sistema Al-Si, se produjeron ciclos térmicos no convencionales que determinaron la aparición de estructuras no tipificadas.

El registro de ciclos térmicos por medio de microtermopares, ha permitido interpretar las transformaciones registradas.

Debido a las peculiares características del ensayo, las microestructuras resultantes son atípicas y proporcionan valiosa información sobre el mecanismo y la cinética de la transformación de las fases implicadas.

Este estudio se realizó sobre aleaciones con distintos contenidos en Si (2, 8, 12 y 20 % en peso). La elección de las composiciones no se hizo atendiendo a su importancia sino porque se trataba de registrar e interpretar las transformaciones en que interviene tanto el Si primario como el procedente de la reacción eutéctica. Es sabido que las propiedades de una aleación dependen, esencialmente, de la naturaleza, tamaño, forma y disposición de las fases presentes; en este caso, se tratará siempre de estructuras bifásicas, formadas por α , solución sólida de Si en Al, y Si elemental. El Si -ya sea primario ó eutéctico- aparece en una matriz, ó fase continua, α , y su tamaño, forma y disposición serán las características que determinen las citadas propiedades. Existe el antecedente de ciertos trabajos en los que por reactivos adecuados, se ha provocado la disolución selectiva de una de las fases - α ó Si- lo cual ha permitido estudiar las formas de los cristales de Si cuando se desolvía la matriz (α), ó las huellas que dejaban en la matriz al disolverse aquellos (1) (2) (3) (4) (5) (6). En ambos casos la microscopía electrónica de barrido (SEM) es la técnica de observación idónea. Estos estudios dan una valiosa información particularizada e individualizada; pero importa no perder de vista que es la asociación real de ambas fases la que constituye el sistema aleado. El ataque químico selectivo debe utilizarse de acuerdo con la técnica de observación ele

gida -microscopía de luz visible ó electrónica- teniendo siempre presente que con la individualización de las fases desaparece algo consubstancial a su asociación estructural: la interfase -el contacto- que puede tener distinto significado para los diferentes sistemas.

En nuestro caso se trata de sorprender procesos ó transformaciones en fase de realización; la interpretación de las microestructuras no convencionales así obtenidas podría aclarar la naturaleza del proceso global, y ayudar a establecer su mecanismo, y permitir una estimación de su cinética.

Al provocar mediante ciclos térmicos muy rápidos, no convencionales en los que se puede llegar a la fusión local-, la transformación de estructuras tipificadas, se está en condiciones de profundizar, en los procesos de fusión y solidificación, de disolución y de cristalización ó precipitación.

Dentro de la característica más destacable en esta técnica -la gran rapidez de los ciclos térmicos impuestos- se puede operar en condiciones muy diversas que aun multiplican sus posibilidades. La técnica T.S.P. fué originalmente empleada en estudios sobre metalurgia de la soldadura, como la forma más idónea de reproducir los efectos que la fusión local de un material puede tener sobre éste en la llamada zona afectada por el calor (ZAC). Ideada y desarrollada por F.A. Calvo, ha sido descrita en varias publicaciones, así como los resultados con ella obtenidos (7) (8) (9). Recientemente se ha empleado en estudios semicuantitativos de las transformaciones en la ZAC en aceros (10), habiéndose simplificado la cámara primitiva.

Por la propia naturaleza del ensayo, la información que puede obtenerse en un solo ensayo es muy grande y variada. La Z.A.C. y el baño de fusión -muy importante en nuestro caso, ya que se trata de una aleación típica de moldeo- presentan un espectro continuo de microestructuras correspondientes a las diferentes velocidades de calentamiento ó fusión, y enfriamiento ó solidificación; así como temperaturas máximas alcanzadas y tiempo permanecido en ellas.

2. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

La bibliografía citada en este trabajo se puede clasificar en los siguientes apartados, perfectamente definidos: a) Técnicas experimentales empleadas b) Estudios físicos y termodinámicos sobre las aleaciones Al-Si, c) Estudios sobre la modificación d) Propiedades y Aplicaciones Mecánicas.

a) La T.S.P., técnica empleada en este estudio para provocar ciclos térmicos de soldadura, ha sido desarrollada y descrita en (7) (8) (9) (10).

Para la observación metalográfica, tanto en microscopía de luz visible como en microscopía electrónica de barrido, se han desarrollado nuevas técnicas de ataque químico, idóneas para la observación de las estructuras producidas en la T.S.P. tanto de su morfología como de su distribución, adecuadas, sobre todo, a las nuevas técnicas de observación mediante SEM. (1) (2) (3) (4) (5) (6) (11) (12) (13) (14) (15) (16) (17).

b) Son numerosos los trabajos publicados encaminados al esclarecimiento del mecanismo de nucleación y crecimiento de las fases presentes en el sistema Al-Si.

En cuanto a estudios orientados a explicar metalográficamente las estructuras aparecidas teniendo en cuenta la concentración de Si y velocidad de enfriamiento, se pueden citar: (18) (19) (20) (21) (22) (23) (24) (25) (26) (27) (28) (29) (30) (31) (32) (33) (34) (35) (36) (37) (38) (39) (40). También han sido estudiadas desde el punto de vista cristalográfico las distintas estructuras aparecidas en la solidificación bajo muy diversas condiciones cinéticas y termodinámicas: (41) (42) (43) (44).

Mediante estudios termodinámicos tanto de la aleación en estado líquido como sólida, se ha tratado de fijar variables que dieran alguna explicación coherente del comportamiento de la aleación durante el proceso de solidificación (45) (46) (47) (48).

c) Los estudios sobre la modificación -ya sea desde el punto de vista de nuevos agentes de afino, como de las consecuencias estructurales que trae consigo tal operación- son muy numerosos. La modificación con Na de las aleaciones eutécticas, representa el grupo mas numeroso de publicaciones: (49) (50) (51) (52) (53) (54) (55) (56) (57) (58) (59) (60) (61) (62) (63) (64) (65) (66) (67) (68). En la actualidad el uso de Sr como agente de afino ha permitido una mayor versatilidad sobre todo en el tiempo en que el caldo permanece fundido, obteniéndose de esta forma aleaciones modificadas permanentes: (69) (70) (71) (72).

Otro capítulo importante en la modificación es el que se refiere al afino de las aleaciones hipereutécticas, cuya importancia va creciendo: (73) (74) (75) (76) (77) (78) (79) (80) (81).

d) Respecto de las propiedades mecánicas que se derivan de la modificación o de la solidificación sin agentes de afino, pero sometiendo las aleaciones a distintas manipulaciones en el momento de la colada tambien son numerosas las publicaciones: (82) (83) (84) (85) (86) (87) (88) (89).

3. PARTE EXPERIMENTAL

A partir de un lingote de aleación Al-20% Si sin afinar (Figs. 3, 8a y 8b) cedido gentilmente por Aluminios de Galicia S.A., se obtuvieron por fusión en un horno de inducción, tipo Ajax (Figs. 4, 5), el resto de las aleaciones ensayadas (2,8 y 12% Si); colando en coquilla (Fig. 6, 7). En el caso de la aleación con un 12% de Si, parte de la colada se modificó con Na, moldeándose, así mismo, en coquilla. En estado de colada se ensayaron posteriormente mediante la T.S.P. Como impurezas notables, solo cabe reseñar, que el Fe se mantuvo en contenidos inferiores al 0,8% en peso. Metalográficamente se observaron algunas colonias del entéctico ternario Al-AlFe Si-Si con la forma típica de caracteres chinos para el constituyente (Figs. 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33).

Se mecanizaron probetas de dimensiones fijadas por experimentos previos (25 mm de \emptyset y 4 mm de espesor) (Fig. 3).

Después de pulida una de las superficies, se soldaron a ella microtermopares de Cromel-Alumel de 0.0062 mm de \emptyset , mediante descarga de condensadores.

Las probetas con los microtermopares así soldados, se montaron en el dispositivo experimental (Fig. 2) que consiste, basicamente, en una cámara de cobre, refrigerada por agua, donde se aloja la probeta. La cara pulida, con los microtermopares soldados, queda hacia el interior de la cámara y protegida por una atmósfera inerte (Ar).

Centrado sobre la otra cara y a una distancia de 2 mm, se coloca el electrodo de wolframio del dispositivo de soldadura (Fig. 2). Las señales de los microtermopares se recogieron en un registrador Linseis TYP 2041, que daba la velocidad (60 cm/min) adecuada a los ciclos térmicos experimentados.

Para su posterior estudio metalográfico mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), con un microscopio JEOL JSM-350, hubieron de ponerse a punto nuevas técnicas de ataque adecuadas a la observación al SEM.

Después de numerosos experimentos previos se seleccionaron unos reactivos de ataque que se comprobó eran adecuados para las distintas microestructuras presentes en las aleaciones de Al-Si previstas.

El ataque con soluciones acuosas de haluros de mercurio, en especial el Cl_2Hg a distintas concentraciones, dió espléndidos resultados para la observación del Si primario en las aleaciones hipereutécticas (Fig. 11). El inconveniente de este reactivo, que fué la detención del ataque en el momento preciso, se obvió lavando después con una solución acuosa de cianuro sódico (al 30% en peso) mientras se agitaba con ultrasonidos. Después de numerosos ensayos comparativos se pudo comprobar que también para el ataque era necesaria la agitación con ultrasonidos, consiguiéndose en todos los casos una mayor limpieza en las

estructuras reveladas sin registrar aspectos negativos; los lavados se realizaban en presencia de tensoactivos. Para las aleaciones hipoeutécticas, y siempre que las partículas sean de pequeño tamaño (incluidas las aleaciones modificadas), el ataque más recomendable es el de NaOH en disolución acuosa, a distintos tiempos y concentraciones (Figs. 12, 14).

Naturalmente, para el caso de la estructura eutéctica, son válidos ambos ataques siempre que sean adecuados la concentración y el tiempo de ataque (Figs. 11, 12).

Además de estos reactivos, que hemos reseñado como óptimos, están las soluciones acuosas de Br_2Hg (Fig. 13) y de ClH (Fig. 11) que pueden dar buenos resultados, aunque siempre con algunas limitaciones.

4. METALOGRAFIA

4.1. Estructuras de los materiales de partida.

En la aleación con un contenido en Si del 2% en peso (Fig. 9), el Si se sitúa en los espacios interdendríticos dibujando perfectamente las dendritas de α (Fig. 18). Los límites de grano corren a lo largo de estas partículas que están orientadas longitudinalmente unas tras otras formando rosarios; siendo la morfología y tamaño de estos cristales muy irregular aunque con una tendencia acusada hacia formas aciculares.

Para el caso en que el contenido en Si sea del 8 y 12 % en peso las estructuras obtenidas al colar en coquilla presentan Si de formas aciculares dispersas en espacios interdendríticos, lo cual se aprecia bien en el caso de la aleación hipoeutéctica (8% Si) (figs. 21, 22 y 23). En la aleación eutéctica las formas de la fase Si son semejantes a las obtenidas por moldeo de las de menor contenido en este elemento (Figs. 24, 25 y 26). Para gradientes térmicos más severos en la solidificación de la aleación eutéctica, como es el caso de moldeo

en coquilla de pequeña sección se puede apreciar un evidente carácter dendrítico en la morfología de la fase α (Fig. 27).

Cuando la aleación es hipereutéctica -20% Si en peso- aparece parte del Si como fase primaria. Hay evidentes diferencias en la morfología del Si eutéctico y del primario. Mientras en el caso del Si primario existe una acusada tendencia a la formación de cristales idiomórficos más o menos completos dependiendo del gradiente térmico sufrido en el momento de la solidificación (Figs. 35, 36, 37, 38, 39, 40), para el caso del Si eutéctico es la misma morfología que las obtenidas en el moldeo en coquilla de aleaciones eutécticas e hipereutécticas (Figs. 34, 43, 46).

Para gradientes térmicos severos, como es el caso de la piel del lingote (Figs. 8a y 8b) ó el baño fundido obtenido mediante T.S.P. (Fig. 16), aparece un Si eutéctico con formas dendríticas (Figs. 34, 43, 46). En algunos casos poseen una morfología muy características en forma de tela de araña muy evidente en microscopía óptica (Fig. 34). Cuando se realiza un ataque profundo con Cl_2Hg de estas estructuras, se comprueba que estas formas eutécticas nuclean sobre los poliedros primarios de Si, dibujando los contornos de éstos (Figs. 35, 36). Esta nucleación sobre el Si primario, de Si eutéctico dendrítico, puede penetrar en ocasiones profundamente hacia el interior de la aleación fundida, formando morfologías arborescentes de grandes dimensiones (Figs. 46, 47, 48). En el caso de lagunas de aleación fundida obtenidas en imperfecciones de los cristales (Fig. 38), el crecimiento dendrítico del Si eutéctico está limitado en longitud por las dimensiones de la cavidad existente en el Si primario (Figs. 43, 44, 45). El mayor ó menor número de imperfecciones cristalinas en los poliedros de Si primario parece estar relacionada con el gradiente térmico durante la solidificación. Es muy frecuente que los poliedros de Si primario presenten irregularidades aún en los casos en que la solidificación transcurra en condiciones poco severas (Figs. 38, 39, 73). Otra característica habitual de estos cristales primarios de Si es su asociación piramidal en que los vértices de estas están en el centro geométrico de la formación cristalina (Figs. 38, 39, 73).

Dadas las malas propiedades mecánicas, y para el mecanizado, de estas aleaciones moldeadas, el descubrimiento del fenómeno de la modificación (49) fué tan importante desde el punto de vista práctico como enigmático desde el científico. Hay dos tipos de modificación; la que afecta al Si primario y la que afina el Si eutéctico; y sucede que los agentes de afino que actúan positivamente sobre el Si primario, lo hacen negativamente, sobre el Si eutéctico, y reciprocamente. La información bibliografica permite clasificar los agentes de afino según estos efectos. Así, los metales alcalinos y alcalinoterreos afinan el Si eutéctico pero, por disminuir el número de nucleos de Si primario, los cristales de éste tienen mayor tamaño; el P por su parte, al favorecer la nucleación del Si eutéctico, disminuye notablemente el valor del subenfriamiento. Por esto, en las aleaciones hipereutécticas, (14, 16, 20% Si..), se deben usar agentes de afino para ambos tipos de Si, para contrarrestar los efectos negativos correspondientes, y aprovechar los positivos.

En cuanto a los mecanismos que conducen a la modificación, las investigaciones para aclararlos son muy numerosas (49) (50) (51) (52) (53) (54) (55) (56) (57) (58) (59) (60) (61) (62) (63) (64) (65) (66) (67) (68) (69) (70) (71) (72) (73) (74) (75) (76) (77) (78) (78) (80) (81). Algunos hechos parecen establecidos, por ejemplo: 1) Al-P nuclea el Si primario, formando numerosos gérmenes en el líquido; 2) que el Na ó el Sr producen un efecto comparable a un gran subenfriamiento, estableciéndose una competencia entre la nucleación y el crecimiento de las dos fases del eutéctico, competencia que se resuelve a favor de la fase α (dendrítica), concentrándose el Si en el líquido remanente, lo cual, a su vez, facilita la nucleación de éste, que se resuelve en un precipitado muy fino.

También se registra (41) (45) (57) (58) (59) (60) (61), que el agente modificante altera algunas propiedades del líquido, como son: 1) disminuir la tensión superficial y la viscosidad; 2) hacer que el líquido moje al Si prima-

rio (caso del P); 3) desactivación de las impurezas causantes, en muchos casos, de la nucleación.

Parece demostrada (34) (35) (46) (47) (65) la aparición de compuestos ternarios de AlNaSi en el líquido. Estos compuestos ternarios retendrían el Si, con lo cual la aleación se empobrecería, aparentemente, en Si, precipitando de esta manera fase α en forma dendrítica. La precipitación de fase α , sobresaturará el líquido remanente en Si, hasta hacer posible la nucleación y crecimiento de esta fase. Si esto es así, es de esperar que el Na se halle en gran proporción en la superficie de separación de ambas fases; y así es. Se ha comprobado (52) (53) (54) que el Na queda retenido en esta interfase y muy recientemente (90) se ha notificado la existencia de un eutéctico ternario en esta zona. Este Na pudiera influir en el crecimiento y, por tanto, en la forma del Si eutéctico, así como en su tamaño, por su localización en la interfase.

El caso del Sr se ha investigado menos (32) (34) (35) (46) (47) (50) (62) (63) (65) (66) (69) (70) (71) (72) pero su acción debe ser semejante, con siguiendo el efecto con menor proporción de retenido. El P es un agente modificador del Si primario, debido al efecto nucleante del Al-P (24) (39) (41) (42) (44) (52) (53) (54) (55) (74) (75) (76) (77) (78) (79) (80); encontrándose, después este P en gran proporción, disuelto en los cristales primarios de Si.

Para obtener las estructuras discutidas, anteriormente, se modificó con Na metálico una colada de Al-13%Si -ligeramente hipereutéctica-. Se fundió la aleación en un horno de inducción (Fig. 4, 5) y se efectuó la operación de modificación con una campana de acero inoxidable, como indica el esquema de la Fig. 120, utilizando como agente de afinado el Na metálico envuelto en papel de Al; siguiéndose en todo momento las indicaciones de la bibliografía consultada (52) (53) (54). La estructura obtenida por este procedimiento está formada por dendritas de fase α rodeadas de un eutéctico muy fino. No se distinguen cristales de Si primario -la aleación es ligeramente hipereutéctica, 13% Si en peso-

al sumarse los efectos del rápido enfriamiento y la acción del Na (Fig. 28).

Cuando se rebasa el contenido en Na por encima de un límite establecido -0'01% Na en peso- (57) (58) (59) (60) (61) en la estructura modificada aparecen zonas en que el Si es de mayor tamaño que el esperado (Fig. 29). El efecto del Na en estas condiciones es negativo sobre el Si primario, como ya hemos expuesto; produciéndose estructuras que no poseen la homogeneidad deseada.

Por último hay que hacer referencia a una impureza, el Fe, que acompaña regularmente a las aleaciones Al-Si y que, no pasando del 0'8% en peso es beneficiosa ya que, en el momento del moldeo, facilita el despegue del lingote. Sobrepasando el 0'6% Fe en peso aparecen acículas primarias de AlFeSi que al llegar al 0'8 comienzan a hacer difícil el mecanizado de piezas de esta aleación, incluso modificada. Pues bien, dentro de este límite máximo de tolerancia del 0'6% Fe en peso, se observa la presencia del eutéctico ternario Al-AlFeSi-Si en el que la fase AlFeSi se presenta con unas formas típicas de caracteres chinos (Fig. 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33). En el caso de estructuras modificadas esta fase AlFeSi se inscribe en lagunas de fase rica en Al de contornos perfectamente dibujados (Fig. 28). Para el resto de estructuras obtenidas por moldeo, sin modificación, esta fase AlFeSi se localiza en cualquier lugar sin existir una preferencia clara (Fig. 27, 30, 31). Con un ataque profundo de Cl_2Hg en solución acuosa (Fig. 11) se consigue revelar la estructura de este AlFeSi mediante SEM (Figs. 31, 32, 33).

4.2. Estructuras obtenidas mediante T.S.P.

Debido a la complejidad de los ciclos térmicos producidos durante la soldadura, muy diferentes de los normalmente empleados para estudiar solidificación y reacciones en estado sólido, las transformaciones ocurridas en el baño fundido y en la Z.A.C. son igualmente peculiares y complejas.

En la investigación sistemática del B.F. y de la Z.A.C. es importante asociar la microestructura con el ciclo térmico experimentado, pero, precisamente, su complejidad microestructural radica en que este ciclo es también distinto según la posición del punto con respecto al baño de fusión, en cuanto a: a) velocidad de calentamiento, b) temperatura máxima alcanzada, c) tiempo permanecido a esa temperatura, d) velocidad de enfriamiento (Fig. 15). Se ha utilizado la técnica T.S.P., en este caso concreto de los silumines, para observar y estudiar cualitativamente los cambios microestructurales que ocurren en las aleaciones elegidas. Un examen macrográfico de la cara pulida, después del ensayo de soldadura, independientemente de la composición y estructuras de partida, permite distinguir, claramente, el baño de fusión y el material base (Figs. 16 y 17). Solo se ha podido observar ZAC (Figs. 83 y 84) en materiales base (estructuras de partida) en las que el tamaño del Si eutéctico era muy fino.

En las probetas ensayadas cuyo contenido en Si era del 2% y su estructura la de moldeo en coquilla, se puede ver claramente el distinto tamaño de las dendritas formadas en el baño de fusión y las del material base (Figs. 49 y 50). En la Fig. 49 se puede observar el límite del baño fundido, nítido aunque de trazado irregular como corresponde a la fusión de una aleación y por la penetración del fundido entre los límites de grano, donde estaba concentrado el Si eutéctico del material base. Las Figs. 50 y 51, muestran las nuevas dendritas del baño, así como, las partículas de Si pertenecientes al eutéctico interdendrítico. En las Figs. 51 y 52 aparece esta estructura eutéctica y unas partículas de Si de mayor tamaño, claramente observable en la Fig. 52, que se puede interpretar como restos del material base sorprendido en fase de disolución.

En la aleación eutéctica o ligeramente hipereotéctica ($\approx 12\%$ Si en peso) se pudo observar el comportamiento del eutéctico y el de las partículas individuales de Si. En la zona límite del baño de fusión, los cristales aciculares de Si aparecen en proceso de disolución (Figs. 53, 54, 55, 56, 60 y 61).

En la Fig. 53 se pone de manifiesto el avance del frente líquido a través de la interfase, que se dibuja perfectamente debido a la película de óxido formada. Los contornos de este avance dependen en todo momento de la orientación de las acículas de Si que se hallen en el frente de fusión al avanzar (Figs. 53, 63 y 64). En algunos casos pueden quedar rodeadas por el líquido en su avance, amplias zonas de fase α (Figs. 63 y 64); también, se observan irregularidades en este avance que se producen por la distribución desigual de las fases presentes (Figs. 64 y 65). Una vez limpia la probeta de la película de óxido de Al, se puede observar cómo al solidificar el Si disuelto reprecipita como partículas muy finas y con formas muy variadas (Figs. 54, 55, 56, 60, 61 y 62). Las Figs. 54, 55 y 56 obtenida la primera en microscopía de luz visible y las otras dos mediante S.E.M., pero las tres con un ataque muy suave de FH al 0'5% en H₂O, revelan unas morfologías peculiares del Si eutéctico reprecipitado, que incluso nuclean en muchos casos, en los cristales de Si eutéctico originales, en estado de disolución parcial. En cambio, con un ataque profundo en solución acuosa de NaOH al 30% se observa, más claramente, la distribución y orientación espacial de los finos cristales de Si reprecipitados (Figs. 60, 61 y 62); aunque no se pone de manifiesto la peculiar morfología de estas partículas ni su nucleación sobre el Si eutéctico del material base.

Más hacia el interior del baño se pueden observar estructuras con finas partículas de Si distribuidas por la matriz de fase α y algún cristal de Si del eutéctico primitivo, aún sin disolver totalmente. Sin embargo, el resto del baño de fusión está formado por dendritas de fase α primaria en cuyos espacios interdendríticos precipitó el eutéctico (Figs. 57, 58 y 59). El Si eutéctico interdendrítico en todo el baño es de tamaño muy fino y de formas muy irregulares (Figs. 59, 62 y 71).

En las Figs. 63 y 64 se ha sorprendido el avance del frente fundido, rebasando algunos cristales primarios de Si del material base, así como algu-

nas lagunas de fase α de la estructura primitiva. En la solidificación un halo de fase α rodea a las partículas de Si primario (Fig. 64); de igual forma a algunas dendritas de fase α del baño nuclea a partir de esta fase ya existente (Figs. 63 y 64).

Por último, queda reseñar, respecto de la aleación eutéctica, que las dendritas de fase α del baño fundido poseen una acusada direccionalidad según el gradiente térmico; mostrando morfologías extremadamente finas y alargadas (Figs. 57, 58 y 63).

La parte central del baño de fusión revela unas estructuras dendríticas sin direcciones preferentes y de menor tamaño (Figs. 68, 69, 70 y 71) que las de resto del baño (Figs. 57, 58 y 59). El eutéctico interdendrítico, cuando está en estado líquido, se retrae, dejando a las dendritas de fase α en relieve; que con el ataque químico se pronuncia aún más (Figs. 68, 69, 70 y 71).

En las Figs. 16 y 72 se observa el baño producido en una probeta de Al-20% Si, (hipereutéctico), moldeado en coquilla, en las que se puede apreciar la desaparición de cristales primarios de Si, del material base, en el baño de fusión. Estos grandes cristales poliédricos de Si primario (Figs. 73, 75, 76, 77, 78 y 79) se van disolviendo progresivamente como ocurría con el Si eutéctico (Figs. 50, 60, 61 y 66). Aquellos cristales que fueron bañados por la aleación líquida, durante muy poco tiempo, apenas se han redondeado sus caras por disolución, no apreciándose mayores efectos sobre su estructura cristalina. Este es el caso de aquellos poliedros de Si primario localizados en la zona más externa del baño (Figs. 73 y 75). Esta erosión de los grandes cristales de Si primario del material base, va siendo mas intensa al avanzar en el baño de fusión (Figs. 76, 77, 78 y 79); llegándose, antes de la total disolución a la subdivisión de estas formaciones cristalinas (Figs. 78 y 79).

Al adentrarse en el baño fundido, se puede observar que durante la solidificación del baño fundido tiene lugar la separación de Si primario, que aparece en forma de pequeños cristales idiomórficos, algunos nucleados en restos de Si primario del material base sin disolver (Figs. 80 y 81).

Alrededor de estos cristales de Si primario nuclean y crecen pequeñas dendritas de fase α (Figs. 74 y 82) debido, precisamente, a que la separación de ese Si creó a su alrededor una solución de bajo contenido en Si sin tiempo para homogeneizarse de la que nuclearon y crecieron, en la interfase con los cristales de Si primario, las dendritas de α .

Como ya se ha comentado, la Z.A.C. en el material base sólo se pone de manifiesto cuando las partículas de Si en el material, son de pequeño tamaño y se prolonga el tiempo de permanencia a temperaturas próximas a la eutéctica. El fenómeno se puede lograr con la técnica T.S.P., haciendo dos fusiones sucesivas en la misma probeta, de tal manera que la segunda fusión afecte parcialmente al baño fundido de la primera (Figs. 83 y 84). El cambio microestructural observable en la estrecha Z.A.C. producida en el primer baño de fusión por la segunda fusión, es el crecimiento de pequeños cristales idiomórficos por disolución y reprecipitación, en estado sólido, de partículas del Si eutéctico del primer baño (Figs. 85 y 86). Estos experimentos se llevaron a cabo con la aleación de composición eutéctica. Con un ataque profundo, a base de solución acuosa de NaOH al 30% en peso, se pueden estudiar mediante SEM las formas de estas partículas y las distintas etapas de su formación. Avanzando hacia la estrecha banda que representa la Z.A.C., siempre en el campo del primer baño de fusión, podemos contemplar la evolución seguida por los cristales de Si eutéctico de una forma continua. En el material base, lejos aún de la ZAC, podemos comprobar las formas arracimadas, con un peculiar carácter dendrítico de estos cristales de Si eutéctico, pertenecientes al primer baño fundido; así como alguna partícula de Si primario en estado de disolución parcial, procedente del material base

obtenido por moldeo en coquilla (Figs. 87 y 88). En la Fig. 89 se puede ver como más detalle estas morfologías dendríticas del Si interdendrítico. En zonas más próximas a la ZAC se aprecia una subdivisión de estas dendritas, independizándose algunas partículas que adoptan formas más esféricas aunque con perfiles poliédricos (Figs. 90 y 91). Algunos de estos cristales, termodinámicamente favorecidos, ya en la ZAC crecen a expensas de la redisolución de otros. De esta forma llegamos a la ZAC, en la que se observa claramente la aparición de cristales idiomórficos de Si de mayor tamaño que el original (Fig. 96). Ya se ha comentado que algunos cristales crecen a expensas de otros, pero es probable que este privilegio venga, según se aprecia en las Figs. 92, 93, 94 y 95, de una coalescencia previa de algunas partículas que en un primer estadio -se puede observar este efecto en la Fig. 90- sueldan unas con otras formando asociaciones cristalinas que por posterior crecimiento llegan a los cristales de la Z.A.C. (Figs. 92, 93, 94 y 95). También se observa en estos cristales ciertas protuberancias dendríticas de Si eutéctico (Fig. 93, 94 y 95). Como todo transcurrió en estado sólido, no es posible pensar en una nucleación y crecimiento de estas "dendritas" de Si a partir de los cristales ya formados; que era lo que ocurría con el Si primario sometido a fuertes gradientes térmicos en la solidificación de la aleación con el 20% de Si (Figs. 43, 44, 45, 46, 47 y 48). Luego, todo esto viene a corroborar esa coalescencia de partículas de Si, que pueden en su crecimiento soldarse a restos de dendritas de Si del material base del primer baño fundido, como puede comprobarse en las Figs. 93, 94 y 95. Algunos de estos cristales, se pueden localizar algo alejados de la ZAC (Figs. 96 y 97), pero por su situación, siempre en las proximidades de la ZAC, y, su morfología final (Fig. 97) -análoga a las antes descritas- se puede pensar en un origen semejante, posiblemente, en algunos puntos en que con menos temperatura puede haber otros factores energéticos privilegiados.

Para terminar la descripción de la ZAC, hay que referirse a las aleaciones con el 20% de Si -hipereutécticas- en las que los cristales que han cre

cido en la ZAC se confunden con detritus procedentes de la erosión de los grandes poliedros de Si primario del material original; como se pone de manifiesto de una forma evidente en las micrografías ópticas 113 y 114. Es probable que algunos de estos detritus, por su tamaño, se vean favorecidos energéticamente y crezcan a espensas de otros cristales de Si de menor tamaño, como se observa en la zona inferior derecha de la Fig. 113; siendo probable la coalescencia entre sí de estas partículas como se observa en la zona citada.

4.3. Tratamientos térmicos convencionales.

Para poder dejar sentado de una manera bien patente el porqué de la existencia de ZAC en estas aleaciones, se recurrió a efectuar tratamientos térmicos convencionales, que semejaron en todo momento las condiciones térmicas, en cuanto a temperatura, ya que no cinéticas -el tiempo en estos ensayos convencionales es de 7 a 14 horas frente a los segundos o minutos de la TSP-, de la ZAC. Los tratamientos se llevaron a cabo en un horno de mufla convencional, ya que las aleaciones estudiadas no precisan mayores precauciones. El punto más crítico de esta experimentación fué el mantener la temperatura, sin oscilaciones, muy cerca del punto eutéctico. Para esto se utilizó un regulador de temperatura diseñado al efecto (Fig. 121) que conseguía la estabilidad con un margen de $\pm 5^{\circ}\text{C}$.

Se sometieron las probetas previamente ensayadas mediante TSP a calentamientos prolongados a 550°C , durante tiempos que oscilan entre 5 y 17 horas; tiempo a partir del cual no se apreciaron modificaciones observables, en las estructuras obtenidas. Los estudios realizados fueron de tipo cualitativo, ya que solo se pretendió reproducir hechos ocurridos durante la experimentación con la técnica T.S.P.

Con respecto a la aleación Al-2%Si cuyas estructuras después de ensayadas en la cámara TSP, se describieron en el apartado anterior, se la calentó

a 550°C durante 14 horas, enfriando después, lentamente, en el propio horno. En la Fig. 98 se puede observar la estructura resultante de este calentamiento en el material base original que no fundió durante el ensayo TSP. Este material base sin afectar antes del calentamiento prolongado, se puede observar en las Figs. 18, 19 y 20. Los cristales originales de Si eutéctico, situados en los bordes de grano, alargados y de pequeño tamaño han cambiado su morfología de forma notable; después del tratamiento térmico (calentamiento prolongado) se observan formas esféricas, por redisolución y reprecipitación (Figs. 98, 99 y 100). Quedando excluidos de toda transformación aquellos cristales que por su tamaño poseen estabilidad suficiente (Fig. 98). Las imágenes parecen revelar una estructura poliédrica de los cristales de Si en todos los tamaños.

Las estructuras en el baño fundido -producidas por T.S.P. en la aleación Al-2%Si- presentan después del tratamiento antes citado, características semejantes en cuanto a morfología de las partículas resultantes, y evidentes diferencias respecto a la distribución. La morfología de las partículas obtenidas es poliédrica y su tamaño semejante a los de las obtenidas en el material sin afectar (Figs. 101, 102 y 103). La distribución es diferente. Mientras en el material base se produce "esferoidización" y las partículas resultantes siguen localizándose en los primitivos espacios interdendríticos (Fig. 98); las partículas que aparecen, después del calentamiento prolongado en la primitiva zona del baño fundido están bastante homogéneamente distribuidas (Figs. 101 y 102). Esto es posible gracias a la finura de las estructuras de partida (Fig. 50). En el caso de la aleación de composición eutéctica, hay importantes diferencias entre el material base no fundido durante el ensayo TSP y el baño de fusión. Son muy diferentes sus estructuras -forma, tamaño y distribución de las mismas fases-. Para el material base, cuya estructura de partida (Figs. 24, 25 y 26) está formada por cristales (acículas) de Si distribuidas en una matriz de fase α , no existe cambio apreciable alguno, después de un calentamiento de 14 horas a 550°C (Figs. 104 y 106). En cambio el baño fundido, cuya estructura antes del

ensayo se puede observar en las Figs. 57, 58, 59, 63 y 64, si que experimenta una gran variación estructural difuminándose las dendritas de fase α primaria, así como los halos de la misma fase alrededor de los pocos cristales primarios de Si existentes (Figs. 104, 105, 106 y 107). Se produce una evidente homogenización del baño, a la vez que las partículas se esferoidizan (Figs. 110, 111, 112). La "esferoidización" es manifiesta y también lo es el mayor tamaño de los cristales de Si de morfología poliédrica (Figs. 11 y 112). La homogenización es casi total, apreciándose con dificultad las dendritas primarias y los halos de fase α como se puede comprobar al comparar las Figs. 57, 58, 63 y 64 con las Figs. 104, 105, 108 y 109. Una fase intermedia en el proceso de homogenización se ha sorprendido en la Fig. 106. Una dendrita de fase α primaria, original del material base antes de ensayar la probeta con la técnica TSP, rebasada por el frente fundido, comienza a borrarse debido a la aparición de pequeños cristales de Si durante el calentamiento prolongado a temperatura próxima a la eutéctica (Fig. 107).

Por fin, habrá que comprobar las posibles evoluciones de los poliedros de Si primario sometidos a calentamientos prolongados, ya que en la ZAC producida por T.S.P., en aleaciones del 20% de Si, no se apreció, en ningún caso, alteración de las estructuras originales. Siguiendo la misma secuencia experimental expuesta, se sometieron a calentamientos prolongados de 14 horas a 550°C, probetas de Al-20% Si, ensayadas previamente por T.S.P. (Fig. 16). El material base sin afectar en el ensayo (TSP), permaneció inalterado también en este tratamiento, tanto el Si primario como las fases constitutivas del eutéctico. El Si primario de partida era de grandes poliédros (Figs. 37, 38 y 39); la morfología del Si eutéctico original consistía en grandes agujas dispersas en la matriz de fase α (Figs. 43 y 46). Ambos, después del calentamiento prolongado, permanecieron inalterados. En el caso de las estructuras del baño fundido, si hay que reseñar cambios después del tratamiento térmico. Los poliedros de Si primario, tanto los que procediendo del material base están en proceso de disolución

(Figs. 115 y 116), como los precipitados durante la solidificación en el ensayo con la técnica T.S.P. (Fig. 117); no sufrieron cambio alguno, -sobre todo, los que aparecen por solidificación en el baño- a pesar de que el tamaño de partida, antes del calentamiento prolongado, es bastante pequeño (Figs. 73 y 74). Sin embargo, el Si eutéctico del baño fundido -muy fino antes del tratamiento (Figs 80 y 81)- se homogeniza y esferoidiza (Figs. 115, 116, 117, 118 y 119), difuminándose los halos y dendritas de fase (Figs. 115 y 117), como era característico antes del tratamiento térmico (Figs. 74 y 82). La esferoidización, aunque bastante completa, subraya el carácter cristalino idiomórfico de esta fase (Fig. 119).

5. DISCUSION

Para discutir los hechos observados, se debe acudir, paradójicamente, al diagrama de equilibrio Al-Si (Fig. 9), aunque, evidentemente, con la T.S.P. lo que se consigue son microestructuras de no equilibrio. Se trata de un sistema aleado, típico de Metal-noMetal (91), en el que la gran diferencia entre el punto de fusión del Al (660°C) y del Si (1430°C), así como, sus también diferentes hábitos cristalinos de ambos -c.c.c. para el Al cúbico tipo diamante para el Si (Figs. 123a, 123b, 123c)-, determinan la existencia de una zona de precipitación cooperativa asimétrica (Fig. 10) (18) (36) para la nucleación y crecimiento del eutéctico (ver Apéndice).

Es la cinética de crecimiento de los cristales de Si, tanto en el eutéctico como en la solidificación primaria, la que va a determinar la evolución de la aleación durante la solidificación. Hasta ahora las ecuaciones definidas para el crecimiento eutéctico solo son satisfactorias para el crecimiento de eutécticos convencionales, pero no para el eutéctico del Sistema Al-Si, en el que la fase Si crece facetada. Para el caso de sistemas Metal-Metal el mecanismo de formación de las fases es despreciable frente a la difusión y a las energías interfaciales; pero cuando una de las fases ó las dos, son "no-metálicas" la ciné

tica de la cristalización deviene factores muy importantes. Por tanto, para que las ecuaciones definidas hasta el presente, satisfagan plenamente el crecimiento del eutéctico Al-Si, se debe añadir un término cinético (ΔT_c) (ver apéndice). Igualmente para definir correctamente la cinética térmica del crecimiento de la fase Si primaria, es preciso añadir a las ecuaciones propuestas para el crecimiento dendrítico de fases metálicas típicas, un término que represente la cinética de formación de la fase facetada (Apéndice).

Las formas de los cristales de Si, obtenidas para gradientes térmicos muy dispares -desde el moldeo en coquilla a la T.S.P.-, se pueden explicar teniendo en cuenta el mecanismo de formación de estos cristales (ver Apéndice). El crecimiento de formas poliédricas de la fase primaria Si, está determinado por un crecimiento isotrópico a través de sus planos compactos $\{111\}$ de crecimiento lento, sin que en ningún caso alguna dirección se halle favorecida por el gradiente térmico impuesto en la solidificación, y por tanto, puedan desarrollarse formas de crecimiento anisotrópico. Solo el tamaño evidencia la severidad del grado de subenfriamiento; deduciéndose que a mayor subenfriamiento menor tamaño de cristal (Figs. 74, 81 y 82) y viceversa (Figs. 37, 38, 39 y 40). Este hecho se manifiesta de forma notable comparando los poliedros de Si primario del baño de fusión provocado por T.S.P. y los del material base procedentes de un moldeo en coquilla (Figs. 72, 73 y 74).

El crecimiento anisotrópico observado en el crecimiento de los cristales de Si eutéctico, que va desde formas aciculares para gradientes térmicos -suaves -moldeo convencional- (Figs. 21, 22, 122a, 122b) hasta el aspecto dendrítico de estos cristales para gradientes térmicos muy severos -T.S.P.- (Figs. 56 y 59), denota una variación en el mecanismo de crecimiento que, naturalmente, viene impuesta porque las variables termodinámicas y cinéticas influyen de distinta forma al crecer acompañados de la otra fase del eutéctico, la α (Al). La causa del crecimiento anisotrópico es la aparición de al menos dos planos de macla paralelos a la dirección preferida de crecimiento, que provocan la

aparición de escalones, favoreciendo la nucleación y desarrollo del cristal en esa dirección a velocidades superiores a la de otras caras del cristal. Este maclado se produce en los planos compactos $\{111\}$, con lo que estos planos de macla quedarán paralelos a la dirección coplanar preferida de crecimiento $\langle 211 \rangle$ (Apéndice). El crecimiento dendrítico viene provocado por el fuerte grado de subenfriamiento que influye de manera muy efectiva en el crecimiento de los cristales de Si eutéctico, provocando el maclado en diversos puntos del cristal que acarrea la ramificación. Es por tanto el fuerte subenfriamiento producido en el crecimiento de la fase facetada, el que provoca la aparición de maclas que conducen a los escalones que aceleran el crecimiento en una dirección determinada.

La existencia, para fuertes gradientes térmicos -T.S.P. y piel del lingote- de nucleación de Si eutéctico a partir de poliedros primarios, proviene de la existencia en la superficie de estos poliedros de unos puntos de nucleación regularmente dispuestos, de acuerdo con la cristalografía del mismo; dando lugar a morfologías de una cierta regularidad y belleza geométricas, semejando una tela de araña (Figs. 34, 35 y 36).

La existencia de un halo de fase α (Al) alrededor de los poliedros de Si primario, así como de dendritas de esta misma fase en la solidificación de la aleación eutéctica, es consecuencia de la existencia práctica de una zona de precipitación cooperativa asimétrica (10), desplazada hacia la zona de mayor riqueza en Si del diagrama del sistema Al-Si (18) (36). Al crecer los poliedros de Si primario en el seno de la aleación líquida, ésta se va empobreciendo en Si en sus proximidades de forma que va situándose en composiciones próximas al eutéctico, de manera que al subenfriar este líquido se sitúa fuera de la zona de precipitación cooperativa, de tal forma que la fase α , con menores impedimentos cinéticos que el Si, nuclea en la heterogeneidad que supone la superficie de los cristales primarios de Si, produciendo un halo (19) (20) (Figs. 74 y 80). La aparición de dendritas primarias de α (Al) en la solidificación eutéctica

viene impuesta por el grado de subenfriamiento, que provoca la solidificación fuera de la zona de precipitación cooperativa, con lo que la fase α -con mayores facilidades en la nucleación- se dispara formando dendritas (Figs. 57, 58, 59, 68, 69, 70 y 71). También la adición de Na ó Sr provoca la aparición de estas estructuras (Fig. 28); ya que el efecto final que provocan estos elementos en la aleación líquida es un fuerte grado de subenfriamiento, que sitúa a ésta, en el momento de la solidificación, alejada de la zona de precipitación cooperativa (Apéndice).

Por último, la existencia de Z.A.C. viene condicionada por el tiempo de permanencia de éstas aleaciones en temperaturas próximas a la eutéctica y por el tamaño de las partículas de Si de partida. En la Fig. 9 se puede observar el aumento de solubilidad del Si en Al a temperaturas próximas a los 575°C. Debido a la lentitud del proceso de disolución del Si en α y a su difusión a través de ésta, implica la no existencia de Z.A.C. en éstos ensayos de soldadura, a no ser que se parta de un fino precipitado de Si, en que al entrar en juego energías superficiales el proceso esté favorecido. Todo esto viene a corroborar que las transformaciones en estado sólido se producen como consecuencia de esa solubilidad del Si en la fase α a temperaturas próximas a la eutéctica, que favorece la difusión del Si en la red del Al. Siendo el efecto total de ésta transformación, una suma de dos efectos: las energías superficiales de las partículas y la difusión del Silicio en la red del Aluminio a temperaturas próximas a la eutéctica, debido al aumento de solubilidad del Si en α .

6. CONCLUSIONES.

1. Por las características del ensayo en T.S.P., se logran microestructuras no convencionales en las aleaciones Al-Si que aportan valiosa información sobre mecanismos de transformaciones asociadas a ciertos ciclos térmicos.

2. Soluciones acuosas de HgCl_2 a distintas concentraciones, dá espléndidos resultados para la observación de Si primario en aleaciones hipereutéticas, mediante microscopia electrónica de barrido (SEM); así como soluciones acuosas de NaOH a distintas concentraciones son especialmente recomendables para aleaciones hipoeutéticas y eutéticas y siempre que las partículas de Si sean de pequeño tamaño.
3. La morfología de los cristales de Si, obtenidos para gradientes térmicos muy dispares -desde el moldeo en coquilla a la T.S.P.-, se pueden explicar teniendo en cuenta el mecanismo de crecimiento propuesto en el Apéndice. Para el crecimiento poliédrico de la fase primaria Si, la justificación viene dada por un crecimiento isotrópico a través de sus planos compactos $\{111\}$ de crecimiento lento. El crecimiento anisotrópico observado, para el caso del Si eutético, acicular para el moldeo convencional y dendrítico en las estructuras obtenidas mediante T.S.P., es causado por la aparición de al menos dos planos de macla paralelos, a la dirección preferida de crecimiento $\langle 211 \rangle$, que conducen a escalones que aceleran el crecimiento en esa dirección.
4. La nucleación y crecimiento de Si eutético a partir de poliedros de Si primario para fuertes gradientes térmicos- piel del lingote o T.S.P.- vienen justificados por la existencia de puntos de nucleación regularmente dispuestos, de acuerdo con la cristalografía de los mismos, desarrollándose morfologías geométricas parecidas a la "tela de araña".
5. La existencia de halo de fase α (Al) alrededor de los poliedros de Si primario, así como de dendritas de esta misma fase en la solidificación eutética, es consecuencia de la existencia práctica de una zona de precipitación cooperativa asimétrica, desplazada hacia la zona del diagrama Al-Si con mayor riqueza en Si.

6. La modificación de aleaciones Al-Si eutécticas con Na ó Sr, está provocada por el fuerte subenfriamiento, debido a la acción que tienen estos elementos sobre la desactivación de impurezas, aumento de las energías interfaciales y entorpecimiento del crecimiento anisotrópico. Esta triple acción trae como consecuencia la solidificación de la aleación eutéctica fuera de la zona de precipitación cooperativa, disparándose la formación de dendritas de α ; el Si eutéctico termina precipitando en los espacios interdendríticos con morfologías finas e irregulares.

7. La existencia de Z.A.C, viene condicionada por el tiempo de permanencia de éstas aleaciones en temperaturas próximas a la eutéctica y por el tamaño de las partículas de Si de partida. Como efectos contrarios al proceso se encuentra la lentitud del proceso de disolución de Si en fase α (Al) y la difusión; mientras que como efectos positivos (favorecedores) se tienen: el aumento de solubilidad a altas temperaturas y las energías superficiales de las partículas de Si.

7. APENDICE.

CONTRIBUCION AL CONOCIMIENTO DE LA NUCLEACION Y CRECIMIENTO DE CRISTALES DE Si EN ALEACIONES Al-Si.

En el estudio metalográfico de aleaciones del sistema Al-Si se sorprende a la fase Si, tanto primaria como eutéctica, en forma de cristales muy diferentes cuya forma, tamaño y disposición dependen de la velocidad de enfriamiento durante la solidificación, por ejemplo, por las condiciones de moldeo, ó de la acción de ciertos agentes modificantes-. En todo caso, es muy importante discutir el origen de los cristales de Si, es decir si se formaron como fase primaria en la solidificación de aleaciones hipereutécticas ó si lo fueron durante la reacción eutéctica. El estudio se hará tratando de disinguir, y en algunos casos relacionar, los mecanismos de nucleación y crecimiento y las formas finales,

con su origen primario o eutéctico. El sistema Al-Si es un caso típico de componentes metal-no metal, en el que el estudio de la nucleación de la fase Si, tanto primaria como eutéctica, puede proporcionar valiosa información que permita influir sobre ella y sobre el crecimiento, de tal forma, que puedan llegar a obtenerse formas y tamaños de cristales que correspondan a propiedades mecánicas óptimas.

G.A. Chadwick (91), al desarrollar el tema de las formas de crecimiento en "no-metales", incluye en el término no-metal a todos aquellos materiales que desarrollan al crecer durante la solidificación superficies facetadas que corresponden a caras cristalográficas, y, especialmente, aquellos elementos (Si, Ge, Sb..) y compuestos intermetálicos (Cu, Al₂, Cu₂ Sb, etc..) de interés metalúrgico. Sus superficies de contacto (interfases) sólido-líquido se caracterizan, teóricamente, si no de hecho, por ser superficies cristalográficas definibles, que son las activas en el proceso de depósito ó desprendimiento atómico que constituye la precipitación ó disolución. A la temperatura de equilibrio -Te- los desplazamientos atómicos son mínimos en la interfase, que es estable pero no estática, y en la que hay que contar con la posible difusión superficial de átomos. Cuando se subenfria un ΔT , este subenfriamiento da lugar a un crecimiento direccional del cristal, que se interpreta como consecuencia de un movimiento de átomos en la interfase. La diferencia entre el crecimiento de metales y no-metales a partir de su fase fundida es, precisamente, que la interfase sólido-líquido para el caso de un metal (típico) se desplaza normal a sí misma por la adición directa de átomos en toda la superficie, mientras que un no-metal crece por desplazamiento lateral de escalones de crecimiento. En este último caso los átomos deben encontrar y fijarse al sólido en lugares específicos de la superficie, cuya naturaleza es preciso aclarar.

G.A. Chadwick (91) propone tres mecanismos posibles para la formación de los escalones de crecimiento:

- (1) Uno de ellos implica la fijación de un grupo de átomos sobre la superficie cristalina (el plano) que por este hecho crea el escalón que hace posible la fijación atómica individual descrita. Este mecanismo se ilustra esquemáticamente en la Fig. I ; es un proceso de crecimiento más bien raro de un cristal a partir del líquido, aunque existe evidencia de ello.

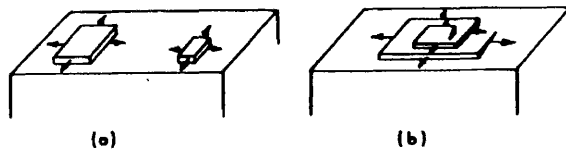


Fig. I

- (2) Otro posible origen de los escalones de crecimiento a considerar, es la emergencia a la superficie interfase de una dislocación helicoidal. Una dislocación helicoidal es la más fácil de visualizar, pero el mismo argumento puede aplicarse a otro tipo de dislocaciones en la superficie. La distorsión de la geometría de la red cristalina que produce una dislocación es tal que en su intersección con una superficie, se crea un escalón permanente de dimensión atómica (Fig. 16). Cuando se fijan átomos en este escalón, éste se desplaza barriendo la superficie girando alrededor del eje de la dislocación helicoidal, se forma así una traza en espiral y el crecimiento del cristal tiene lugar por la continua adición de átomos en la forma descrita. Se sabe que este mecanismo de crecimiento actúa en mayor ó menor grado en el crecimiento a partir de vapor, de una solución y de una fase fundida. Los escalones de crecimiento de dimensión atómica, no se pueden observar; para que sean visibles deberán producirse escalones múltiples próximos

que alcancen en total varios miles de espaciados atómicos.

- (3) Por último, también puede explicarse la formación de escalones de crecimiento por la intersección de una macla con la superficie, con tal de que esa intersección forme con el plano de la superficie un ángulo suficiente (Fig. II). Los átomos se pueden fijar a ambos lados de la macla y el crecimiento se pro

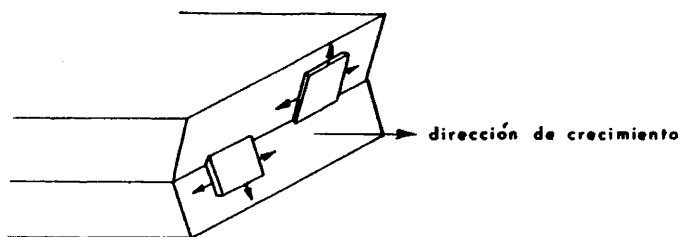


Fig. II

ducirá según direcciones contenidas en los planos respectivos. Este es el mecanismo de crecimiento, por ejemplo del Ge, Si y Bi, y también para el crecimiento de cristales metálicos (típicos) a partir de soluciones diluidas. Expuestos los mecanismos por los que las interfases facetadas pueden crecer en el seno de fases fundidas, hay que hacer referencia a la forma desarrollada por este crecimiento pues depende de las condiciones térmicas que existan en la fase fundida. Cuando existe un gradiente térmico positivo hacia el interior del líquido, la interfase sólido-líquido no puede avanzar sin que el calor latente de solidificación se disipe por conducción a través del sólido. Por lo tanto, la posición de la interfase estará controlada por el flujo de calor a través del sólido, pero su forma está determinada por la orientación cristalográfica de sus caras. Así, si la interfase es un plano de índices bajos, será atómicamente uniforme a efectos de la fijación, excepto por el movimiento lateral de escalones de crecimiento. Cuando la interfase forma un ángulo con los planos en crecimiento se hace escalonada y esos es-

calones se desplazan lateralmente por los planos de bajos índices.

En el caso de un gradiente térmico negativo hacia el interior del líquido, las interfases planas escalonadas son inestables, pero así como los metales generan en éstas condiciones una estructura dendrítica, los materiales que solidifican con interfases facetadas (planos cristalográficos) exhiben una gran variedad de estructuras de crecimiento (aciculares (Si), dendríticas facetadas, enlazadas (Sb, Ge), etc...

No es oportuno discutir cada estructura de crecimiento, pero si dejar advertido que existe esa gran variedad de estructuras. Sin embargo, si debe decirse que las interfases sólido-líquido de todas estas formas de crecimiento, presentan planos cristalográficos y que sus formas son independientes del mecanismo de crecimiento porque obedecen a requerimientos intrínsecos. Un hecho más debe hacerse constar antes de seguir adelante: aunque el "crecimiento" de "no-metales" tiene lugar en la forma descrita, diferenciando planos en la superficie, la disolución parcial de estos cristales suele ocurrir sin manifestar dependencia de la orientación del cristal. Así, puede ocurrir que la fase primaria, cuya superficie estaba formada por planos cristalográficos bien manifiestos, resulte desfigurada como resultado de una ligera disolución. Aunque esto es lo que generalmente ocurre, restan suficientes detalles morfológicos de la fase afectada como para establecer si creció en forma no-metálica (no dendrítica) ó no.

Del estudio llevado a cabo por K. Kobayashi (42) sobre el hábito cristalino de los poliedros de Si primario mediante análisis de Rayos X y Difracción de electrones en aleaciones Al-16 Si, pueden deducirse las siguientes conclusiones: a) los cristales de Si primario en una aleación Al-Si hipereutéctica, crecen de la aleación fundida por el mismo mecanismo que se da en el crecimiento dendrítico de una partícula de Ge; y b) la superficie exter

na de los poliedros primarios exhibe planos cristalográficos regulares, normalmente, el $\{111\}$; existiendo algunas caras paralelas a otros planos menos compactos como $\{100\}$, $\{211\}$ y otros.

Estas dos importantes conclusiones de Kobayashi contribuyen grandemente al conocimiento de la nucleación y crecimiento de cristales primarios de Si a partir de aleaciones hipereutécticas fundidas; por tanto se hace necesario profundizar en ellas.

Son numerosos los autores que han trabajado y especulado con los posibles mecanismos de crecimiento de cristales de Si (92) (93) (94) (95) (96) (97) (98) (99) a partir de aleaciones fundidas, y es también general la comparación que se hace del crecimiento de cristales de Si y de Ge; ambos presentan un hábito cristalino semejante, así como también siguen los mismos mecanismos de crecimiento a partir de fundidos subenfriados.

Hamilton (92) y Wagner (93) postulan que para el crecimiento ininterrumpido de cristales de Ge en forma "dendrítica", es necesaria la existencia de, al menos, dos planos de macla. Si sólo un plano de macla, o ninguno, está presente, el crecimiento será lento y poliédrico; ya que el cristal de Ge creciendo así, estaría exteriormente limitado por planos (compactos) - $\{111\}$ de crecimiento lento. De esta forma, la velocidad de crecimiento de un cristal simple de Ge en un fundido subenfriado está controlada por la velocidad de nucleación en la superficie de las caras $\{111\}$; salvo la existencia de, al menos, dos planos de macla paralelos a la dirección coplanar $\langle 211 \rangle$ preferida de avance y crecimiento, que trae como consecuencia el crecimiento continuado en forma de "dendritas". En relación con el mecanismo de crecimiento de las dendritas de Ge a partir de fundidos subenfriados, es de notar el uso que estos autores hacen del término "dendrita" al referirse a los cristales de Ge, ya que, en este caso, el término "dendrita" no

tiene el mismo significado que cuando se emplea referida a fases metálicas típicas. Este modelo teórico-experimental defendido por Hamilton y Wagner, cuenta con el refrendo de, prácticamente la totalidad de los investigadores del tema, que han comprobado la presencia de dos o más maclas en el examen de las "dendritas", obtenidas en un amplio intervalo de condiciones; por lo tanto parece estar de acuerdo con toda la evidencia experimental válida.

Otros autores (94) (95) (96), con menos refrendo de la experimentación, han postulado mecanismos para el crecimiento del Ge, proponiendo que éste desarrollo dendrítico podría proceder del crecimiento de un par de dislocaciones helicoidales de sentido contrario, las cuales podrían propagar el núcleo laminar de la dendrita. Atribuyen el maclado de esta estructura a un efecto promovido por impurezas segregadas durante la solidificación del núcleo.

Bennet y Longini (100) consideran un simple plano de macla como necesario y suficiente para el crecimiento y examinaron además sus coordenadas polares de crecimiento en una escala atómica.

La verdad es que no se ha presentado ninguna información experimental nueva que confirme lo anteriormente expuesto sobre las dislocaciones helicoidales requeridas por el modelo descrito ni sobre las dendritas con el plano de macla también referido.

El mecanismo propuesto por Hamilton y Wagner no es de ninguna manera una descripción completa de la morfología de esas "dendritas"; sin embargo explica alguno de los muchos aspectos del crecimiento de los cristales "dendríticos" en el Ge. Es probable, de todas formas, que éste mecanismo pueda ser efectivo en "núcleos de crecimiento" de otros materiales desde el líquido ó el vapor, como es el caso del elemento que estamos estudiando: el Si. El modelo propuesto por Hamilton y Wagner se ajusta al tipo de crecimiento desarrollado por

el Si a partir de aleaciones fundidas; es un hecho corroborado por numerosos autores (36) (42) y por la evidencia experimental más reciente. De todas formas es muy importante discutir estos mecanismos al caso concreto de que se trata; solidificación de aleaciones del sistema Al-Si. No estamos por tanto discutiendo el crecimiento de monocristales de Si, si no la solidificación de una aleación binaria, con todo lo que esto reporta, amén de las condiciones térmicas en que ésta ocurre, el moldeo.

En primer lugar, resaltar que en el estudio metalográfico, llevado a cabo en el presente trabajo, con aleaciones Al-20Si, a diferentes gradientes térmicos -desde el moldeo convencional hasta la T.S.P. (7) (8) (9) (10)- no se ha observado crecimiento dendrítico en el Si primario, en ningún caso. En cambio el Si eutéctico cambia de morfologías aciculares, en el moldeo convencional, a estructuras dendríticas para fuertes gradientes térmicos -T.S.P.-.

El Si primario nuclea y crece en el seno de la aleación fundida, sin ninguna orientación preferente respecto del gradiente térmico, sometido en todo caso a las corrientes de convección naturales, de forma que el crecimiento de estos cristales progresa a través de los planos $\{111\}$ de crecimiento lento, provocando la aparición de formas poliédricas. Únicamente el tamaño de estos cristales es función del grado de subenfriamiento con que crecieron.

Para el caso de la morfología acicular del Si eutéctico, la justificación viene dada porque el crecimiento normal al plano $\{111\}$ del Si puede tener lugar a una velocidad determinada (32), pero si se produce un maclado, la velocidad de crecimiento aumenta localmente de una forma importante (92) (93); produciéndose un crecimiento anisotrópico, (101). El posible aumento local del subenfriamiento en las caras del cristal que prácticamente permanecían inertes, puede provocar el maclado, lo que trae como consecuencia la ramificación, apareciendo por tanto estructuras con morfologías más ó menos dendríticas. Este es

el caso de las estructuras que presenta el Si eutéctico sometido a fuertes gradientes térmicos en el momento de la solidificación (T.S.P.).

Por tanto, las morfologías poliédricas (de crecimiento lento), aciculares y dendríticas (de crecimiento rápido), vienen influenciadas por la existencia ó no de al menos dos planos de macla, paralelos a la dirección de crecimiento (Fig. III); maclas producidas en todo caso por el subenfriamiento local en alguno de los planos de crecimiento del cristal, que al alcanzar un valor crítico, obliga al cristal a maclarse por imperativos energéticos en la formación de éste. También se observa crecimiento dendrítico en el Si eutéctico, cuando éste nuclea a partir de poliedros de Si primario ya formados en zonas sometidas a fuertes gradientes térmicos -piel del lingote o mediante TSP-; adquiriendo en algunos casos morfologías en "tela de araña" por reproducir de alguna forma la morfología interna del poliedro sobre el que ha nucleado y crecido.

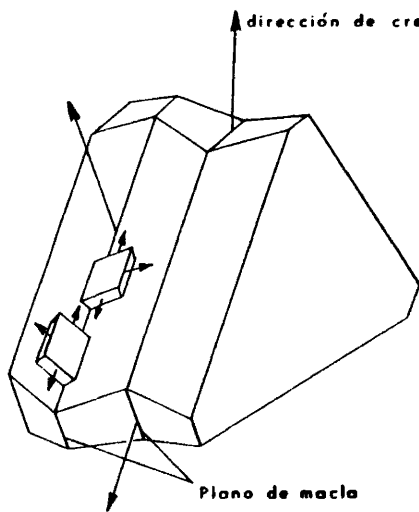


Fig. III

Discutido el mecanismo cristalográfico de crecimiento de estas fases a partir de la aleación fundida, se impone la discusión profunda desde un punto de vista cinético y termodinámico; concretando, siempre que se pueda, con ecuaciones matemáticas que nos ayudarán, además de a conocer mejor los mecanismos de crecimiento, a relacionar las variables termodinámicas que influyen en ellos.

La ecuación que define el crecimiento eutéctico, se resume esquemáticamente como:

$$\Delta T = T_E - T_{If} = \Delta T_D + \Delta T_I + \Delta T_C \quad [1]$$

donde: T_E = Temperatura eutéctica

T_{If} = Temperatura de la interfase

ΔT_D = Contribución de la difusión

ΔT_I = Contribución de energías interfaciales

ΔT_C = contribución de la formación de cristales

no tiene en cuenta la cinética de formación cristalina en los sistemas metal-metal, por lo que la simplificación de la ecuación [1] en [2]

$$\Delta T = \Delta T_D + \Delta T_I \quad [2]$$

está justificada; ya que el término ΔT_C es despreciable frente a los otros dos.

La solidificación de aleaciones Al-Si presentan singularmente las siguientes características; gran subenfriamiento constitucional del frente de solidificación, una zona de precipitación cooperativa y la formación de una fase facetada. Como consecuencia de esto es insatisfactoria la simplificación de la ecuación [1].

De tal forma que a la expresión de Jackson y Hunt [2], (102), para crecimiento de eutécticos:

$$\Delta T = K_1 \cdot v \cdot \lambda + \frac{K_2}{\lambda} \quad [2]$$

donde $\Delta T_D = K_1 \cdot v \cdot \lambda$ y $\Delta T_I = K_2/\lambda$

K_1 y K_2 = constantes

V = velocidad de crecimiento del eutéctico

λ = espaciado eutéctico.

hay que sumarle un término que incluya la cinética de formación de los cristales de Si eutéctico (ΔT_C); haciendo válido el planteamiento matemático dado en la ecuación [1].

$$\Delta T = K_1 \cdot V \cdot \lambda + \frac{K_2}{\lambda} + \Delta T_C \quad [1]$$

Fisher y Kurz (18), Tiller (103) y Sten y Hellawell (104) han calculado experimentalmente que el término ΔT_C depende de la velocidad de crecimiento del eutéctico, según las ecuaciones:

$$\Delta T_C = \mu_1 \cdot V^{\frac{1}{2}} \quad [3], \text{ donde } V = \text{velocidad de crecimiento}$$

$\mu_1 = \text{constante}$

$$\Delta T_C = \mu_2 / \mu_3 \cdot V \quad [4], \text{ donde } v = \text{velocidad de crecimiento}$$

$\mu_2 \text{ y } \mu_3 = \text{constantes.}$

La expresión matemática del término ΔT_C , podrá ser la [3] ó la [4] según el mecanismo de crecimiento de la fase facetada; para el caso del eutéctico Al-Si adquiere la expresión [3], y según los autores anteriormente reseñados (18) (102) (103) (104), la constante μ_1 toma el valor, experimentalmente calculado, de $\Delta T_C = 12 V^{\frac{1}{2}}$.

Una vez estudiado el crecimiento del eutéctico Al-Si, queda por aclarar la formación de la fase primaria Si. Burden y Hunt (105) discutieron el crecimiento de una dendrita a partir de una aleación fundida, sometida a un gradiente térmico positivo, definiendo la función:

$$\Delta T = \frac{GD}{V} - \frac{m VR(1-K)C_{\infty}}{D} - \frac{KRGD}{V} + \frac{2\theta}{R} \quad [5]$$

donde, G = Gradiente térmico

D = coeficiente de difusión

V = velocidad de crecimiento

m = pendiente de la línea de liquidus

R = radio de curvatura de la punta de la dendrita

K = coeficiente de reparto en el equilibrio

C_{∞} = concentración de la aleación en un punto suficientemente alejado de la dendrita.

$$\theta = \frac{\sigma_{SL} T_L}{\Delta H_S} \text{ (constante de Gibbs-Thompson)}$$

σ_{SL} = energía de la interfase sólido-líquido

T_L = temperatura del líquido

ΔH_S = Calor de fusión.

Los tres primeros sumandos definen la contribución de la difusión al crecimiento de la dendrita, mientras que el último sumando ($\frac{2\theta}{R}$) es la contribución de las energías interfaciales. Para elevados gradientes térmicos y bajas velocidades de crecimiento, $\frac{GD}{V}$ domina totalmente sobre los otros sumandos negativos.

Si aplicamos la condición matemática de mínimo, $\frac{d\Delta T}{dR} = 0$, obtendremos el mínimo valor de ΔT necesario para que se produzca el crecimiento de la dendrita.

Diferenciando con respecto al Radio de la punta de la dendrita la ecuación [5], se obtiene el mínimo subenfriamiento necesario para el crecimiento de ésta:

$$\Delta T = \frac{GD}{V} + 2^{\frac{1}{2}} \cdot [-mV \cdot (1-K) C_{\infty} \cdot \theta]^{\frac{1}{2}} / D^{\frac{1}{2}} \quad [6],$$

siendo el valor de R que hace mínimo a ΔT :

$$R = \left\{ 20 D / [-mV(1-K) C_{\infty}] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad [7]$$

Muchas de estas variables permanecen constantes durante la solidificación, por lo que se pueden reunir en una constante K_3 ; quedando de esta forma la ecuación [6] :

$$\Delta T = \frac{GD}{V} + K_3 V^{\frac{1}{2}} \quad [8]$$

$$\text{siendo } K_3 : K_3 = 2^{3/2} \cdot \left[\frac{\sigma_{SL} \cdot T_e \cdot (1-K) \cdot m C_{\infty}}{\Delta H_{FD}} \right]^{1/2} \quad [9]$$

La ecuación [8] rige el crecimiento dendrítico de la fase α (Al) primaria en la solidificación de aleaciones Al-Si.

$\left[\left(\frac{GD}{V} \right) \right]$ es la contribución de la difusión y $(K_3 V^{1/2})$ la contribución de las energías interfaciales]. Esquemáticamente la ecuación [8] es del tipo [2] :

$$\Delta T = \Delta T_D + \Delta T_I \quad [2]$$

que como hemos visto es la simplificación de la ecuación [1]

La ecuación [8] es válida para la formación de la fase primaria Si, si se añade el término ΔT_C , anteriormente definido.

Para el caso del Si primario, según Fisher y Kurz (18), la función ΔT_C se ajusta a [3]. Quedando la ecuación [8], como:

$$\Delta T = \frac{GD}{V} + K_3 V^{\frac{1}{2}} + \mu_4 V^{\frac{1}{2}} \quad [9]$$

Teniendo en cuenta que al ser el Si una fase facetada, el Radio (R) definido en [5], es el radio del cristal, considerando que crece con un perfil curvo, como si se tratase de una fase metálica convencional.

De esta manera, mientras la fase α (Al) primaria no necesita del término ΔT_c para su definición, debido a que es una fase metálica típica -ecuación [6] -; el eutéctico -ecuación [1] y la fase primaria -ecuación [9] - necesitan del término ΔT_c , que en algunos casos prevalecerá sobre los términos difusión y energías interfaciales.

Se ha encontrado experimentalmente que a temperaturas por debajo de la eutéctica, es posible subenfriar líquidos que cubren una amplia gama de composiciones, que acaban solidificando con morfología eutéctica; aunque su composición no corresponde a la prevista en el diagrama de equilibrio. Esta región de crecimiento cooperativo estable con morfología eutéctica, situada por debajo de la línea de temperatura eutéctica, es la llamada zona de precipitación cooperativa (91).

D.J. Fisher (18) investigó la situación y extensión de esta zona de precipitación cooperativa en el sistema Al-Si, en función del grado de subenfriamiento. Utilizando la ecuación [1], anteriormente discutida, y datos experimentales, probó que esta zona es asimétrica respecto del punto eutéctico, estando muy desplazada hacia la zona de mayor contenido en Si en el diagrama de equilibrio Al-Si (Fig.IV).

El desplazamiento de esta zona de crecimiento cooperativo hacia el lado del Si puede explicarse por el razonamiento que hacen respecto de la solidificación anómala R. Elliot (36) y A. Hellawell (105). Según estos autores la solidificación anómala se interpreta como una independencia en el crecimiento de las dos fases aunque sea conjunto, y la zona cooperativa se utiliza para definir

Las condiciones de solidificación bajo las que las dos fases eutécticas pueden crecer cooperativamente a una velocidad superior a la de las dos fases componentes si lo hicieran de forma independiente.

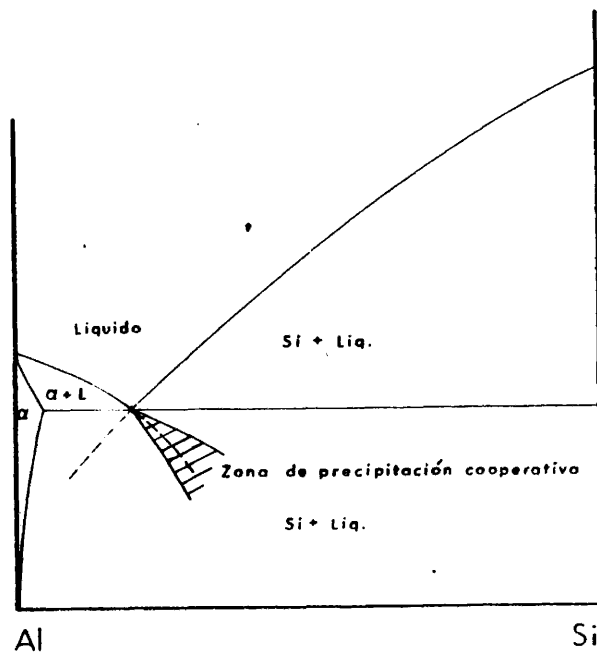


Fig. IV

La existencia de esta zona de precipitación cooperativa asimétrica aclara algunos hechos experimentales, como son: la existencia de un halo de fase α alrededor de los cristales de Si primario y la aparición de dendritas de fase α , para composiciones eutécticas o próximas al eutéctico, cuando hay un fuerte grado de subenfriamiento o bien se modifica la aleación con Na o Sr (19) (20). El razonamiento para la explicación del halo de Al alrededor del Si primario, es el siguiente: los cristales primarios de Si crecen en la aleación fundida empobreciendo sus proximidades en el elemento Si, con lo que el líquido que les baña se encontrará con composición eutéctica o próxima a la eutéctica; que

por subenfriamiento se situará fuera de la zona de precipitación cooperativa; en estas condiciones la fase α -que no tiene los grandes problemas cinéticos de nucleación y crecimiento del Si- se dispara nucleando y creciendo alrededor de los cristales de Si, que actúan como heterogeneidad que favorece la nucleación de la fase α . Respecto a las dendritas de α (Al) en aleaciones de composición eutéctica, sometidas a subenfriamiento elevado o modificadas con Na -el Na produce un efecto de fuerte grado de subenfriamiento, como se discutirá más adelante-, se explica porque el subenfriamiento sitúa a la aleación líquida por debajo de la isoterma eutéctica, alejada de la zona de precipitación cooperativa, con lo que se dispara la nucleación y crecimiento de α (Al) en forma dendrítica -carente de los impedimentos cinéticos de la fase Si-; hasta que el enriquecimiento en Si la sitúa en la zona de precipitación cooperativa, apareciendo un eutéctico de morfología muy fina.

Para terminar la discusión sobre los mecanismos de nucleación y crecimiento del Si primario y eutéctico, es necesario hacer referencia al proceso de modificación.

Antes de profundizar en los mecanismos de la modificación es necesario una clasificación de los elementos modificantes, aquellos que actúan sobre el eutéctico (Na, Sr, ...) y los que lo hacen sobre el Si primario (P). Estos mecanismos han sido discutidos profundamente (49) (72); pero aún no han sido aclarados totalmente; trataremos de dar una visión lo más amplia posible.

El Na y el Sr. actúan sobre la aleación líquida de una forma semejante, únicamente hay que reseñar que el Sr se "quema" menos que el Na y produce efectos modificantes en concentraciones aun menores. Su actuación sobre la aleación eutéctica se realiza de tres maneras importantes: 1) desactivando las impurezas, con lo que impide la nucleación heterogénea. 2) actuando sobre el valor de la energía interfacial, cristal de Si-Aleación líquida, aumentándola de una forma

importante (34), lo que le hace comportarse como un veneno de los núcleos que se puedan formar (91), y 3) actuando sobre el frente de crecimiento (32), ya que el Na y el Sr actúan favoreciendo un crecimiento más isotrópico, por incidir en el mecanismo de crecimiento de los cristales de Si, expuesto con anterioridad, favoreciendo el crecimiento de otras caras que no sean la $\{111\}$.

Todo esto trae como consecuencia un fuerte grado de subenfriamiento en la aleación líquida (36) (106), que la sitúa por debajo de la isoterma eutética alejada de la zona de precipitación cooperativa, lo que trae como consecuencia la nucleación y crecimiento de fase α (Al), hasta que el resto de la aleación se sitúa en dicha zona, solidificando un eutéctico con Si muy fino.

La actuación del P con respecto al Si primario es bien distinta. El P forma compuestos con el Al de naturaleza química (36) (106), el AlP -aunque aún no se sabe bien su naturaleza exacta-, que actúan de nucleantes, produciendo una "siembra", lo que causa la aparición de multitud de núcleos y por tanto un desarrollo muy limitado de éstos.

Como vemos los efectos del Na y Sr se contraponen con los del P; por lo tanto en las aleaciones hipereutécticas es necesario añadir P y Na ó Sr, pero de tal manera que contrapesen sus efectos negativos. El Na no dejará aparecer fácilmente, al Si primario, pero lo que en aleaciones ligeramente hipereutécticas sería beneficioso, en las ampliamente hipereutécticas no puede evitar la aparición de este Si primario; provocando la aparición de pocos núcleos que se desarrollaron de forma considerable. Lo que produce de beneficioso el Na o Sr sobre el eutéctico lo convierte en perjudicial en el caso del Si primario. Y esto mismo ocurre con el P. Al actuar de nucleante del Si, produce un efecto beneficioso sobre el Si primario, pero al "ayudar" a nuclear al Si eutéctico, evita el subenfriamiento necesario para su "afino". Por tanto es de vital importancia llegar a una combinación de los efectos beneficiosos y perjudiciales del Na o Sr y el P, cuando se trata de modificar aleaciones hipereutécticas.

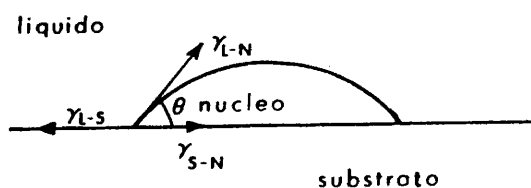
De esta manera, con los elementos antes citados, se evita la aparición de la estructura acicular típica del Si eutéctico, y los grandes poliedros de Si primario -para el caso de aleaciones ampliamente hipereutécticas-, tan perjudiciales para las propiedades mecánicas de las piezas obtenidas por moldeo.

Solo nos queda por discutir, finalmente, las posibles interacciones entre las fases primarias -Al(α) y Si- y la solidificación del eutéctico.

K. Kobayashi y P.H. Shingu (34) comprobaron la necesidad de un mayor grado de subenfriamiento para la solidificación del eutéctico, en el caso de aleaciones hipereutécticas frente a las hipoeutécticas. En el caso de aleaciones hipereutécticas el Si primario parece ofrecer menores posibilidades de nucleación al eutéctico que la fase α (Al) para las hipoeutécticas.

La clave puede estar en que la fase α (Al) primaria presente en las aleaciones hipoeutécticas, nuclea fácilmente al Si eutéctico; en cambio el Si primario, para el caso de aleaciones hipereutécticas, favorece menos la formación de fase α (Al); ya que lo que si es evidente es que ambas fases primarias favorecen igualmente la nucleación de sus correspondientes en el eutéctico. Por tanto, parece ser que todo pudiera aclararse si se demuestra quien favorece más a quien en sus respectivas nucleaciones, el Al al Si ó el Si al Aluminio. Utilizando la ecuación de Fowkes (107):

$$\gamma_{L-S} = \gamma_{S-N} + \gamma_{L-N} \cdot \cos \theta$$



donde,

$$\begin{aligned}\gamma_{L-S} &= \text{energía de la interfase líquido/substrato} \\ \gamma_{L-N} &= \text{energía de la interfase líquido/núcleo} \\ \gamma_{S-N} &= \text{energía de la interfase substrato/núcleo}\end{aligned}$$

y teniendo en cuenta los valores de estas energías de interfase, obtenidas, experimentalmente (108) (109) (110) (111), para el sistema Al-Si, se podrán calcular los $\cos \theta$, en cada caso.

Las condiciones para la nucleación es que γ_{L-N} sea menor que γ_{L-S} y que γ_{S-L} sea pequeña.

Con los valores experimentales obtenidos para este sistema y la fórmula de Fowkes, $\gamma_{L-Al(s)} = 1747 \text{ erg/cm}^2$, $\gamma_{L-Si(s)} = 1334 \text{ erg/cm}^2$ y $\gamma_{Al(s)-Si(s)} = 860 \text{ erg/cm}^2$, se puede hacer este cálculo con cierta aproximación.

Cuando α (Al) primaria nuclea Si eutéctico, el $\cos \theta$ vale:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{L-Al(s)} - \gamma_{Al(s)-Si(s)}}{\gamma_{L-Si(s)}} = \frac{1747 - 860}{1334} = 0.6649$$

Cuando el Si primario nuclea Al eutéctico, $\cos \theta$ queda:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{L-Si(s)} - \gamma_{Al(s)-Si(s)}}{\gamma_{L-Al(s)}} = \frac{1334 - 860}{1747}$$

Por lo tanto $\cos \theta_{Al \rightarrow Si} > \cos \theta_{Si \rightarrow Al}$; lo que indica que la nucleación de Si por Al es más fácil que la de Al por Si, ya que el ángulo de contacto para el caso de nuclear Si a partir de Al es bastante menor.

El mecanismo de crecimiento del Si, tanto primario como eutéctico, se puede establecer en los siguientes puntos teniendo en cuenta lo hasta ahora conocido:

- (1) Para el crecimiento anisotrópo de los cristales de Si, es necesaria la existencia en éstos de, al menos, dos planos de macla paralelos a la dirección preferida de crecimiento $\langle 211 \rangle$. Si sólo estuviera presente uno, o ninguno, el crecimiento estaría limitado por sus planos $\{111\}$ de crecimiento lento, dando lugar a formas poliédricas.
- (2) En el sistema Al-Si existe una zona de precipitación cooperativa durante la solidificación eutéctica, donde las dos fases del eutéctico pueden crecer, cooperativa y simultáneamente, a una velocidad superior a la de las dos fases componentes cuando lo hacen de forma independiente.
- (3) Es evidente, que los tratamientos teóricos de crecimiento eutéctico, olvidan, generalmente, la cinética de cristalización (esta simplificación está justificada para los sistemas metal-metal), lo que ha traído como consecuencia la insatisfactoria explicación de los fenómenos que ocurren para el caso de las aleaciones Al-Si. De tal forma que a las expresiones propuestas para definir el crecimiento de eutécticos convencionales hay que añadir un término cinético: ΔT_c .
- (4) La modificación de aleaciones Al-Si eutécticas con Na o Sr, está provocada por el fuerte subenfriamiento, debido a la acción que tienen estos elementos sobre la desactivación de impurezas, aumento de las energías interfaciales y entorpecimiento del crecimiento anisotrópico. El caso del P sobre la fase primaria Si, es opuesta a la del Na ó Sr, actuando como nucleante del Si.

- (5) El mayor grado de subenfriamiento observado para el eutéctico en las aleaciones hipereutécticas frente a la hipoeutécticas, se explica por la menor facilidad que presenta el Si primario para la nucleación de α (Al) eutéctica, mientras que la fase α (Al) primaria favorece en mayor grado la nucleación de Si eutéctico.

- 45 -

8. FIGURAS

FIGURAS

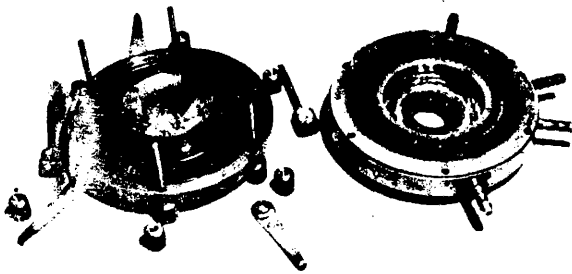


Fig. 1

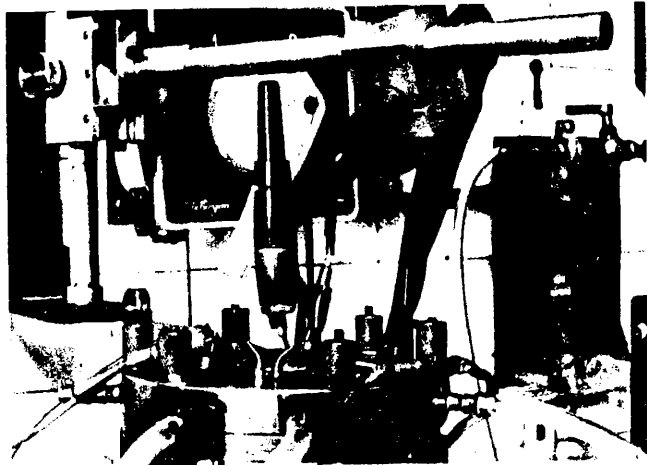


Fig. 2



Fig. 3



Fig. 4



Fig. 5



Fig. 6

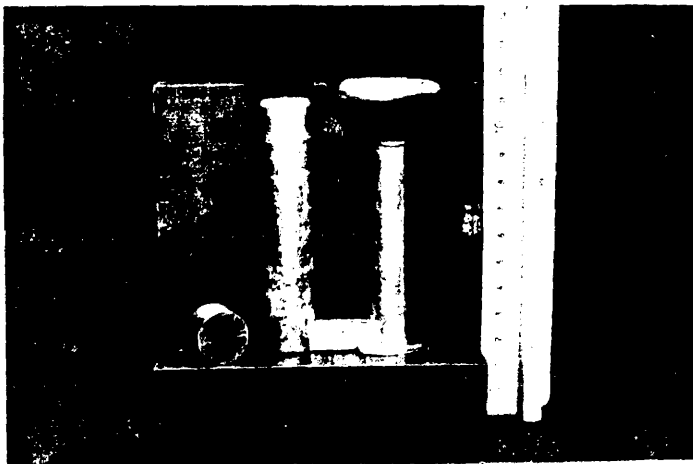


Fig. 7

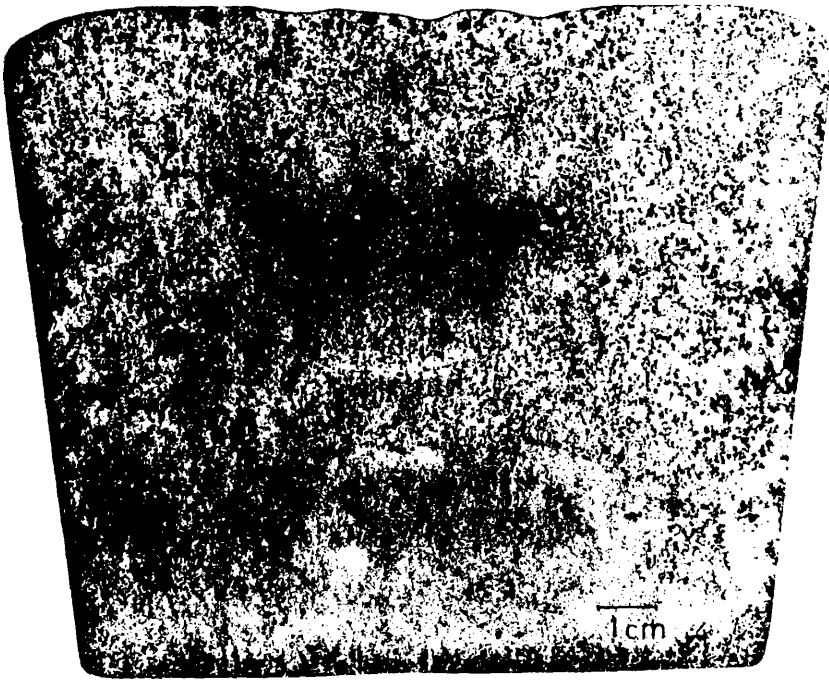


Fig. 8 a



Fig. 8 b

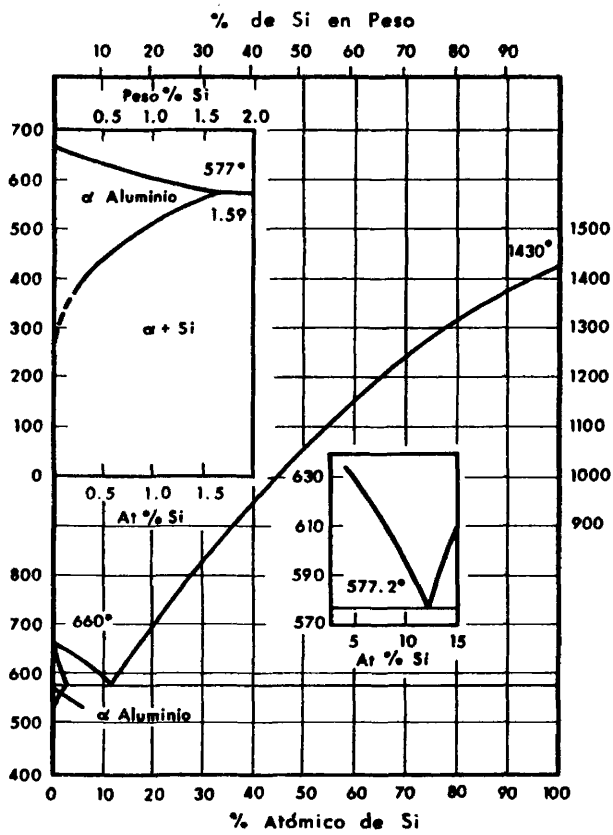


Fig. 9

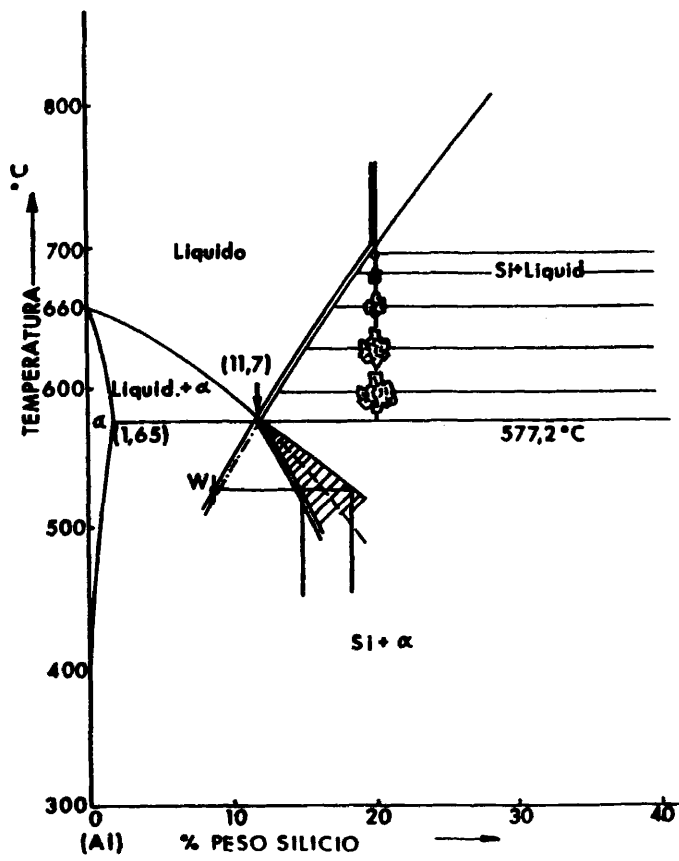


Fig. 10

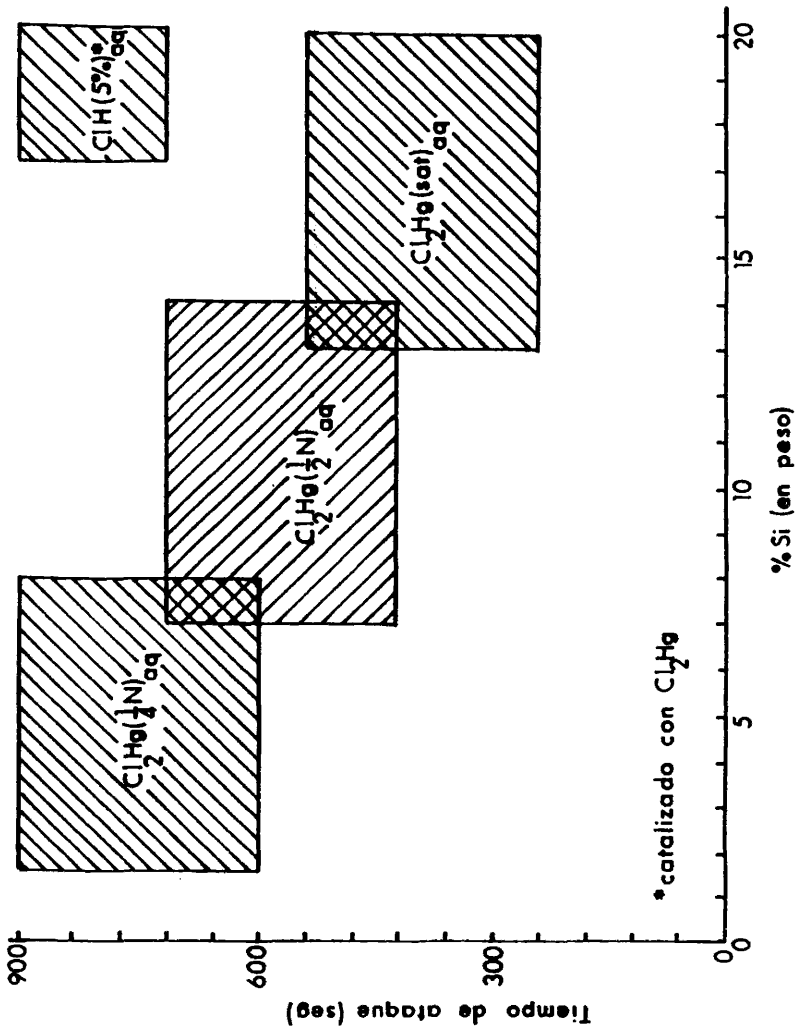


Fig. 11

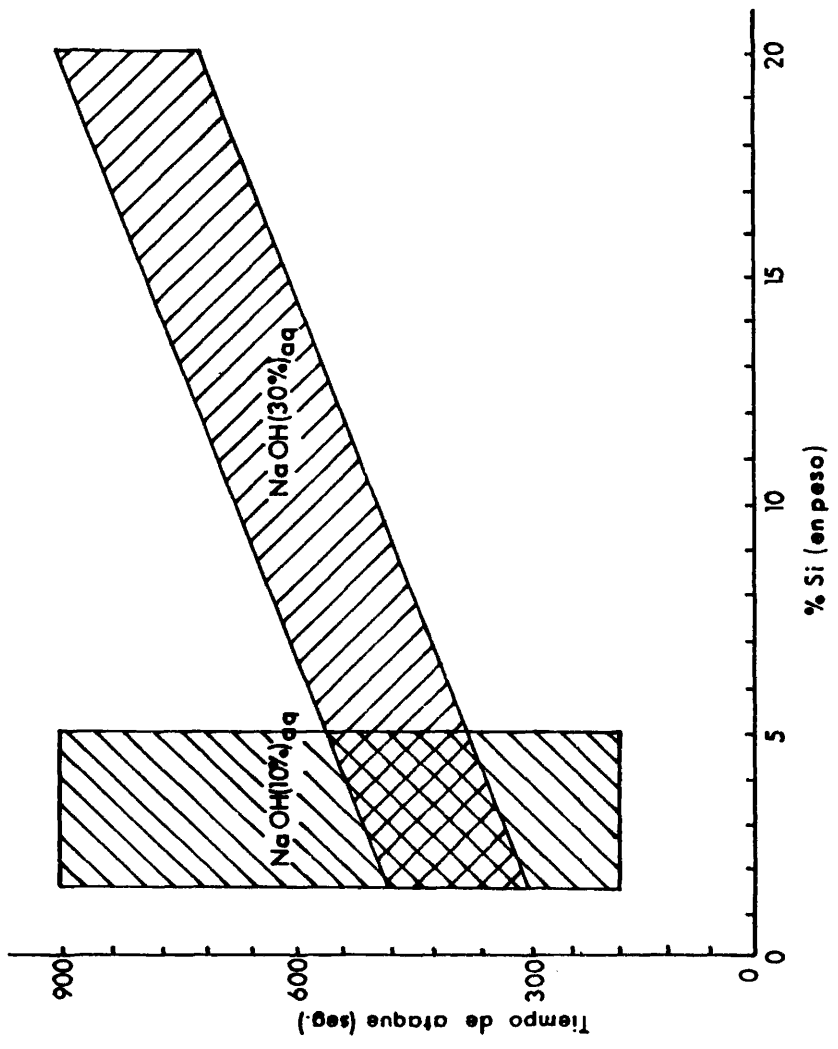
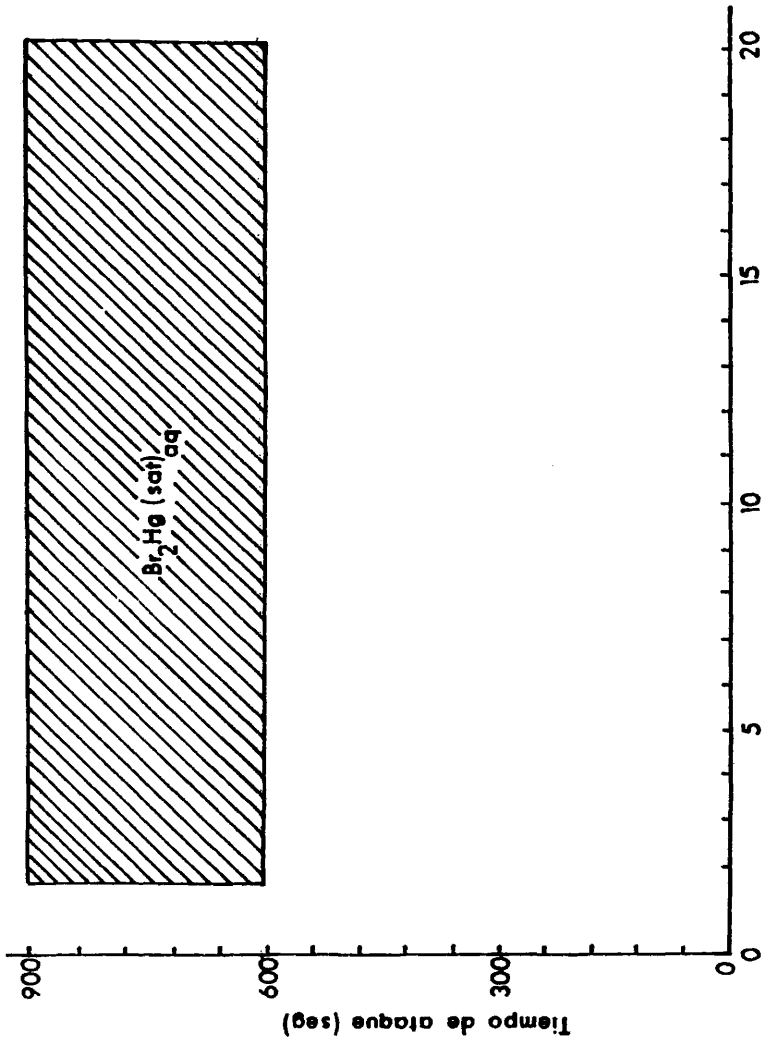


Fig. 12



% Si (en peso)

Fig. 13

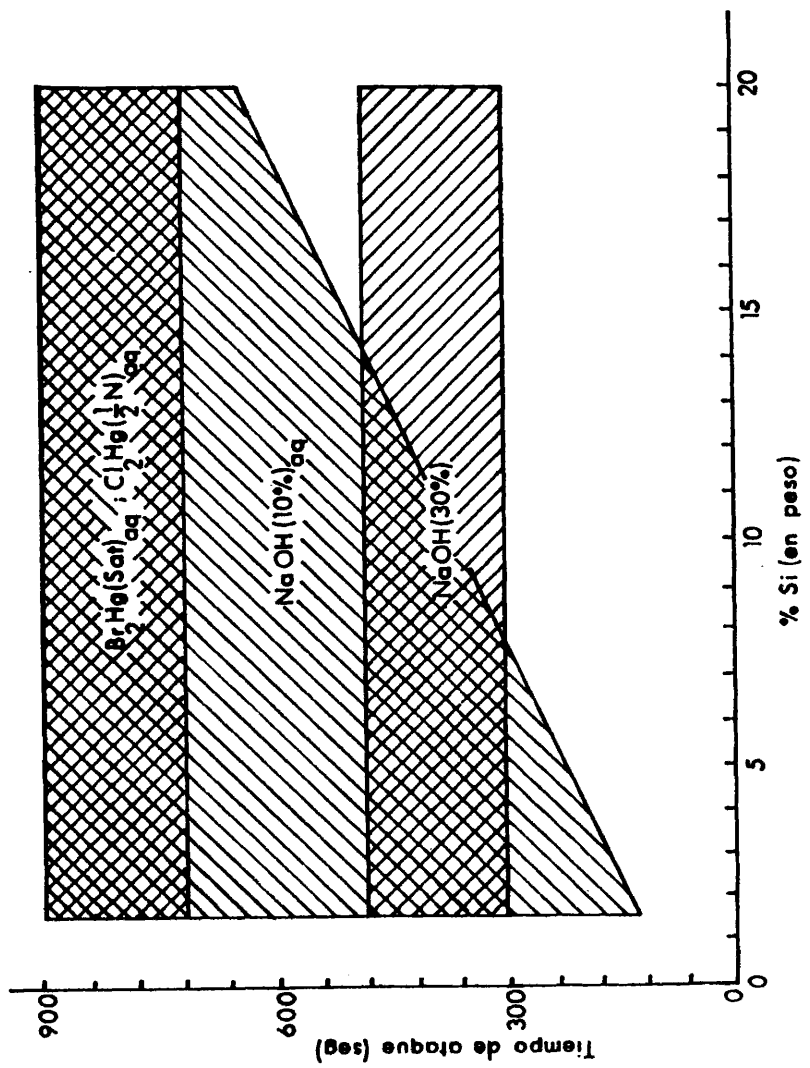


Fig. 14

57

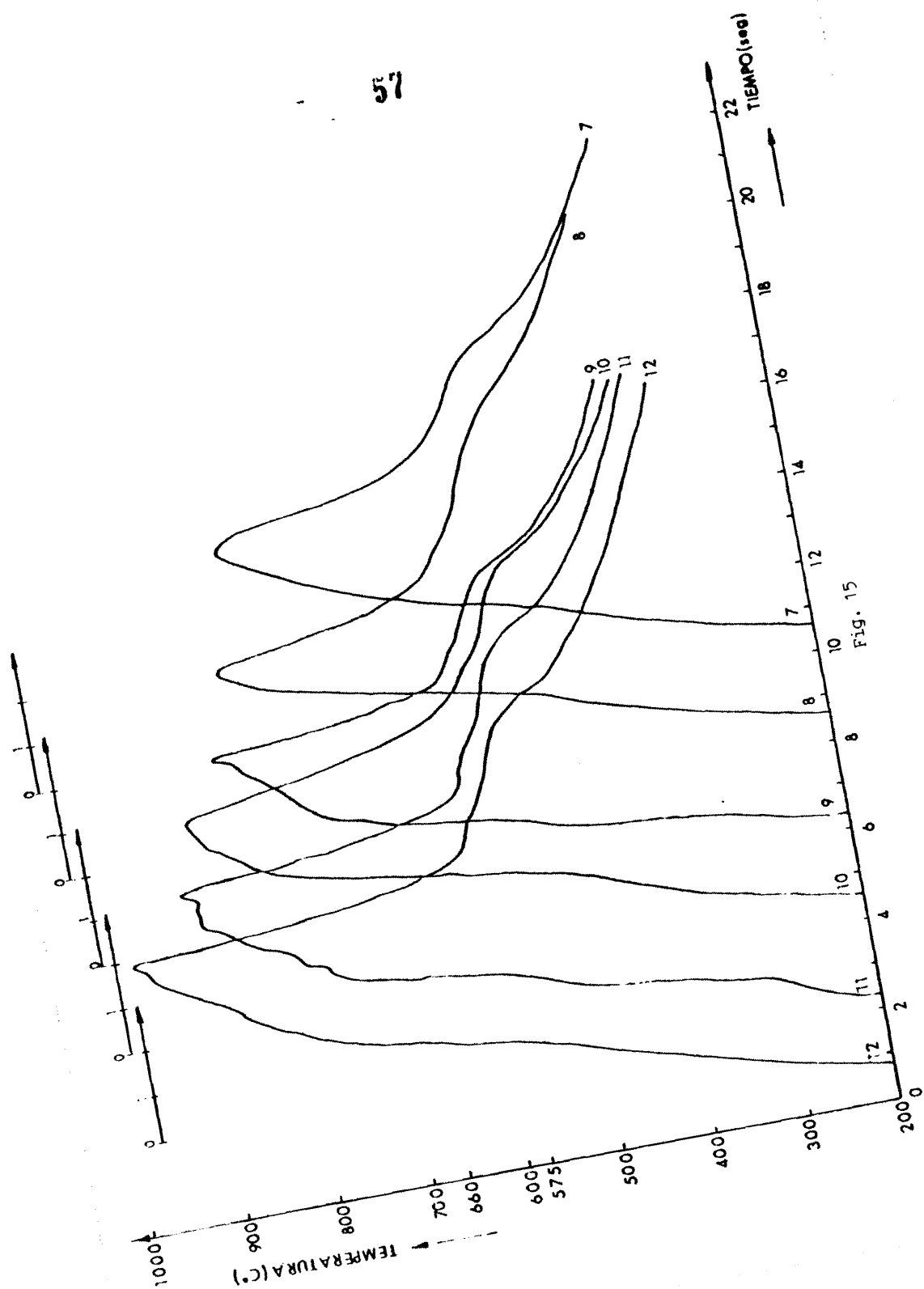


Fig. 15

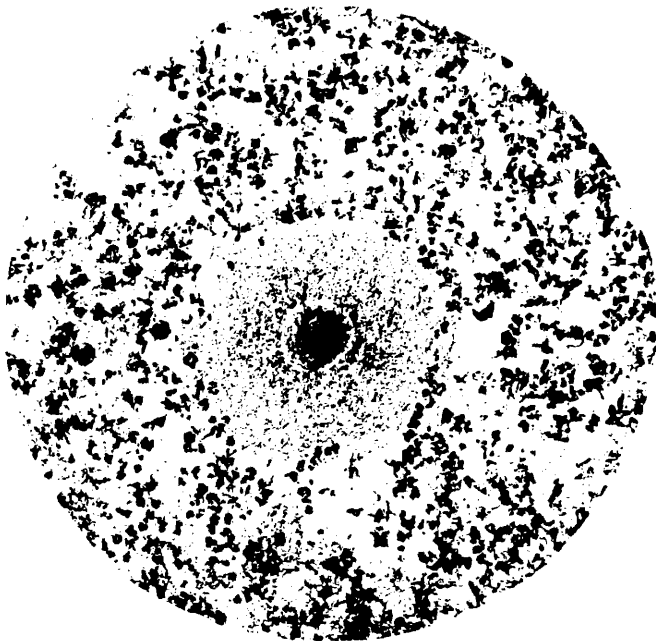


Fig. 16

0,3 cm

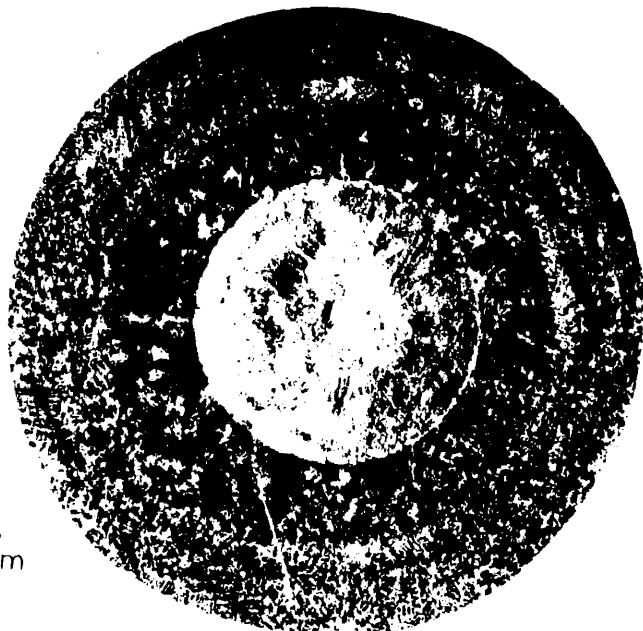


Fig. 17

0,3 cm

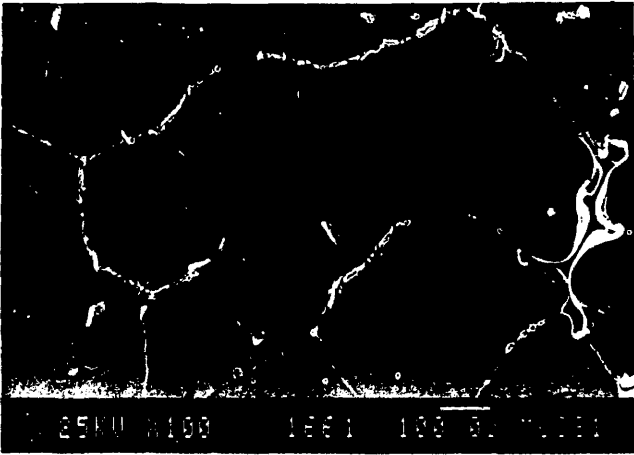


Fig. 18

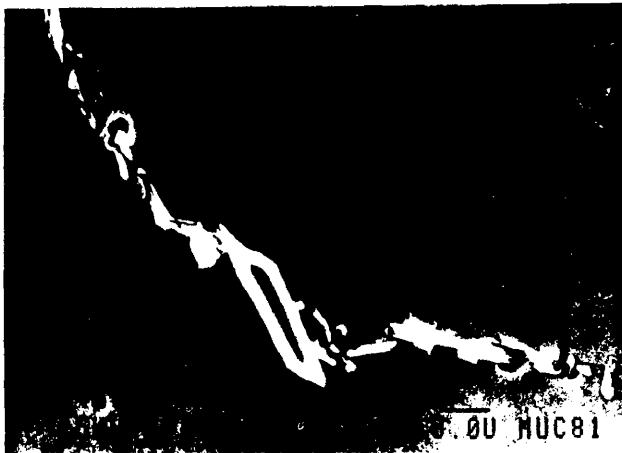


Fig. 19



Fig. 20

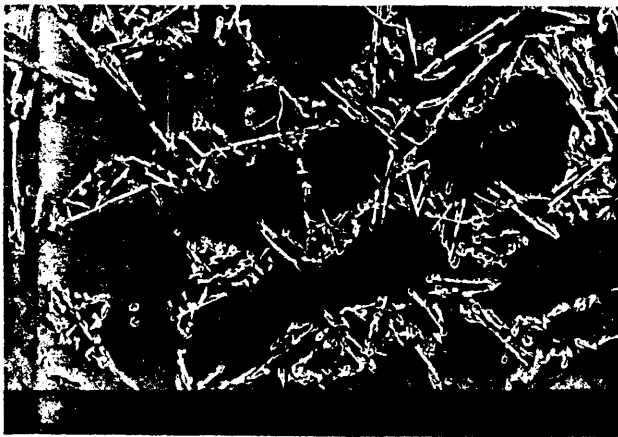


Fig. 21



Fig. 22



Fig. 23

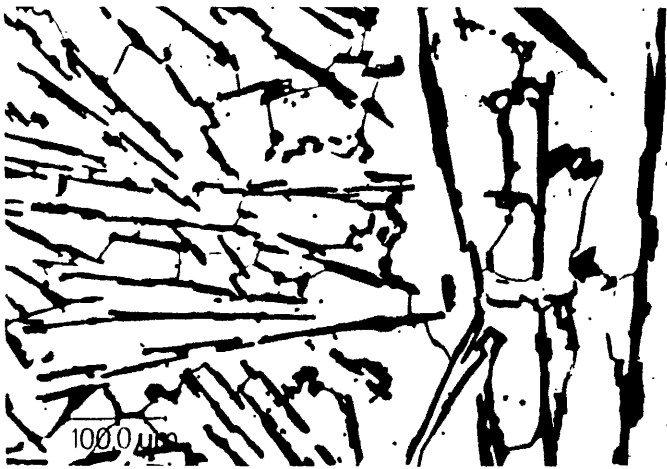


Fig. 24



Fig. 25



Fig. 26

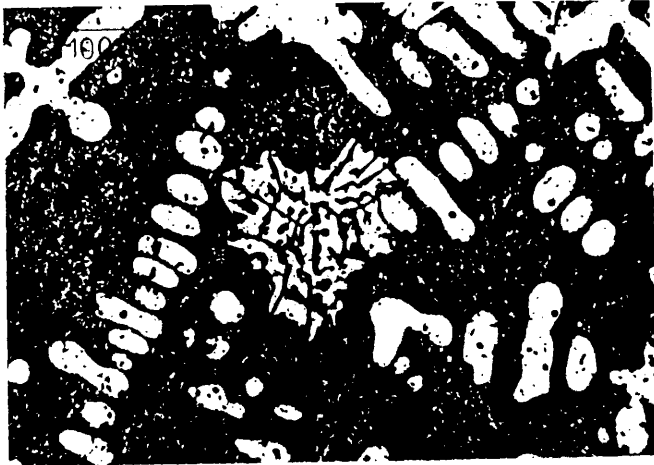


Fig. 27



Fig. 28

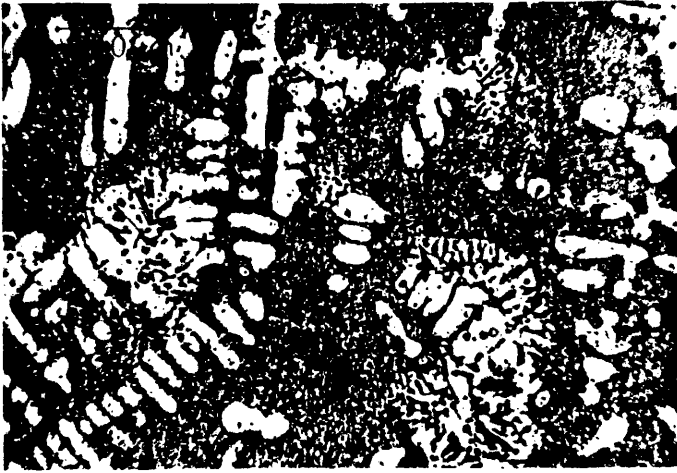


Fig. 29



Fig. 30



Fig. 31



Fig. 32



Fig. 33



Fig. 34



Fig. 35

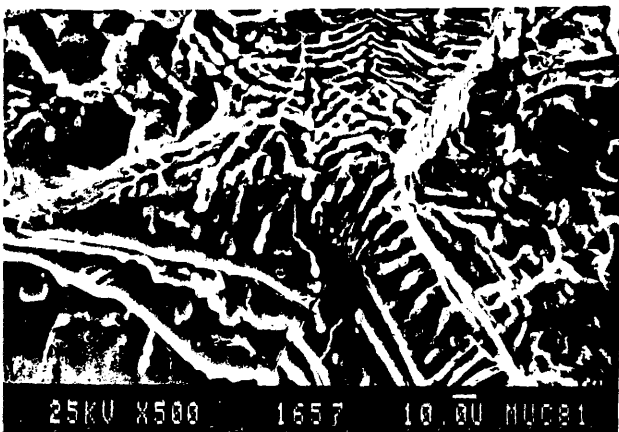


Fig. 36

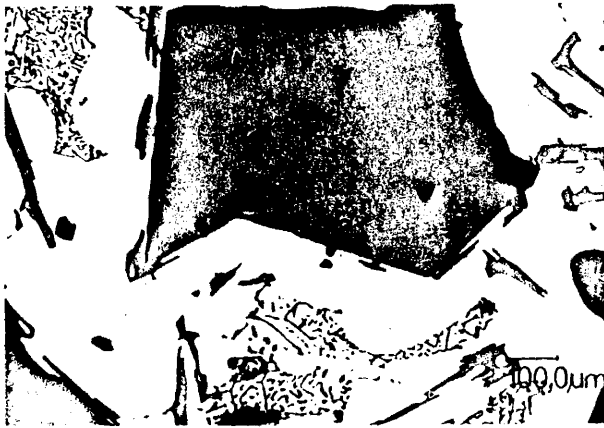


Fig. 37

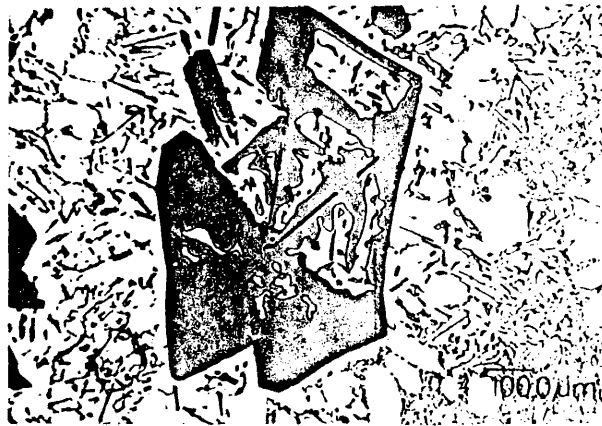


Fig. 38



Fig. 39

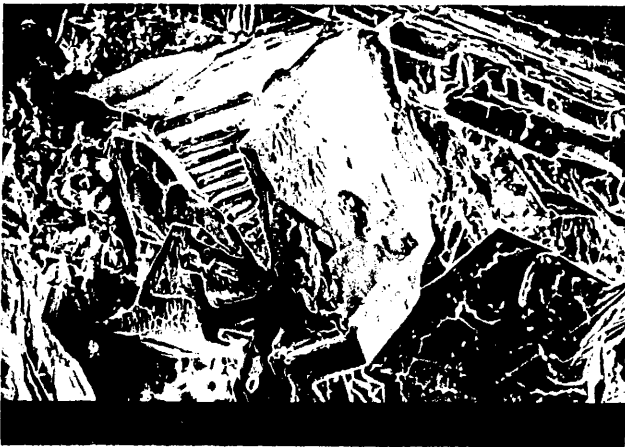


Fig. 40



Fig. 41



Fig. 42



Fig. 43



Fig. 44



Fig. 45



Fig. 46



Fig. 47



Fig. 48

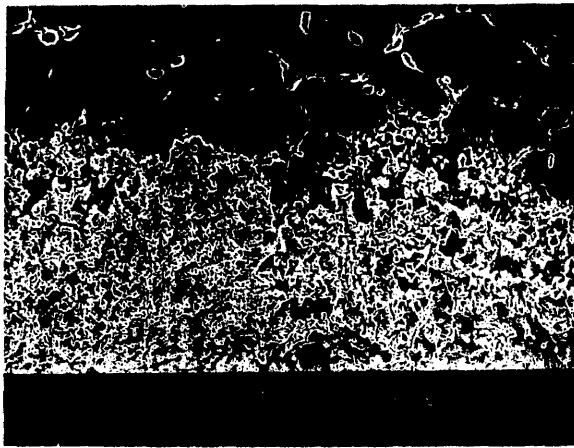


Fig. 49

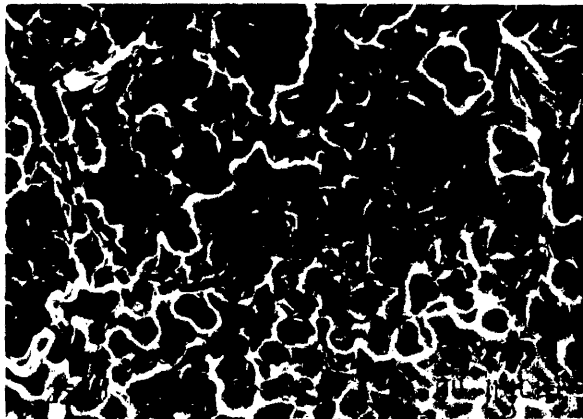


Fig. 50



Fig. 51

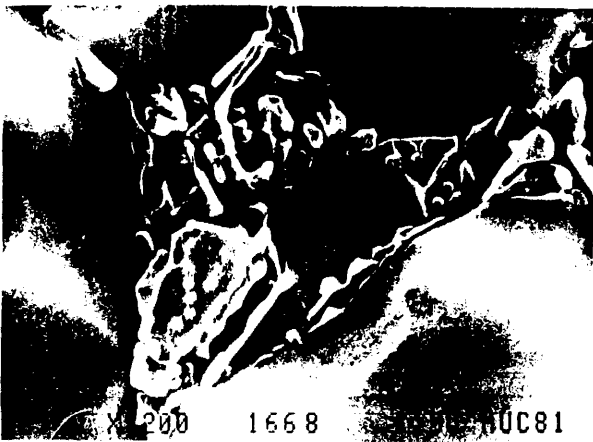


Fig. 52

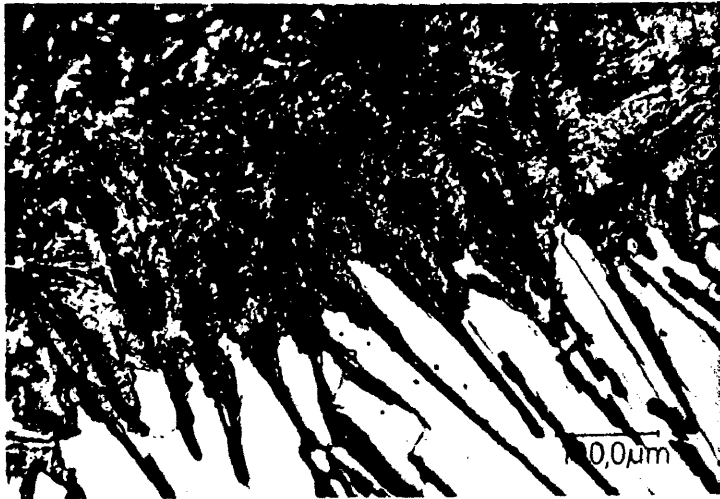


Fig. 53



Fig. 54



Fig. 55



Fig. 56



Fig. 57



Fig. 58

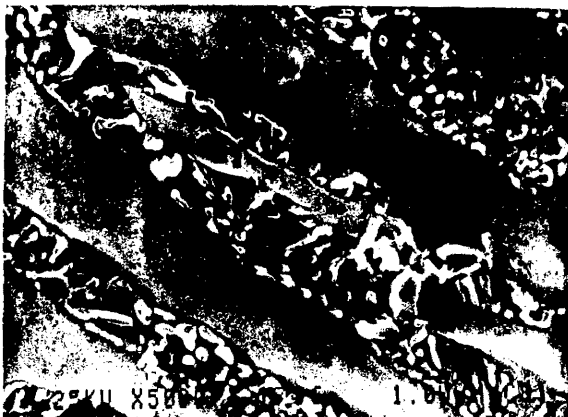


Fig. 59



Fig. 60



Fig. 61

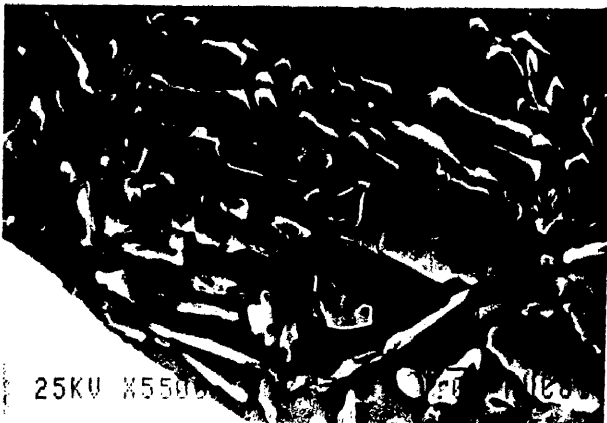


Fig. 62



Fig. 63



Fig. 64



Fig. 65

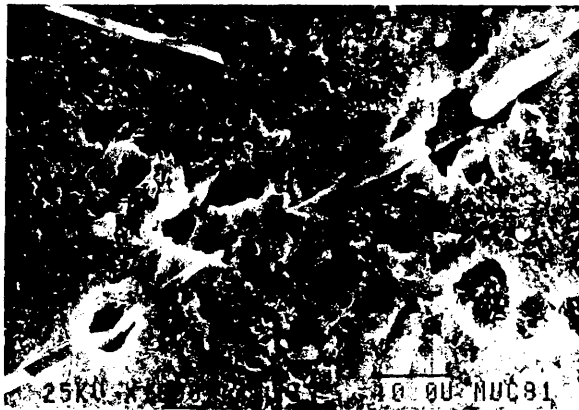


Fig. 66

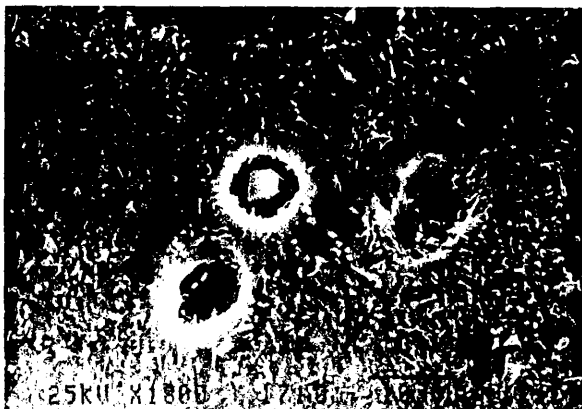


Fig. 67

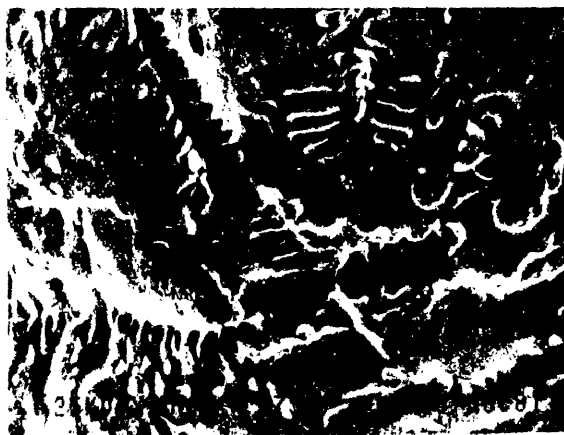


Fig. 68



Fig. 69

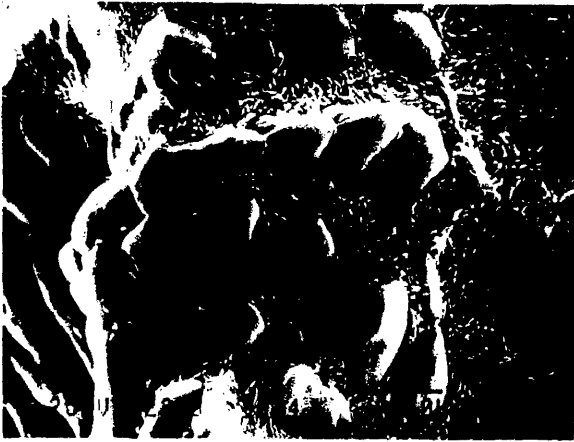


Fig. 70



Fig. 71

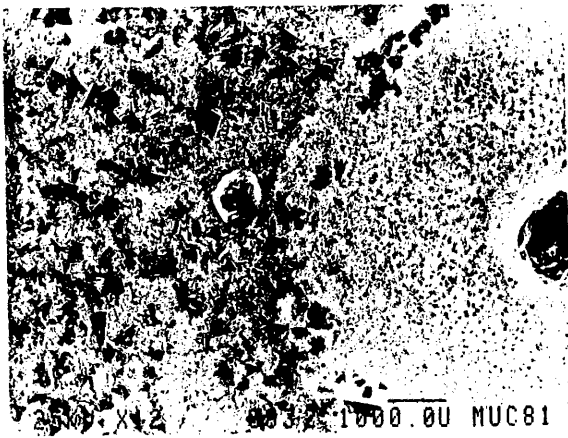


Fig. 72

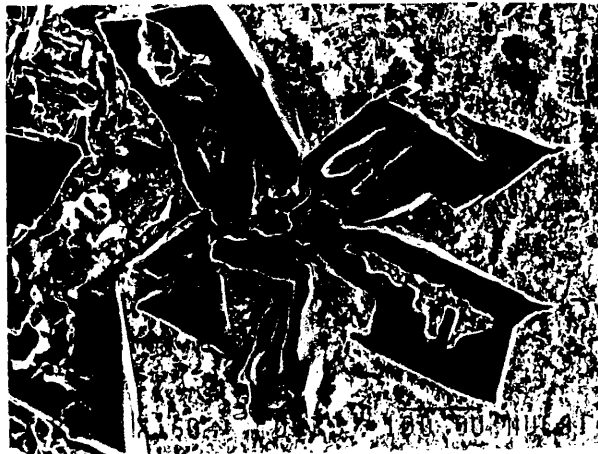


Fig. 73

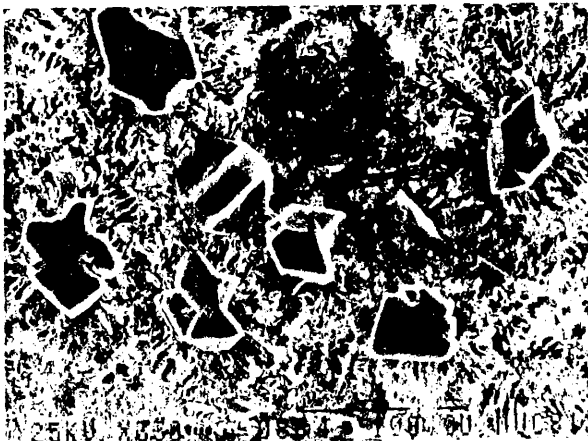


Fig. 74



Fig. 75

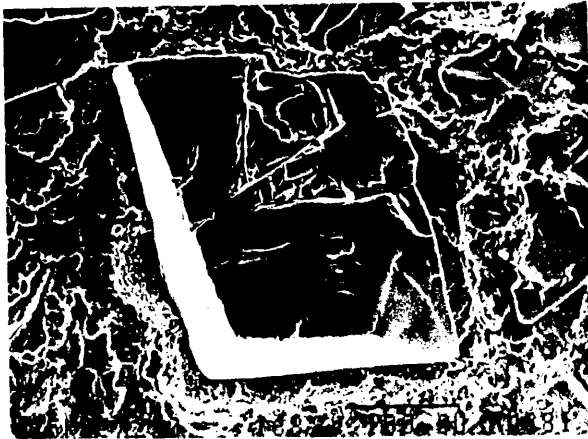


Fig. 76



Fig. 77



Fig. 78

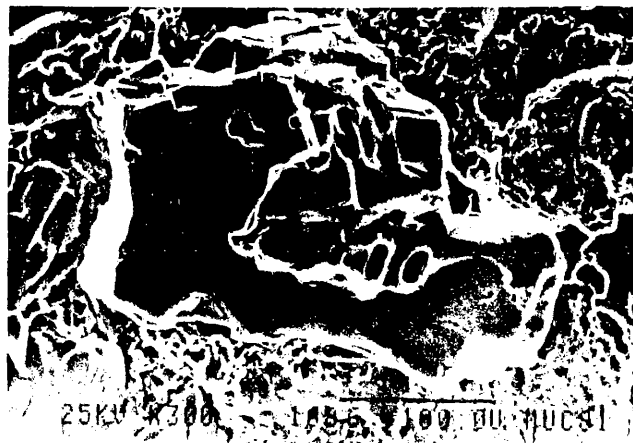


Fig. 79

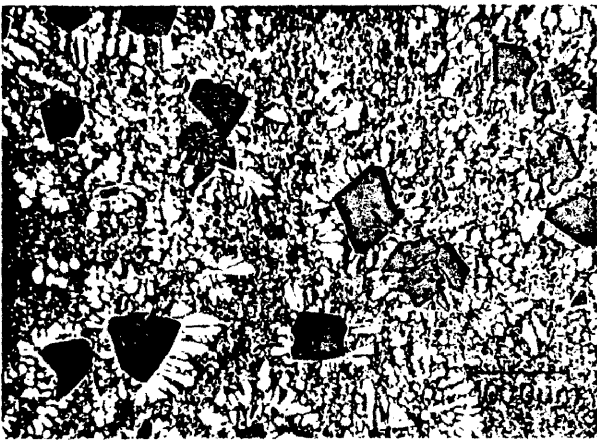


Fig. 80

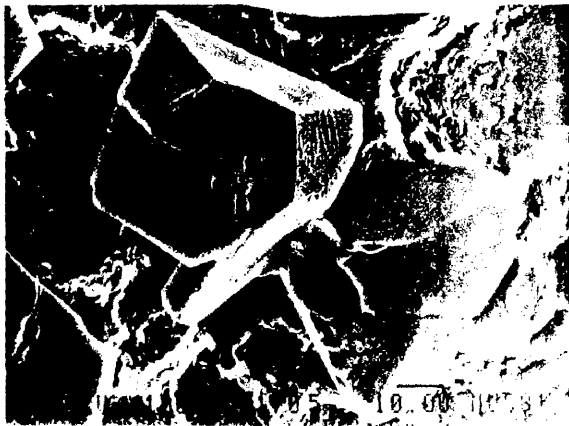


Fig. 81

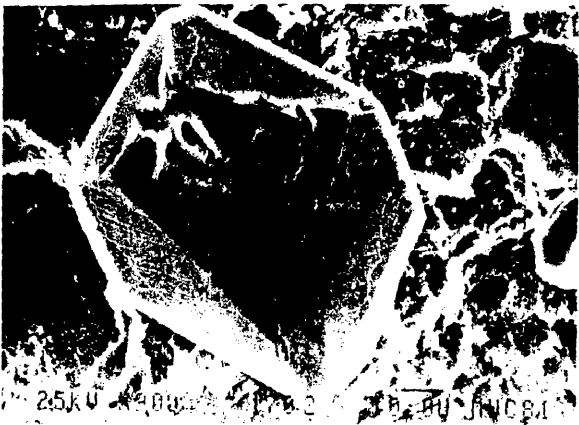
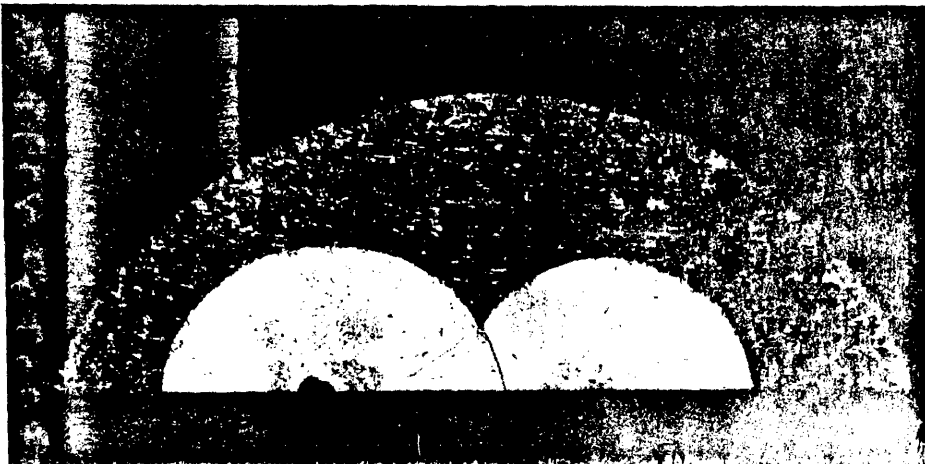


Fig. 82



0,1cm

Fig. 83



0,1cm

Fig. 84

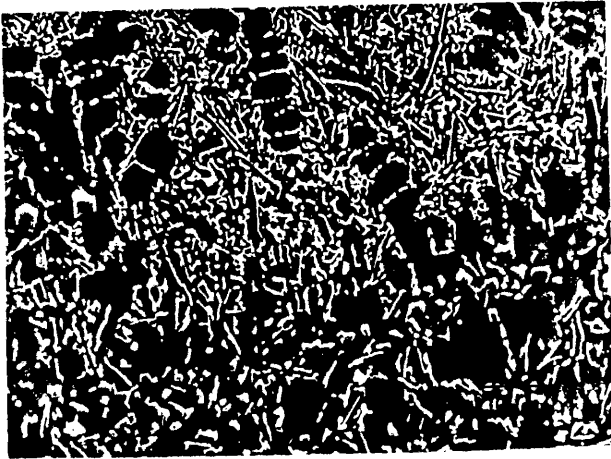


Fig. 85



Fig. 86

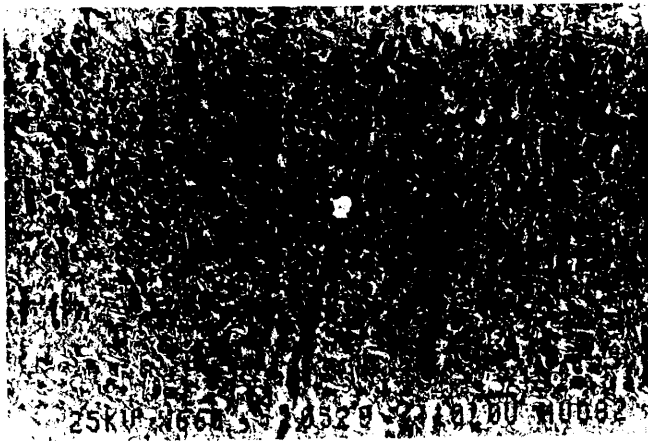


Fig. 87



Fig. 88



Fig. 89



Fig. 90



Fig. 91



Fig. 92



Fig. 93



Fig. 94



Fig. 95

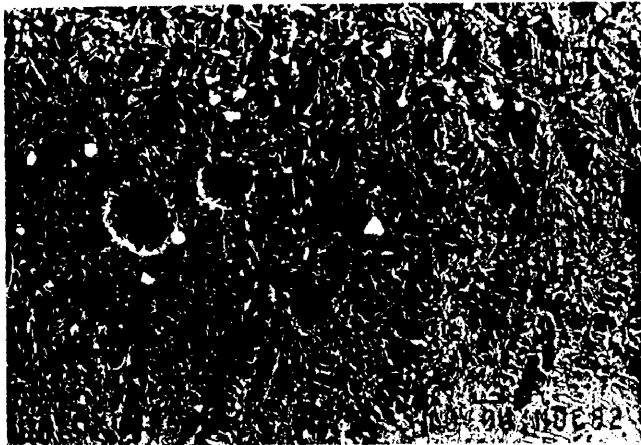


Fig. 96



Fig. 97

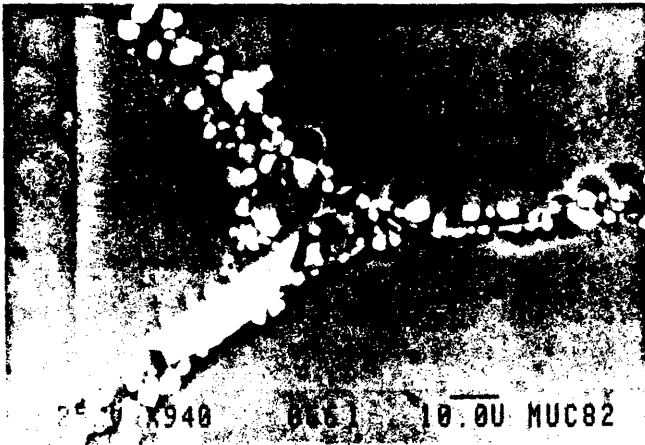


Fig. 98

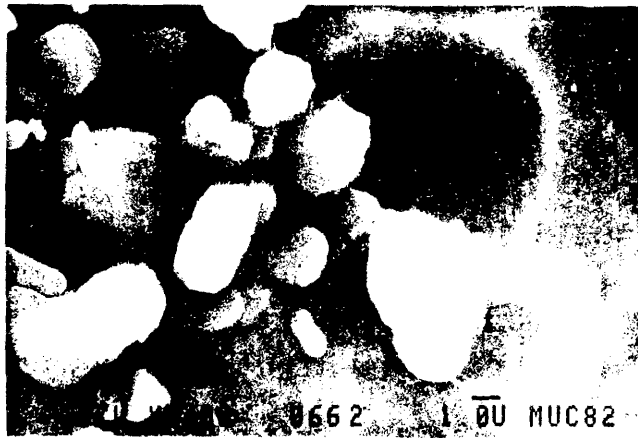


Fig. 99

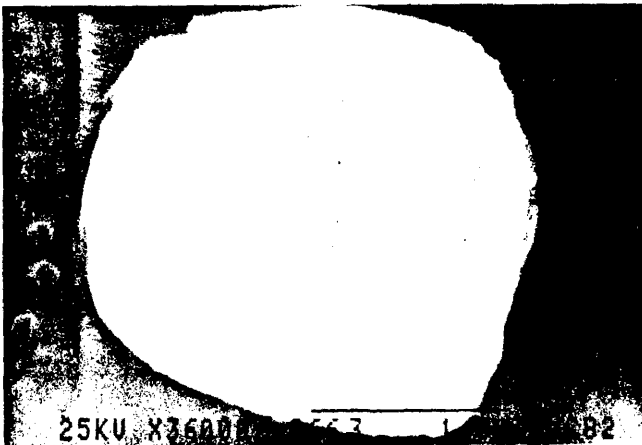


Fig. 100

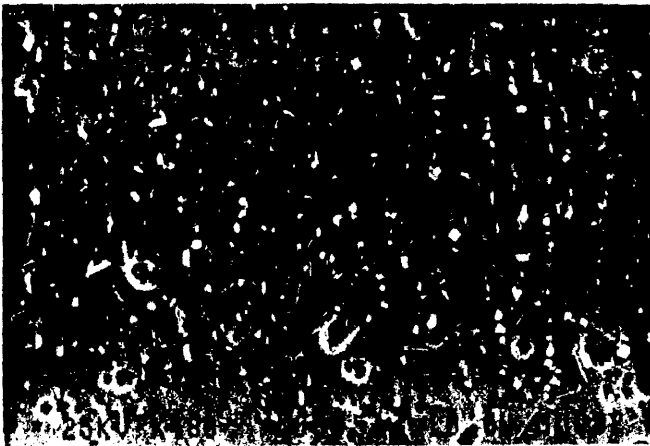


Fig. 101



Fig. 102



Fig. 103



Fig. 104

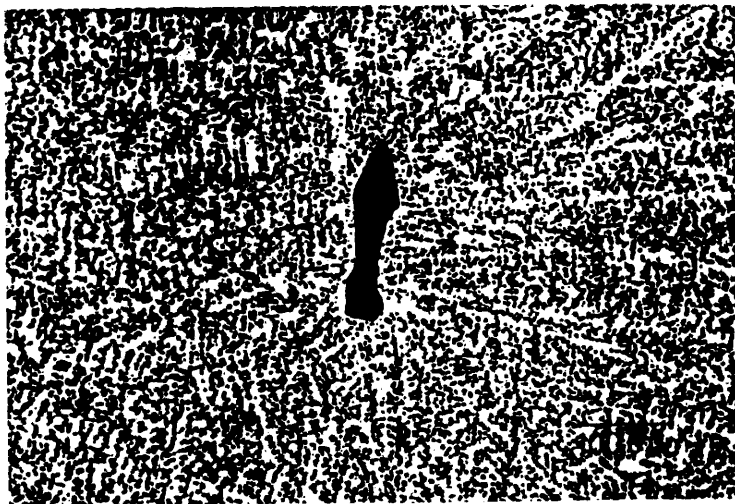
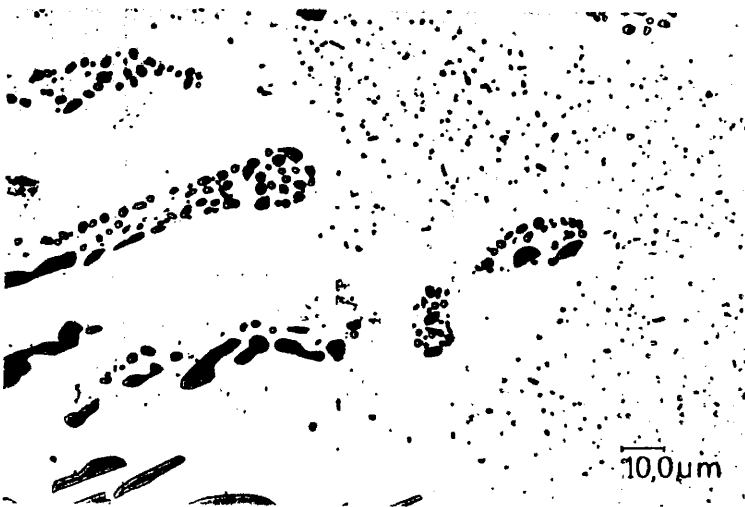


Fig. 105



Fig. 106



10,0µm

Fig. 107

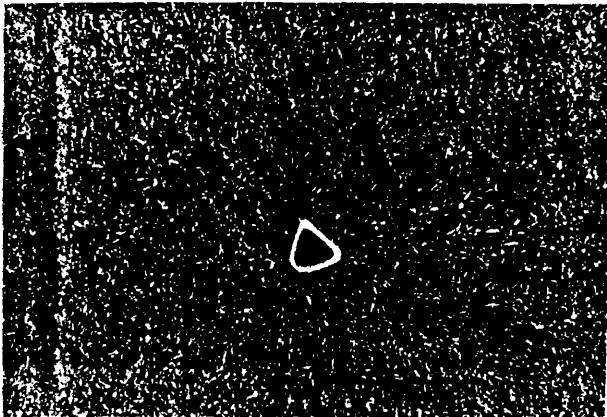


Fig. 108

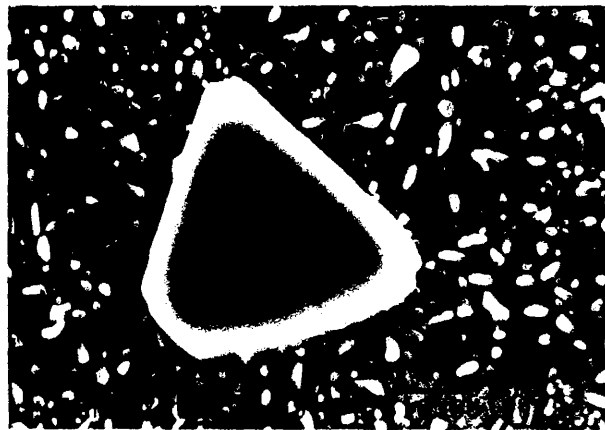


Fig. 109

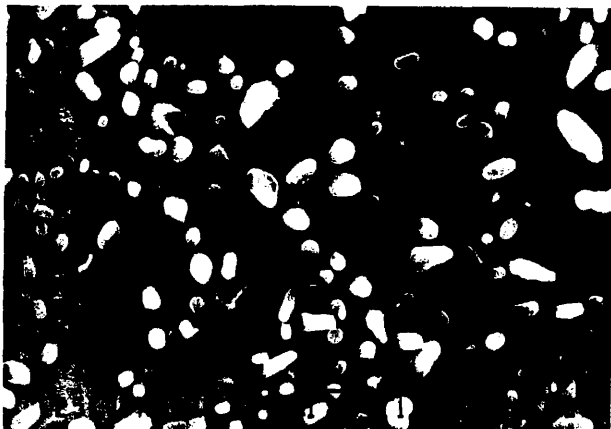


Fig 110



Fig. 111



Fig. 112

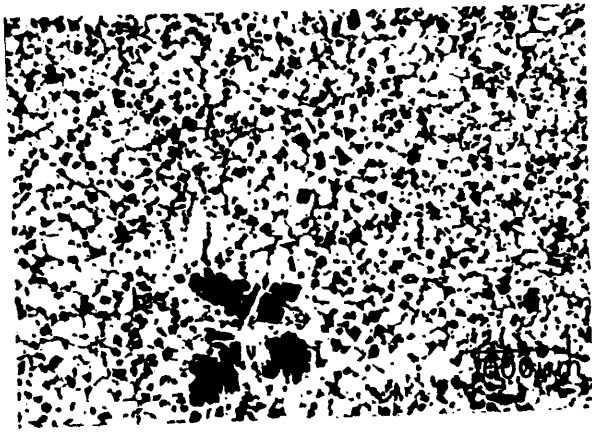


Fig. 113

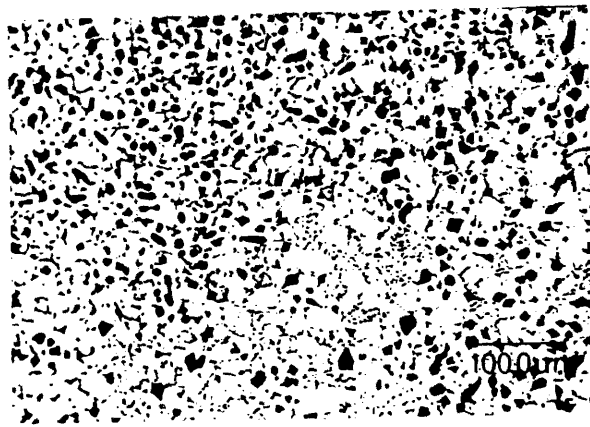


Fig. 114

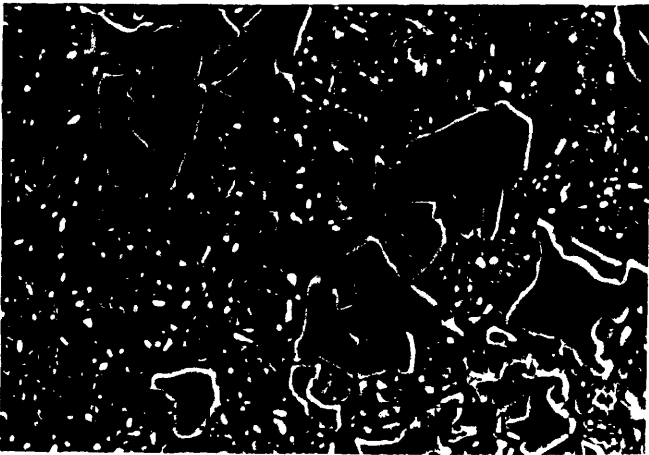


Fig. 115



Fig. 116

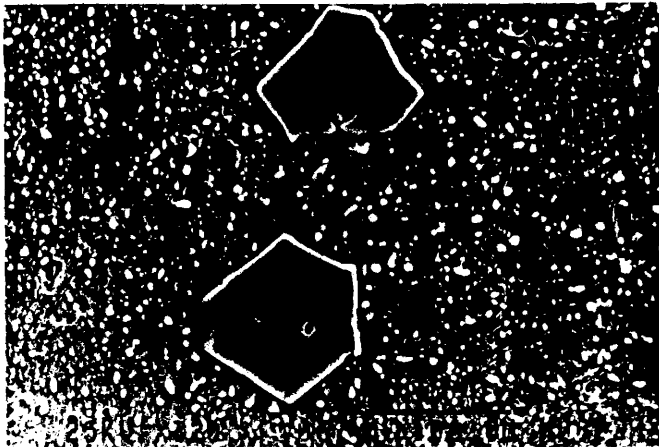


Fig. 117



Fig. 118



Fig. 119

CAMPANA PARA MODIFICACION

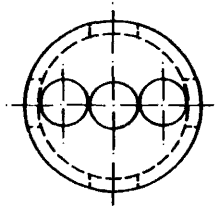
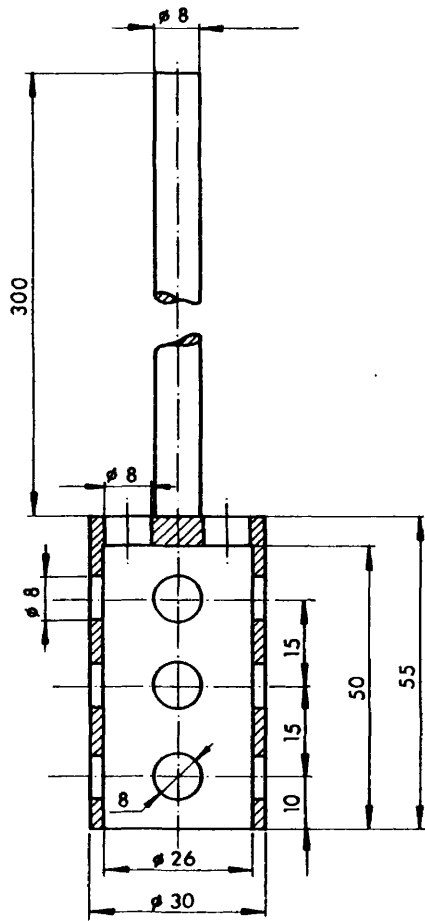
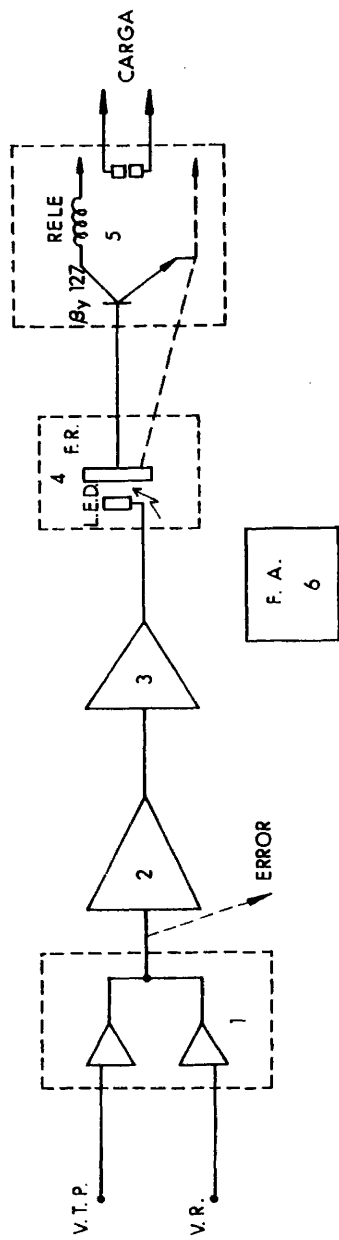


Fig. 120

REGULADOR DE TEMPERATURA (hasta 1.100°C)



- V.T.P. = Tensión Termopar
- V.R. = " Referencia
- 1 = Amplificador Diferencial
- 2 = " Error
- 3 = Circuito Integrado de Conmutación
- 4 = Disparador
- 5 = Mando
- 6 = Fuente Alimentación Estabilizada
- L.E.D. = Diodo Electroluminiscente
- F. R. = Fotoresistencia

Fig. 121

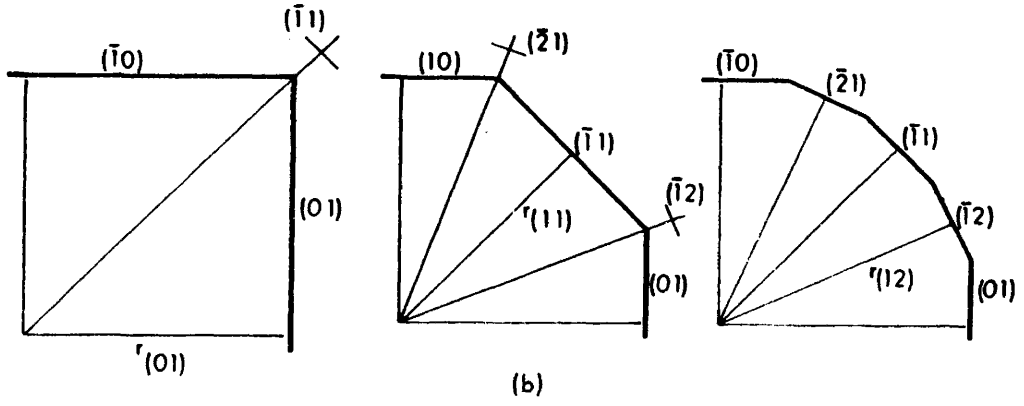
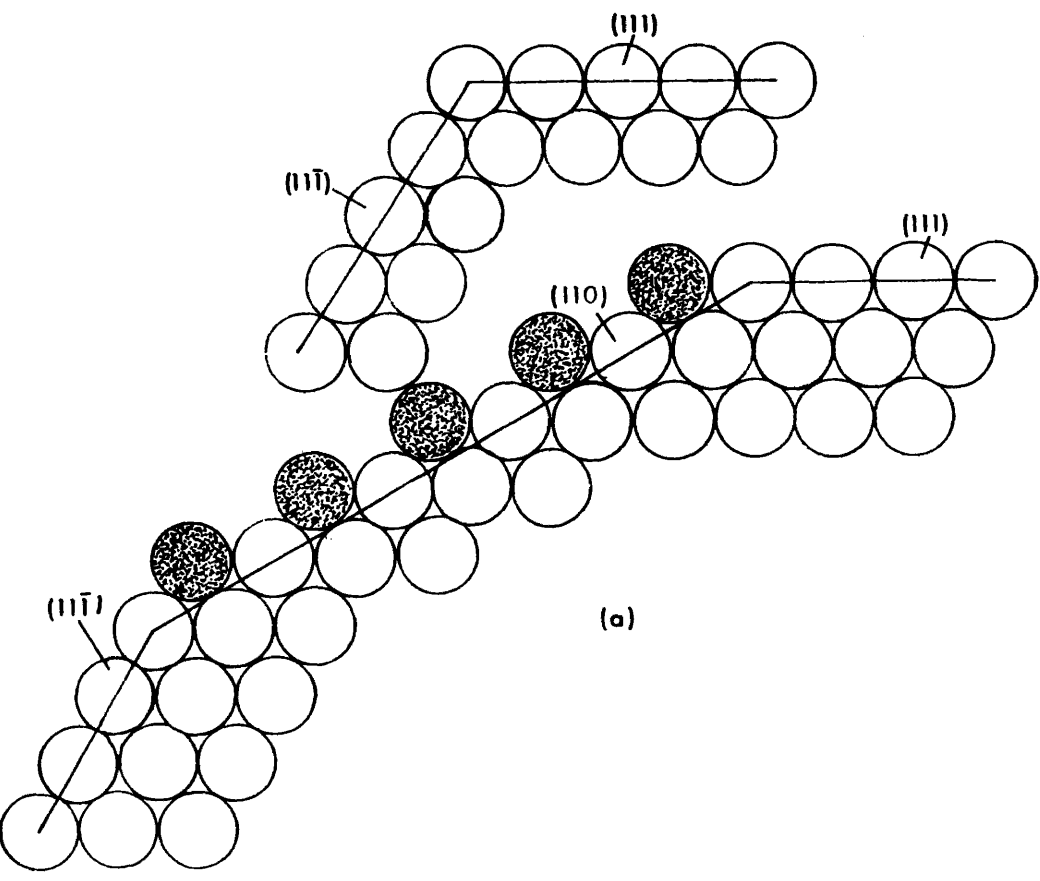
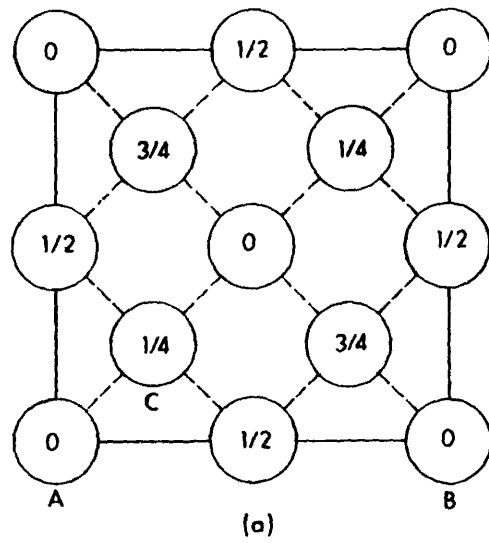
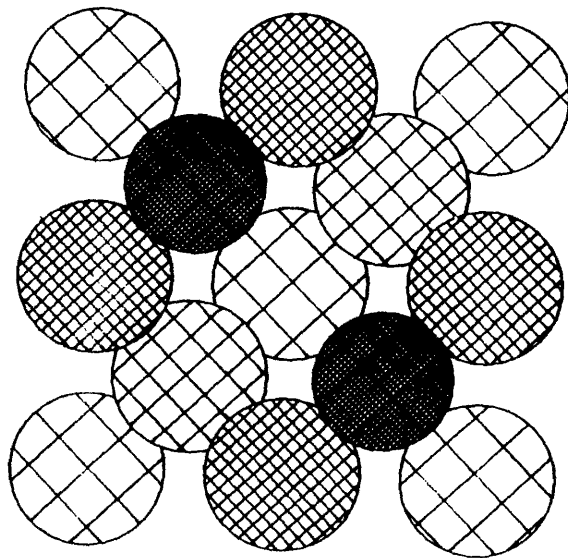


Fig. 122



(a)



(b)

Fig. 123

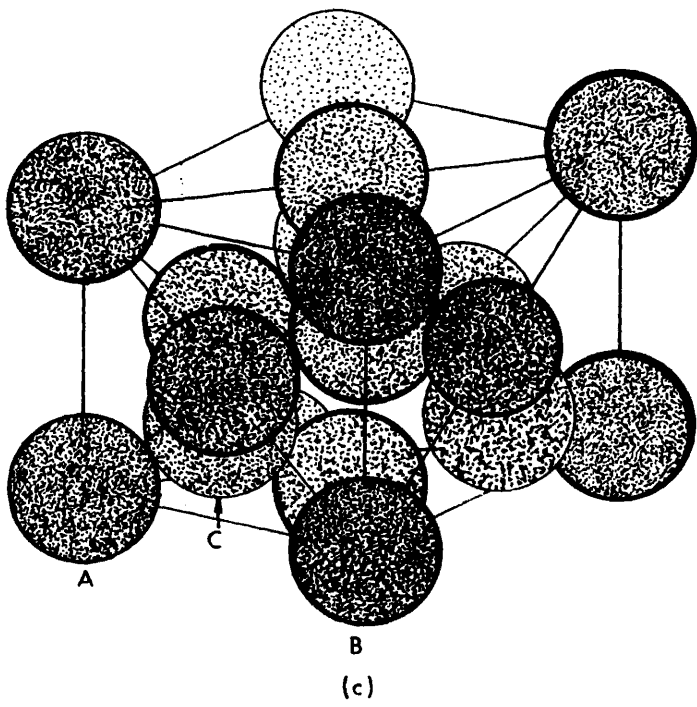


Fig. 123

RELACION DE FIGURAS

- Fig. 1.- Cámara T.S.P. desmontada.
- Fig. 2.- Cámara T.S.P. dispuesta para un ensayo.
- Fig. 3.- Lingote original de Al-20% Si, en peso, sin afinar. Probetas cilíndricas, mecanizadas del lingote, para ensayar en T.S.P.
- Fig. 4.- Horno de inducción, Tipo Ajax.
- Fig. 5.- Bobinas y crisoles -de grafito- del horno de inducción.
- Fig. 6.- Coquilla -de acero suave- despiezada.
- Fig. 7.- Aspecto y dimensiones de los lingotes obtenidos.
- Fig. 8a.- Sección macrográfica del lingote de la Fig. 3. Obsérvese la falta de homogeneidad en la distribución del Si primario. Ataque sol. aq. saturada de HgCl_2 , cinco minutos ($\times 1'2$).
- Fig. 8b.- Macrografía a mayores aumentos ($\times 5$) mostrando el Si primario precipitado en la piel del lingote. Las áreas señaladas se estudian en las Figs. 31 a 48.
- Fig. 9.- Diagrama de equilibrio Al-Si (21).
- Fig. 10.- Esquema de la precipitación de un poliedro de Si primario y el halo de α que le rodea. La zona rayada es la "zona de precipitación cooperativa".
- Fig. 11.- Esquema de los ataques con HgCl_2 y ClH catalizado con HgCl_2 , sobre aleaciones Al-Si sin modificar.
- Fig. 12.- Esquema del ataque químico con soluciones acuosas de NaOH sobre aleaciones Al-Si sin modificar.
- Fig. 13.- Esquema del ataque químico con HgBr_2 , sobre aleaciones Al-Si sin modificar.
- Fig. 14.- Esquema de los ataques químicos con HgBr_2 , HgCl_2 y NaOH sobre aleaciones Al-Si modificadas. También son válidos para el ataque de estructuras de Si muy fino como los obtenidos en el baño de fusión mediante T.S.P.

- Fig. 15.- Registros de los ciclos térmicos a los que se sometió la aleación Al-20% Si, en peso, mediante la técnica T.S.P.
- Fig. 16.- Probeta T.S.P. con baño fundido central. Aleación Al-20% Si. Ataque sol. aq. HgCl_2 0'5 N durante cinco minutos (x 3).
- Fig. 17.- Probeta T.S.P. con baño fundido central. Aleación Al-12% Si. Ataque sol. aq. NaOH 30%, cinco minutos. (x 3).
- Fig. 18.- Estructura típica de la aleación Al-2% Si, obtenida por moldeo en arena. Grandes cristales de α (dendritas) y precipitado fino y alargado de Si eutéctico en los bordes de grano. Ataque sol. aq. NaOH 30% durante cinco minutos.
- Fig. 19.- Detalle a mayores aumentos de la micrografía anterior. Se observa la diferencia de tamaños entre unas partículas de Si y otras. Morfologías, normalmente, alargadas de estos cristales.
- Fig. 20.- Detalle de la micrografía anterior mostrando la morfología cristalina peculiar de Si eutéctico. El ataque ha profundizado en algún punto, revelando la existencia de un cristal de Si en el interior de la matriz.
- Fig. 21.- Estructura típica de la aleación Al-8% Si, moldeada en coquilla. Matriz de fase α con carácter dendrítico y Si eutéctico con morfología cristalina alargadas. Ataque sol. aq. NaOH 30% durante cinco minutos.
- Fig. 22.- Detalle a mayores aumentos de la micrografía anterior mostrando la morfología característica del Si eutéctico, obtenido por moldeo en coquilla. Ataque sol. aq. de NaOH durante cinco minutos.
- Fig. 23.- Detalle a mayores aumentos de la aleación anterior, que muestra las irregularidades en los alargados cristales de Si. Se observa, también, el ataque químico sobre la matriz.
- Fig. 24.- Micrografía óptica (x 200) mostrando la distribución del Si eutéctico en la matriz de α , para la aleación Al-12% Si moldeada en coquilla. Queda reflejada la morfología acicular del Si eutéctico en estos moldes. Ataque sol. aq. de FH 0'5% durante un minuto.

- Fig. 25.- Estructura de la aleación anterior observada mediante el S.E.M.
Se puede ver claramente como algunos cristales emergen y se hunden en la matriz de α , conformando agujas de grandes dimensiones. Ataque solución acuosa NaOH 30% durante cinco minutos.
- Fig. 26.- Detalle de la micrografía anterior que muestra una gran acícula de Si eutéctico que emerge a intervalos, de la matriz de fase α .
- Fig. 27.- Micrografía óptica (x 200) mostrando la estructura típica de la aleación eutéctica, cuando el gradiente térmico en la solidificación -coquilla de pequeña sección- es más severo que en la Fig. 24. La matriz de α posee cierto carácter dendrítico. Ataque sol. aq. de FH 0'5% durante un minuto.
- Fig. 28.- Estructura típica de la aleación Al-12% Si moldeada en coquilla y modificada con Na. Dendritas de fase α primaria y eutéctico no convencional de cristales muy finos de Si en los espacios interdendríticos. Colonia del eutéctico ternario Al-AlFeSi-Si con caracteres chinos. Micrografía óptica (x 200). Ataque sol. aq. de FH 0'5% durante un minuto.
- Fig. 29.- Micrografía óptica (x 200) de la aleación Al-12% Si moldeada en coquilla y sobre modificada. El exceso de Na ha destruido parcialmente la estructura de la Fig. 28. Ataque sol. aq. FH 0'5% durante un minuto.
- Fig. 30.- Morfología típica, en caracteres chinos, de la fase AlFeSi -del eutéctico ternario Al-AlFeSi-Si-, presente en la aleación Al-12% Si moldeada en coquilla. Micrografía óptica (x 700). Ataque sol. aq. FH 0'5% durante un minuto.
- Fig. 31.- Estructura de la aleación Al-20% Si, en la piel del lingote (Fig. 8b), mostrando poliedros de Si primario, Si eutéctico acicular y numerosas colonias del eutéctico ternario Al-AlFeSi-Si (x 200). Ataque sol. aq. sat. HgCl₂ durante cinco minutos.
- Fig. 32.- Detalle de la micrografía anterior mostrando un grupo de colonias del eutéctico ternario (x 500).

- Fig. 33.- Detalle de la micrografía anterior mostrando la morfología de la fase AlFeSi del eutéctico ternario. Esta morfología, con caracteres chinos, presenta un relieve que no se observa en las Figs. 28 y 30 (x 1800).
- Fig. 34.- Micrografía óptica (luz visible x 100) con Si eutéctico nucleado y crecido sobre cristales de Si primario en formación. Material base Al-20% Si. Ataque sol. aq. HF 0'5% durante un minuto.
- Fig. 35.- Nucleación y crecimiento de Si eutéctico sobre cristales de Si primario en baño fundido. Imagen al S.E.M. de lo representado en figura anterior. Material base Al-20% Si. Ataque sol.aq. HgCl₂, cinco minutos.
- Fig. 36.- Detalle de la figura anterior, mostrando en detalle la morfología del Si eutéctico en forma de arafia.
- Fig. 37.- Morfología típica de la estructura original del lingote de Al-20% Si (Figs. 3, 8a y 8b). Poliedros de Si primario y Si eutéctico de morfologías y distribución muy irregulares, en una matriz de fase α . Micrografía óptica (x 100). Ataque sol. aq. HF 0'5%, un minuto.
- Fig. 38.- Micrografía óptica (x 100) mostrando un poliedro de Si primario, lleno de lagunas ocluidas, debido a su incompleta formación. Aleación Al-20% Si. Ataque sol. aq. HF 0'5%, un minuto.
- Fig. 39.- Cristales de Si primario que se corresponden a lo descrito en la Figura anterior, pertenecientes a la piel del lingote (Fig. 8b). Aleación Al-20% de Si. Ataque sol. aq. sat. HgCl₂, cinco minutos.
- Fig. 40.- Cristal de Si primario mostrando lo incompleto de su estructura interior. Pertenece a la piel del lingote (Fig. 8b). Aleación Al-20% Si. Ataque sol. aq. sat. HgCl₂, cinco minutos.
- Fig. 41.- Detalle a mayores aumentos de la micrografía anterior, mostrando la estructura del poliedro a base de ciertos planos.
- Fig. 42.- Este detalle de la micrografía anterior muestra como el interior del poliedro está compuesto de ciertos planos, quedando multitud de hue-

- cos sin rellenar.
- Fig. 43.- Micrografía óptica (x 200) mostrando una gran laguna ocluída en la que se aprecia un crecimiento de Si eutéctico a partir de las paredes del poliedro de Si primario. Aleación Al-20% Si. Ataque sol. aq. HF 0'5%, un minuto.
- Fig. 44.- Detalle de la Fig. 40, mostrando el mismo efecto descrito en la figura anterior.
- Fig. 45.- Detalle de la Fig. 40 que muestra lo incompleto del interior de estos poliedros, así como la nucleación de Si eutéctico a partir del cristal de Si primario en estas hoquedades.
- Fig. 46.- Micrografía óptica (x 200) que pone de manifiesto el crecimiento de Si eutéctico hacia la aleación líquida, a partir del poliedro de Si primario. Esta estructura se localiza en la piel del lingote (Fig. 8b) Ataque sol. aq. HF 0'5%, un minuto.
- Fig. 47.- Lo discutido en la anterior micrografía queda aquí reflejado de una forma contundente mediante el SEM. Aleación Al-20% Si, piel del lingote (Fig. 8b). Ataque sol. aq. sat. HgCl₂, cinco minutos.
- Fig. 48.- Detalle de la micrografía anterior dejando de manifiesto el carácter dendrítico de este Si eutéctico.
- Fig. 49.- Borde baño fundido en probeta TSP de Al-2% Si. Ataque sol. aq. NaOH 30%, durante cinco minutos. Parte superior, material base; parte inferior, baño fundido.
- Fig. 50.- Microestructura en baño fundido Al-2% Si. Granos (brazos dendritas) de fase α ; eutéctico interdendrítico. Ataque sol. aq. NaOH 30%, cinco minutos.
- Fig. 51.- Detalle de la figura anterior. Eutéctico interdendrítico y partículas residuales de Si original del material base.
- Fig. 52.- Detalle a mayores aumentos de la figura anterior mostrando el crecimiento de Si eutéctico a partir del Si residual.

- Fig. 53.- Micrografía óptica (x 200), mostrando la estructura del borde del baño de fusión en una aleación Al-2% de Si, ensayada mediante TSP. La piel de óxido de aluminio -aún no quitada por pulido- señala, exactamente, el avance del frente líquido. Sin ataque.
- Fig. 54.- La estructura discutida en la anterior micrografía, después de un suave pulido y ataque con sol. aq. HF 0'5%, durante un minuto. Aparece un fino precipitado de Si eutéctico correspondiente al redissuelto durante el ensayo. (x 700 aumentos).
- Fig. 55.- Las estructuras observadas en las dos micrografías ópticas anteriores, observadas mediante el S.E.M. Ataque sol, aq. HF 0'5%, durante un minuto. (x 950 aumentos).
- Fig. 56.- Detalle de la micrografía anterior (x 5000 aumentos), en el que se puede ver el crecimiento dendrítico de Si eutéctico, a partir del Si residual disuelto parcialmente durante el ensayo con la T.S.P. Ataque sol. aq. HF 0'5%, durante un minuto.
- Fig. 57.- Micrografía óptica (x 100 aumentos) mostrando la estructura dendrítica típica del interior del baño fundido en una probeta T.S.P. de Al-12% Si (Fig. 17). Ataque sol. aq. HF 0'5%, durante un minuto.
- Fig. 58.- La estructura discutida en la micrografía anterior, observada mediante SEM. Dendritas de fase α y eutéctico interdendrítico en baño fundido. Material base Al-12% Si. Ataque sol. aq. NaOH 30%, cinco minutos.
- Fig. 59.- Detalle de la figura anterior, en el que se observa la irregularidad en la morfología del precipitado de Si interdendrítico.
- Fig. 60.- Contacto material base-baño fundido en aleación Al-12% Si. Partículas de Si eutéctico del material base en proceso de disolución en baño fundido, rodeadas de eutéctico muy fino. Ataque sol. aq. de NaOH 30%, cinco minutos.
- Fig. 61.- Detalle de la micrografía anterior. Resolución del eutéctico fino, precipitado en la solidificación del baño a partir del Si redissuelto

durante la fusión.

- Fig. 62.- Detalle de la micrografía anterior. Morfología irregular de estas partículas de Si eutéctico fino.
- Fig. 63.- Contacto material base-baño fundido en aleación Al-12% Si. Corte transversal pulido convencionalmente. Ataque HF 0'5%, durante un minuto. Algunos cristales de Si primario así como lagunas de fase original rebasados por el frente fundido (x 100).
- Fig. 64.- Detalle de la figura anterior. Partícula de Si primario redondeada por disolución parcial durante el ensayo. En la solidificación del baño se rodea de un halo de fase α . Laguna de fase α del material original sobrepasada por el frente líquido. Nucleación de dendritas de α a partir de α original. (x 400).
- Fig. 65.- Frente material base - baño fundido en aleación Al-12% Si. Se observan cristales de Si eutéctico del material original en disolución en el baño fundido, desapareciendo progresivamente hacia el interior del baño (x 100). Ataque sol. aq. HF 0'5% Si, durante un minuto.
- Fig. 66.- Algunas agujas de Si eutéctico algo alejadas del borde permanecen sin disolverse totalmente. Es la misma zona de la Figura anterior; pero utilizando el SEM. Aleación Al-12% Si. Ataque sol. aq. NaOH 30% durante cinco minutos.
- Fig. 67.- En la misma zona de la figura anterior, una partícula de Si primario aparece en la solidificación rodeada de halo, que es atacado selectivamente por la sol. aq. de NaOH 30%, durante cinco minutos.
- Fig. 68.- Dendritas de α en el centro del baño fundido en relieve, debido al ataque con sol. aq. NaOH 30%, cinco minutos. Eutéctico interdendritico muy fino.
- Fig. 69.- Detalle de la micrografía anterior.
- Fig. 70.- Dendritas de α en la misma zona de la Fig. 68. La fase α queda elevada frente a la depresión ocupada por el eutéctico interdendritico. Ataque sol. aq. NaOH 30%, cinco minutos.

- Fig. 71.- Detalle de la micrografía anterior. El eutéctico interdendrítico posee un cierto carácter dendrítico.
- Fig. 72.- Probeta T.S.P. con baño fundido central. Aleación Al-20% Si. Ataque sol. aq. HgCl_2 0'5 N, durante cinco minutos.
- Fig. 73.- Detalle de la micrografía anterior. Cristal primario de Si bañado por la aleación fundida, mostrando disolución parcial.
- Fig. 74.- Detalle de la Fig. 72, Cristales primarios de Si, formados en la solidificación del baño fundido. Halo de dendritas de α , que por el ataque selectivo del reactivo, han quedado en relieve.
- Fig. 75.- Micrografía óptica (x 100 aumentos) de la misma zona de la Fig, 73. Cristal de Si primario redondeado en sus bordes por la incipiente disolución. Ataque sol. aq. HF 0'5%, durante un minuto.
- Fig. 76.- Cristal primario de Si en una primera etapa de disolución en el baño fundido. Aleación Al-20% Si (Fig. 72). Atque sol. aq. sat. HgCl_2 , durante cinco minutos.
- Fig. 77.- Detalle de la micrografía anterior. Se observa una disgregación muy fuerte en esta zona del cristal.
- Fig. 78.- Cristal de Si primario en avanzado estado de disolución en el baño fundido. Zona en que se encuentra baño fundido de la probeta de la Fig. 72. Ataque sol. aq. sat. HgCl_2 , durante cinco minutos.
- Fig. 79.- Detalle de la Figura anterior, en el que se observa la fuerte erosión sufrida.
- Fig. 80.- Micrografía óptica (x 200 aumentos) de los cristales de Si primario discutidos en la Fig, 74. Halo de fase α , muy visible en blanco. Ataque sol. aq. HF 0'5%, un minuto.
- Fig. 81.- Colonia de cristales de Si primario de la misma procedencia discutida en la figura anterior.
- Fig. 82.- Cristal de Si primario, formado al solidificar el baño de la probeta de la Fig. 72. Posible nucleación y crecimiento a partir de residuos no disueltos de cristales primarios de Si del material original. Ataque



que HgCl_2 sol. aq. Sat., durante cinco minutos.

- Fig. 83.- Macrografía de baños fundidos sucesivos. Estrecha zona afectada por el calor en el primer baño por efecto del segundo. Material base Al-12% Si (x 6). Ataque sol. aq. HF 0'5%, un minuto.
- Fig. 84.- Macrografía de la probeta de la figura anterior en una sección transversal (x 6).
- Fig. 85.- Zona afectada en material del primer baño fundido (Fig. 83 y 84) por efecto del calor del segundo baño. Pequeños cristales poliédricos de Si crecidos por disolución de pequeñas partículas de Si eutéctico a temperaturas próximas a la de fusión. Reacción en estado sólido. (x 1250). Ataque sol. aq. HF 0'5%.
- Fig. 86.- Detalle de la micrografía anterior (x 2500).
- Fig. 87.- Estructura del primer baño fundido de la probeta de las Figs. 83 y 84. Ataque sol. aq. NaOH 30%, durante cinco minutos.
- Fig. 88.- Detalle a mayores aumentos de la figura anterior. Pequeño residuo de Si primario sin disolver del material original.
- Fig. 89.- Detalle de la estructura de la Fig. 87, en la que se observa el carácter dendrítico del Si eutéctico aparecido en la solidificación del baño.
- Fig. 90.- Subdivisión de las dendritas de Si eutéctico en las proximidades de la ZAC.
- Fig. 91.- Detalle a mayores aumentos de la figura anterior, en que se aprecia la evolución previa a la ZAC del Si eutéctico.
- Fig. 92.- ZAC de la probeta de las Figs. 83 y 84. Precipitado de la zona discutida en la Fig. 85 pero con un ataque de sol. aq. de NaOH 30%, durante cinco minutos.
- Fig. 93.- Detalle de la figura anterior mostrando la morfología cristalina de las partículas de Si crecidas en la ZAC a espensas de la disolución de otras.

- Fig. 94.- Otro detalle de la Fig. 92, en que se observa la asociación de pequeños cristales, que forman la partícula. Si eutéctico dendrítico unido aún a estas partículas.
- Fig. 95.- En este detalle de la Fig. 92, se observa como la partícula de Si crecida sigue unida a Si eutéctico dendrítico del primer baño.
- Fig. 96.- En esta figura se observa la banda de la ZAC correspondiente a las Figs. 85 y 86; pero con un ataque de sol. aq. NaOH 30%, durante cinco minutos.
- Fig. 97.- Cristal de Si semejante a los discutidos en las Figs. 92, 93 y 94; aunque se encuentre a cierta distancia de la ZAC.
- Fig. 98.- Esferoidización del Si eutéctico de la Fig. 18 (del material base), por calentamiento prolongado a temperaturas próximas a la eutéctica. Ataque sol. aq. NaOH 30%, durante cinco minutos.
- Fig. 99.- Detalle a mayores aumentos de la figura anterior mostrando la morfología de estas partículas.
- Fig.100.- En este detalle a mayores aumentos de una de las partículas de la Fig. 98, se observa el carácter cristalino de estas partículas, que presentan algunos planos muy visibles.
- Fig.101.- Esferoidización del Si eutéctico de las Figs. 50 y 51, del baño fundido. Ahora el nuevo precipitado se sitúa homogéneamente, sin respetar la localización primitiva en el borde de grano. Ataque sol. aq. NaOH 30%, durante cinco minutos.
- Fig.102.- Detalle a mayores aumentos en la que se observa que la esferoidización es menor que la de la Fig. 99.
- Fig.103.- En el detalle de esta partícula, a pesar de su morfología irregular, se observan planos cristalinos.
- Fig.104.- Micrografía óptica (x 200) en la que se observa la esferoidización del precipitado de Si eutéctico aparecido en la solidificación del baño. La estructura original Fig. 65. Ataque sol. aq. HF 0'5%, un minuto.

- Fig. 105.- En este detalle de la estructura discutida en la figura anterior se observa el borrado de dendritas de α y halos de esta misma fase α (x 200).
- Fig. 106.- Estructura correspondiente a la misma probeta de las Figs. 104 y 105. Dendrita de α del material base apenas bañada por la aleación líquida que después del calentamiento prolongado aparece punteada de pequeños cristales de Si. Ataque sol. aq. HF 0'5%, durante un minuto.
- Fig. 107.- Detalle a mayores aumentos de la micrografía anterior. Se observan los pequeños cristales de Si, nucleados en el interior de la dendrita de α .
- Fig. 108.- Micrografía mediante SEM de estructuras semejantes a las observadas en la Fig. 105. Ausencia de halo de α . Aleación Al-12% Si. Ataque sol. aq. NaOH 30%, durante cinco minutos.
- Fig. 109.- Detalle a mayores aumentos de la figura anterior.
- Fig. 110.- Detalle de la Fig. 108 mostrando la morfología de las partículas obtenidas por el calentamiento prolongado.
- Fig. 111.- Detalle de la Fig. 110, Morfologías muy esferoidizadas.
- Fig. 112.- Detalle de la Fig. 110. Aunque muy esferoidizadas se observan planos cristalinos.
- Fig. 113.- ZAC en una probeta de Al-20% Si. Cristales idiomorficos de Si. Algunos detritus de Si primario del material base. Ataque sol. aq. HF 0'5 durante un minuto. (x 200).
- Fig. 114.- Micrografía óptica (x 200) de la misma zona de la micrografía anterior.
- Fig. 115.- Estructura resultante del calentamiento prolongado de una probeta T.S.P. de Al-20% Si. Corresponde al baño de fusión. Véase cristales de Si primario en fase de disolución. Se corresponden con la estructura de la Fig. 73. Ataque sol. aq. NaOH 30%, durante cinco minutos.

Fig. 116.- Detalle de la figura anterior.

Fig. 117.- Micrografía de la misma zona descrita en la Fig. 115; pero los cristales de Si primario corresponden a los de la Fig. 74. No se aprecia evolución ninguna en ellos. Ataque sol. aq. NaOH 30%, durante cinco minutos.

Fig. 118.- Detalle a mayores aumentos de la figura anterior mostrando la morfología de las partículas de Si eutéctico esferoidizadas.

Fig. 119.- Detalle de la micrografía anterior mostrando una partícula esferoidizada; que en realidad es un poliedro de muchas caras.

Fig. 120.- Campana para modificación en acero inoxidable (Esquema).

Fig. 121.- Esquema del regulador de temperatura para calentamientos prolongados.

Fig. 122a.- Planos cristalinos favorecidos en la formación de cristales de Si eutéctico.

Fig. 122b.- Construcción bidimensional (hK) mediante la red de Wulff de los cristales de Si eutéctico.

Fig. 123a.- Posiciones atómicas de la celdilla unidad del diamante proyectadas en una cara del cubo.

Fig. 123b.- Distribución atómica compacta en la estructura del diamante, en la proyección de la Fig. 123a.

Fig. 123c.- Celdilla unidad de la red del diamante, vista en perspectiva y con un cierto empaquetamiento.

BIBLIOGRAFIA

- (1) R.S. CHAPPELL, T.A. HUGES AND G. POLLARD. "The Measurement of Silicon Particle Size Distribution in Rolled Aluminium-Silicon Eutectic Using Extraction Technique". Metallurgy, Metallography, June 1970, 3, (2), 235-236.
- (2) M.G. DAY. "Use of Scannings Electron Microscope to Investigate Al-Si and Fe-Graphite Eutectic Systems". J. Metals, Apr. 1969, 21, (4), 31-34.
- (3) MARIA HOLMANOVA. "The Spatial Distribution of Eutectic in Modified and Unmodified Siluminus". Praktische Metallographie, Mar. 1974, 11, (3), 155-159.
- (4) MARIA HOLMANOVA. "The Influence of the Solidification Rate on the Spatial Distribution of the Eutectic Silicon in Technical Siluminus". Praktische Metallographie, Feb. 1975, 12, (2) 59-68.
- (5) MARIA HOLMANOVA and J. KLABAN. "New Aspect of Silumin Crystallization". Skrentz, Aug. 1974, 22, (8), 312-315.
- (6) JURGEN PAUL AND ULRICH MURPLE. "Assessing the Changes in Shape of Structural Components in Deep Etched Specimens", Praktische Metallographic, Sept. 1981, 413-423.
- (7) F.A. CALVO, K.P. BENTLEY and R.G. BAKER. "Studies of the Welding Metallurgy of Steel". B.W.R.A., Abington Hall, (1963).
- (8) F.A. CALVO, A. REVUELTA and L. MOMPEAN. "Welding Metallurgy of Steel" Report to the European Research Office U.S.A. (1962).
- (9) F.A. CALVO. "Metalurgia de la Soldadura de Metales no Ferreos". Fundación Juan March. Madrid, (1964).
- (10) F.A. CALVO, B.G. MELLOR AND A.J. CRIADO. "The Effects of Simulated Welding Conditions on Austenite Decomposition Kinetics". Report to the European Research Office U.S.A. Research and Standardization Group (1981).
- (11) HEIMZ CLEMM. "Perealing of Grain Boundaries in Eutectic Al-Solid Solution, Particular in Alloys Containing Si. Praktische Metallographic, Dec. 1968, 5, (12), 662-668.

- (12) E. BERAHA, B. SHPIGLER. "Color Metallography". 1977, pp 160.
- (13) H.ZOOG, S. WEBER AND H. VALIMONT. "Optical Contrast Enhancement for Aluminium Alloys by Vacuum Deposited Zn-Te Interference Layers". Praktische Metallographie, Nov. 1.977, 14, (11), 553-570.
- (14) M. RICHARDS. "Micrographic Reagent Colouring in Aluminium-Silicon Alloys". Fonderie, Augt-Sept. 1973, 28, (326), 289-290.
- (15) I. RAHN. "Study of the Microstructure of Aluminium Alloys by Thermal Etching". Studii di Cercetari de Metalurgie. 1.971-72, 1, 197-204.
- (16) Task Group on Macro Etching, A.S.T.M. " Standard Method for Macro-Etching Metals and Alloys II. Specific Preparations Procedures and Recommended Solutions". Praktische Metallographie, May. 1.970, 7, (5), 268-280.
- (17) E.P. SHORT and P.G. SHEASBY. "Reaction of Second Phase constituents in Aluminium During Etching in Na Based Solutions". Trans. Inst. Metals. Finishing, 1.969, 47, (2), 27-30.
- (18) D.J. FISHER AND W. KURTZ. " Grow of Eutectic and Near Eutectic Aluminium-Silicon Alloys". Aluminium, June, 1.976, 52,(6), 363-367.
- (19) M. F. X. GIGLIOTTI Jr, G.A. COLLIGAN AND GRAHAM L.F. POWELL. " Halo Formation in Eutectic Alloys Systems". Metallurgical Transactions. April, 1.970 891-897.
- (20) M. F. X. GIGLIOTTI Jr, G.A. COLLIGAN AND G. L.F. POWELL. " Halo Formation in Eutectic Alloys Systems-Discussion Section". Metallurgical Transactions. July, 1.970, 2046-47.
- (21) R. H. TODD. "Metallographic Study of the Annealing Behaviour of Aluminium-Silicon Eutectic Alloys". U.S. Atomic Energy Commission Rep. 1.961, (H. W. 69401, 55 pp).
- (22) M. ABALLE AND F. N. RHINES. " Estudio de la esferoidización del Silicio en Aleaciones Aluminio-Silicio mediante métodos de Microscopía Cuantitativa". V Asamblea General del CENIM, Madrid, 6-9, Octubre. 1.981.
- (23) K. LÖHBERG UND D. R. PATTANAYAK. " Kristallisationsformen des Eutektischen Siliziums in Aluminium-Silizium-Legierungen". Aluminium, 52, Jahrg. 1.976

6. 368-370.
- (24) M. TAGAMI AND J. SEVITA. "Spheroidizing of Primary Silicon Crystals in a Hipereutectic Al-20%Si Alloy by Addition of Metallic Sodium". J. Japan Inst. High Metals. Jan. 1.973, 23, (1), 1-7.
- (25) B. LUX AND W. HILLER. "The Structure of Very Rapidly Solidified Specimens of Al-Si and Al-Mn Alloys". Pracktische Metallographie, Apr. 1.971, (8), 218-225.
- (26) M. SINGH AND R. KUMAR. "Structure of Liquid Aluminium-Silicon Alloys". Journal Met. Sci., Mar. 1.973, 8, (3), 317-323.
- (27) M. J. HUNTER AND G. A. CHADWICK. "A Comparision of the Solidification Behaviour of Metal-Graphite and Al-Si Alloys". Brit. Foundryman, Apr. 1.973, 66, (4), 112-117.
- (28) A. FRANEK, M. KARFUS, J. PAZDEVNIK AND A. FRANEK Jr. "Conditions for Directional Solidifications in Aluminium Alloys²". Aluminium, Nov. 1.975, 51, (11), 703-706.
- (29) H. A. H. STEEN AND A. HELLAWEEL. "Structure and propreties of Aluminium-Silicon Eutectic Alloys". Acta. Met, Mar. 1.972, 20, (3), 363-370.
- (30) P. A. PAKHUTIK AND M. Z. LUBENSKY. "Effect of Crystallization Conditions on Structure of Al-Si Alloys". Met. Sci. Heat Treat., Sept-Oct. 1.972, 14, (9-10), 815-818.
- (31) J. SEVITA, T. ISHIKAWA AND F. KIMURA. "Variations of Solidified Structure by Changing the Cooling Rates in the Eutectic Composition of Al-Si Alloys". J. Japan. Inst. Light Metals, Jan. 1.970, 20, (1), 1-6.
- (32) H. A. H. STEFN AND A. HELLAWEEL. "The Growth of Eutectic Silicon: Contributions to Undercooling". Acta. Met. Apr. 1.975, 23, (4), 529-535.
- (33) A. GARCIA, R. GOMEZ DOS SANTOS AND MAURICIO PRATES FILHO. "Heat Transfers Conditions of the Metals Mold System Affectinh thr Refinement of the Silu-ming". XXXII Congreso Anual da Asociacion de Metales. Sao Paulo. 1.977, pp 19.
- (34) K. KOBAYASHI, P. HIDEO. "The Role of the Primary Phase on Eutectic Solidi-

- fication of Al-Si Alloys". Trans. Jpn. Inst. Metall. Sept., 1.976, 17,(9), 545-550.
- (35) F. A. CALVO, T. J. FARA AND R. A. FLINN. " Effect of Vibration on Solidification of transparent Liquidus on Al-Si Alloys". Trans. Amer. Found. Soc. 1.970, 78, 324-331.
- (36) R. ELLIOT. " Eutectic Solidification". Inst. Met. Rev., Sept, 1.977, 22, 161-186.
- (37) J. D. HUNT AND K. A. JAKSON. "Binary Eutectic Solidification". Trans. Met. Soc. (AIME), June, 1.966, Vol 236, 843-852.
- (38) S. CHATTERJEE AND A. A. DAS. "Some Observations on the Effect of Pressure on the Solidification of Al-Si Eutectic Alloys". Brit. Found., Apr. 1.973, 66, (4), 120-123.
- (39) M. G. DAY. "Primary Silicon spherulites in Al-Si Alloys". Nature, 28 Sept. 1.968, 219.
- (40) L. VANDENBULCKRE, R. J. HERBIN AND G. VUILLARD. " The Growth of off-Eutectic Al-Si and Lead-Tin from Stirres Melts". J. Cryst. Growth, Nov. 1.976, 36, (1), 53-60.
- (41) S. J. ASTHON, T. MUIR AND W. M. DOYLE. "Hypereutectic Al-Si Alloys". Metall Ind. 1.961, 98, (7), 123-125, (8), 143-146, (9), 171-172.
- (42) K. KOBAYASHI, P. H. SHINGU AND R. OZAKI. " Crystal Growth of the Primary Silicon in an Al-16wt%Si Alloy". J. of Mat. Sci., 10, 1.975, 290-299.
- (43) P. H. SHINGU, R. OZAKI AND K. KOBAYASHI. " Crystallographic Study on the Eutectic Microstructure of Aluminium-Silicon System". Int. Conference. Solidification and Casting, Sheffield, July, 1.977,1,pp 10.
- (44) Z. PONIEWIERSKI AND J. SAWISZ. " Dissolution and Primary Crystallitation of Silicon in Hipereutectic Al-Si Alloys". Mem. Sci. Rev. Metall, Oct, - 1.976, 73, (10), 649-657.
- (45) K. KORBER AND K. LÖHBERG. "Surface and Interfacial Energies of Aluminium-Silicon Melts". Giessereiforschch Engl., 1.971, (23), (4), 157-161.
- (46) S. C. SCHAEFER. " Thermodynamics of the Aluminium-Silicon System". U.S. Dept. of Interior, Bureau of Mines, Wasingtong D.C. 20.240, 1.974, pp 15.

- (47) V. A. IZMAILOV AND A. A. VERIMAN. "The State of Silicon in Liquid Al-Si Alloys". Russ. Metall, 1.971, (6), 153-156.
- (48) M. RICHARD. "Solidification of Silicon-Aluminium Alloys Studied by Thermal Analysis". Founderie, Aug-Sept. 1.977, 32, (370), 279-284.
- (49) PACZ A. "Patente USA № 1.387.900 Feb. 1.920.
- (50) L. L. MARTIN AND S. FERREIRA-RODRIGUEZ. "Modification of Aluminium-Silicon Alloys (of Nearly Eutectic Composition)". Founderie, Nov, 1.977, 32, (372) 353-356.
- (51) V. de L. DAVIES AND J.M. WEST. "Influence of Small Additions of Sodium on the Surface Tension of Aluminium and Al-Si". Y. Inst. Metals 1963, 64, 92, (7), 208-210.
- (52) F. WAMICH AND H. WINTERHAGER. "Solidification of the Al-Si Alloys and the Effect of Addition Elements I". Aluminium, Aug. 1967, 43, (8), 497-501.
- (53) F. WAMICH AND H. WINTERHAGER. "Solidification of the Al-Si Alloys and the Effect of Addition Elements II". Aluminium, Aug. 1967, 43, (8), 497-501.
- (54) F. WAMICH AND H. WINTERHAGER. "The Solidification of Al-Si Alloys and the Effect of the Concentration of Added Elements III". Aluminium, Aug. 1967, 43, (8), 497-501.
- (55) M.G. DAY. "The Modification of Al-Si Eutectic Alloys by Metallic Sodium". J. Inst. Metals, Feb. 1970, 98, (2), 57-59.
- (56) G.L.F. Powell and G.A. Colligan. "Silicon Morphology in Sodium Modified Al-Si Eutectic Alloys". Mater-Res-Bull, June 1970, 5, (6), 431-436.
- (57) H. RIEDELGACH, J.W. STROFFEGEN and V. HIELSCHER. "Modification of Al-Si Alloys: Comparative Investigations on the Use of Satl Mixtures, Sodium and Exothermic Compound Tablets". A.T.F. Colada, May 1972, 5 (5), 226-234.
- (58) V.I. MAZUR, V.S. SAVELER and N. TARAN. "Effect of the Addition of Sodium on the Structure of Silumin". Dokl. Akad Nauk SSSR, 1 Nov. 1975, 225, (1), 130-132.
- (59) K. KOBAYASHI, P. SHINGN AND R. OZAKI. "Over Modification Bound in an Aluminium-Silicon Eutectic Solidified Structure Modified with Sodium". J. Japan Inst. Hight Metals, Marz. 1972, 22, (3), 165-174.

- (60) M.B. GOKHSTEIN AND Z.P. BAEBBA. "The Effects of Sodium and Titanium Additions on the Structure of Silumin". Trudy Vses. Nancho-Issled. Proektu Inst. Alty-min Magan. Elektrodu Pron., 1970, (71), 125-127.
- (61) A.V. RAMA RAO AND P.R. KHANGAONKAR. "The Role of Sodium in the Modification of Al-Si Alloys". Trans-Indian Inst. Metals, Mar. 1969, 22, (1), 61-64.
- (62) K. ALKER and V. HIELSCHER. "Experience with the Modification of Aluminium-Silicon Castings Alloys". Aluminium, 48, (1972), 5, pp 362-367.
- (63) H. FRIEDERIKSON, M. HILLERT and N. LANGE. "The Modification of Al-Si Alloys by Sodium". J. Inst. Metals, Nov-Dec. 1973, 101, 285-299.
- (64) M.G. DAY AND A. HELLAWELL. "The Structure of Modified Al-Si Alloys in Eutectic Composition". J. Inst. Metals, Dec. 1967, 95, (12), 377.
- (65) K. KOBAYASHI, P.H. SHINGN AND R. OZAKI. "Sift of Aluminium Liquidus in Al-Si System Due to the Sodium Addition". Ser. Metall. June, 1976, 10, (6), 525-527.
- (66) F. FOMMEI. "Modification Treatements of Aluminium". March, 1977, 46, (3), 121-135.
- (67) R. KUMAR, C.S. SIVAMAKRISNAN AND R.K. MAHAMTI. "Structure of Liquid Aluminium-Silicon Alloys Modified with Sodium, Phosphorous and Sulphur". Aluminium, June, 1977, 53, (6), 361-365.
- (68) I.C. DEFRANC and O. CURE. "Control of the Degree of Modification of Al-Si 13% Alloys". Fonderie Belg., Sept., 1976, 46, (3), 17-21.
- (69) K. ALKER AND V. HIELSCHER. "Experience with the Permanent Modification of Al-Si Casting Alloys". Aluminium 48, (1972), 5Pp, 362-367.
- (70) G. GUTIERREZ S. AND I. de LUIS-MARTIN. "Permanent Modification on the Eutectic Al-Si Alloys". A.T.F. Colada, Nov., 1973, 6, (11), 425-433.
- (71) P.D. HESS AND E.V. BLACHMUN. "Strontium as a Modifying Agent for Hipoeutectic Aluminium-Silicon Alloys". Transaction of the American Foundryman's Society, Vol. 83, 1975, 87-90.
- (72) D.C. JENKINSON AND L.M. HOGAN. "The Modification of Al-Si Alloys with Strontium". J. Crystal Growth, Mar., 1975, 28, (2), 171-187.
- (73) P.A. PARKHUTIC, L.D. KALASHNIK AND M.Z. LUBEUSKI. "Modification of Hypereutectic Siluminus with Phosphorus and Sodium". Met. Sci. Heat. Treat., July-

- Aug. 1977, 19, (7-8), 713-715.
- (74) A.J. CLEGG AND A.A. DAS. "The influence of Structural Modifiers on the Primary Silicon in a Hipereutectic Al-Si Alloys". Br. Foundryman. Feb. 1977, 70, (2), 56-63.
- (75) T. MIYATE. "The Crystals Shapes of Primary Silicon in Hipereutectic Al-Si Alloys". J. Japan Inst. High Metals, Nov. 1973, 23, (11), 481-486.
- (76) H.M. KWON, C.K. CHANG AND S.Y. KIM. "Effect of Ultrasonic waves on the Refining of Primary Silicon Crystals in Hipereutectic Al-Si Alloys". J. Korean Inst. Metals, June. 1973, 11, (2), 158-164.
- (77) T. MIYATE. "Refinement of Primary Silicon in Hipereutectic Al-Si Alloys by Addition of Phosphorus". J. Japan Inst. High Metals, Dec. 1972, 22, (12), 695-701.
- (78) T. KAWASAKI. "Refining of Primary Silicon by Additions of Phosphorus to Hipereutectic Al-Si Alloys.". J. Japan Foundryman's Soc., June 1969, 41, (6) 434-440.
- (79) A. KUPKOWSKI AND Z. POMIEWIERSKI. "The Role of Phosphorus in Modification of Hipereutectic Siluminium". Arch. Hutn, 1968, 13, (2), 143-152.
- (80) E.O. DI RUSSO. "Refining the Structure of Complex Aluminium Casting Alloys with High Silicon Content". Aluminium, 1969, 35, (3), 113-120.
- (81) O.R. SINGLETON AND G.C. ROBINSON Jr. "Reffining of Crude Al-Si Alloys by Centrifuging". Aluminium, 48, (1972), Pp. 372-376.
- (82) S. ENGLER AND W. PETONG. "Convection in the Solidification of Aluminium-Silicon Alloys". Aluminium, June 1971, 47, (6), 367-374.
- (83) S. ENGLER AND L. HENRICHS. "The Freeing Properties of Al-Si Castings Alloys". Aluminium, June (1973), 49, (6), 426-429.
- (84) U. HIELSCHER. "Castibility of Various Al Foundry Alloys by the Low Pressure Permanent mold Process and Mechanical Properties of the Castings". Aluminium, 49 (1973), 6, Pp. 405-409.
- (85) S. HOLECEK AND P. STALOW. "Structure and Properties of a Directionally Solidified Eutectic Aluminium-Silicon Alloys". Aluminium, Dec. 1976, 52, (12), 741-744.

- (86) K. GOCKMANN AND R. ELLERBROK. "Surface Cavities in Eutectic Aluminium-Silicon Alloy Casting". *Aluminium*, Feb. 1975, 51, (2), 165-167.
- (87) G.R. ARMSTRONG AND H. JONES. "Effect of Decreased Section Thickness on the Formation Structure and Properties of a Chill-Cast Al-Si Alloys. Int. Conf. Solidification and Casting, Sheffield, July 1977, 3, 20pp.
- (88) K. ALKER. "The Influence of Small Additions Specially of Manganese on the Structure and Mechanical Properties of Low-Iron and Al-Si Castings Alloys". *Aluminium*, 49, 1973, (6), 417-421.
- (89) E.V. DEWIRST. "Gravity die Castings of Al-Si Pistons". *Brit. Foundryman*, 1966, 59, (1), 1-11.
- (90) Yu. N. TARAN, V.I. SHULIKOR, G.C. RUMYANTSERA AND I.M. GALUSHKU. *Akad. Nauk Ukr. SSSR, Metallofiz.*, 1978, (71), 76-78.
- (91) G.A. CHADWICK. "Metallography of Phase Transformations". London, Butterworths. 1972.
- (92) D.R. HAMILTON AND R.G. SEIDENSTICKER. "Propagation Mechanism of Germanium Dendrites". *Journal of Applied Physics*. Volumen 31, 7, Julio, 1960.
- (93) R.S. WAGNER. "On the Growth of Germanium Dendrites". *Acta Metallurgica*. Vol. 8, 1960.
- (94) E. BILLIG AND P.J. HOLMES. "Some Observations on Growth and Etching of Crystals with the Diamond or Zincblende Structure". *Acta Cryst.* (1955). 8. 353.
- (95) E. BILLIG AND P.J. HOLMES. "New Observations on the Structure of Germanium Dendrites". *Acta Metallurgica*, Vol. 5, 1957.
- (96) E. BILLIG. "Some Speculations on the Growth Mechanism of Dendrites". *Acta Metallurgica*, Vol. 5, 1957.
- (97) W.C. DASH. "The Growth of Silicon Crystals Free From Dislocations". *Growth and Perfection of Crystals*. Edited by R.H. Doremus. 1958.
- (98) W.A. TILLER. "Principles of Solidification". *The Art and Science of Growing Crystals*. Edited by J.J. Gilman. 1963.
- (99) H.E. BUCKLEY. "Crystals Growth". Edited by J. Wiley. 1951.
- (100) A.I. BENNETT AND R.L. LONGINI. *Phys. Rev.* 116, 53, (1959).

- (101) H. FREDIKSSON, M. HILLERT AND N. LANGE; J. Inst. Met. 101, 285, (1973).
- (102) K.A. JACKSON, J.D. HUNT: Trans. Met. Soc. AIME. 236 (1966) S. 1129.
- (103) W.A. TILLER; "Solidification", A.S.M. (1971), S. 59.
- (104) H.A.H. STEEN, A. HELLAWELL: Acta Met. 20 (1973) S. 267.
- (105) M.H. BURDEN, J.D. HUNT: J. Crystal Growth 22 (1974) S- 109.
- (106) A. HELLAWELL: "The Growth and Structure of Eutectics Silicon with Germanium". Progress in Materials Science. Julio, 1969.
- (107) F.M. FOWKES: IEC, 56 (1964), 40.
- (108) R. FRICKE: Z. Elektrochem., 52 (1948), 72.
- (109) S. INO. J. Phys. Soc. Japan, 27 (1969), 941.
- (110) J.J. GILMAN: J. Appl. Phys., 31 (1960), 2208.
- (111) V.K. KORKER, K. LÖHBERG: Giess. Forsh., 23 (1971), 173.

